

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL-SANEAMENTO
AMBIENTAL

FRANCISCO WAGNER DE SOUSA

ESTIMATIVA DA EXPOSIÇÃO E RISCO DE CÂNCER A
COMPOSTOS CARBONÍLICOS E BTEX EM POSTOS DE GASOLINA
NA CIDADE DE FORTALEZA-CE

FORTALEZA
2011
FRANCISCO WAGNER DE SOUSA

**ESTIMATIVA DA EXPOSIÇÃO E RISCO DE CÂNCER A
COMPOSTOS CARBONÍLICOS E BTEX EM POSTOS DE GASOLINA
NA CIDADE DE FORTALEZA-CE**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

FORTALEZA
2011
FRANCISCO WAGNER DE SOUSA

**ESTIMATIVA DA EXPOSIÇÃO E RISCO DE CÂNCER A
COMPOSTOS CARBONÍLICOS E BTEX EM POSTOS DE GASOLINA**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

Aprovada em 16/09/2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcanti
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Universidade Federal do Piauí - UFPI

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Para chegar, onde quer que seja, não é preciso dominar a força, mas sim, é preciso ter paciência, trabalhar e, antes de tudo, é preciso sonhar.

Dedico este trabalho aos meus pais, José Vieira e Maria Zilda, pelo exemplo de amor e dedicação, e aos meus irmãos Wlândia, Valdenio e Vladenizia, pelo apoio

incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela orientação, incentivo, por todo o conhecimento transmitido e pelo companheirismo surgido ao longo dos anos.

Ao Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante, pela amizade, colaboração e apoio oferecido durante toda a pesquisa.

Ao amigo André Gadelha que sempre esteve me auxiliando ao longo do desenvolvimento da pesquisa e pelos momentos de descontração.

Aos estudantes Jéssica, Mônica, e Jefferson Pereira pela ajuda no desenvolvimento do trabalho e momentos de descontração e companheirismo.

As instituições FUNCAP e Capes pelo apoio financeiro.

Aos gerentes dos postos Helton Filho, Gleidson e Roberto por permitirem a realização da pesquisa.

Aos frentistas Roger, Venâncio, Rafael, Rosa, Filipe, Marcos, Neto, Pedro, Marcos (P2), Ed, Gilson que viabilizaram a execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de análise traços (LAT), André Henrique, Sarah, Carla, Paula, Ari, Vicente, Allen, Juliene, Carlos Brauna e Eliezer pelo apoio e momentos de convivência e descontração.

À Francisco Roberto pela ajuda e companheirismo ao longo de 21 anos de amizade.

Aos amigos João Henrique, Adriano Freitas, Carlos Henrique e Nonato Furtado pela ajuda na defesa e momentos de descontração e companheirismo.

Aos companheiros da turma de Mestrado em saneamento Ambiental 2005, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

À Deus, pela oportunidade de trabalhar e crescer e por me permitir concluir mais uma etapa importante na minha vida.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a

realização deste trabalho.

RESUMO

Os postos revendedores de combustíveis (PRCs) são instalações que exercem a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos derivados do petróleo, gás e álcool combustível. Esta atividade é reconhecida como importante fonte de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs), dentre os quais destacam-se os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e os compostos carbonílicos (CCs) (formaldeído e acetaldeído). Estes compostos facilmente inalados pelos frentistas e usuários durante o processo de abastecimento dos veículos e exaustão dos carros, constituem um perigo para a saúde humana, mesmo em baixas concentrações. Neste trabalho avaliou-se a exposição ocupacional de trabalhadores frentistas a BTEX e CCs, oriundos das atividades de abastecimento e queima de combustíveis em três PRCs durante os períodos seco (setembro-dezembro/2009) e chuvoso (fevereiro-junho/2010) na cidade de Fortaleza. Os resultados obtidos mostraram que uma comparação direta entre os PRCs durante os períodos seco e chuvoso, revelou que o posto 2 apresentou os maiores níveis de concentração de BTEX, seguido pelo posto 3 e posto 1. As concentrações médias mensais de CCs mostraram que o formaldeído, acetaldeído e acroleína foram as principais carbonilas detectadas. Os resultados mostraram uma estreita relação ($R > 0,845$) entre o volume de gasolina vendida e a concentração de BTEX. A razão de concentração formaldeído/acetaldeído mostrou que as emissões veiculares e a queima de combustíveis predominam nos PRCs. A probabilidade de risco de câncer para homens ao longo de 30 e 5 anos de exposição para benzeno e formaldeído ficaram acima do limite estabelecido como seguro pela USEPA. A mesma tendência foi observada para as mulheres frentistas, pois de acordo com as equações de risco, este grupo constitui o mais sensível. Neste contexto, programas de treinamento contínuo e soluções técnicas devem ser implementadas para a redução dos riscos ocupacionais a BTEX e CCs em postos revendedores de combustíveis.

Palavras-chave: Postos revendedores de combustíveis (PRCs), BTEX e CCs, exposição ocupacional, risco de câncer

ABSTRACT

The gas stations (GS) are facilities engaged in the activity of retail sale of liquid fuels derived from petroleum, gas and alcohol. This activity is recognized as an important source of emissions of volatile organic compounds (VOCs), among which are the BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) and carbonyl compounds (CCs) (formaldehyde and acetaldehyde). These compounds easily inhaled by attendants and users during the process of refueling and exhaust of vehicles, are a danger to human health even at low concentrations. In this study we evaluated the occupational exposure of workers to BTEX and CCs attendants, from the activities of refuelling and combustion of gasoline in three GSs during the dry (September to December/2009) and rainy (February to June/2010) in Fortaleza. The results showed that a direct comparison between the GSs during the rainy and dry seasons, revealed that the station 2 had the highest concentrations of BTEX, followed by the station 3 and station 1. The monthly average concentrations of CCs showed that formaldehyde, acetaldehyde and acrolein, were the major carbonyl detected. The results showed a close relationship ($R > 0.845$) between the volume of gasoline sold and the concentration of BTEX. The concentration ratio formaldehyde / acetaldehyde showed that vehicle emissions and the burning of fuels predominate in GSs. The probability of cancer risk for men over 30 and 5 years of exposure to benzene and formaldehyde were above the limit established as safe by the USEPA. The same trend was observed for women attendants, because according to the equations of risk, this group is the most sensitive. In this context, training programs and technical solutions must be implemented to reduce occupational hazards to BTEX and CCs in fuel service stations.

Keywords: Gas stations, BTEX and CCs, occupational exposure, cancer risk

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3.0 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	4
4.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1 Poluição do ar em ambientes ocupacionais	6
4.2 Qualidade do ar em postos revendedores de combustíveis (PRCs)	7
4.3 Postos Revendedores de combustíveis (PRCs)	8
4.3.1 Gasolina	10
4.3.2 Álcool	15
4.3.3 Diesel	17
4.4 Compostos carbonílicos e BTEX	19
4.4.1 Compostos Carbonílicos.....	19
4.4.2 BTEX.....	20
4.5 Legislação Brasileira e Internacional	22
4.6 Toxicidade e riscos de exposição ocupacional	24
4.6.1 Formaldeído.....	24
4.6.2 Acetaldeído	25
4.6.3 Acroleína e Butiraldeído.....	26
4.6.4 Benzaldeído	27
4.6.5 Nonaldeído	28
4.6.6 Benzeno	29
4.6.7 Tolueno.....	31
4.6.8 Etilbenzeno	32
4.6.9 Xilenos.....	34
4.7 Avaliação do risco de exposição à saúde humana	36
4.7.1 Identificação dos Perigos.....	36
4.7.2 Avaliação da exposição	37
4.7.3 Exposição e dose	37
4.7.4 Dose aplicada e dose potencial.....	38
4.7.5 Dose Interna.....	38
4.7.6 Avaliação da dose-resposta	41
4.7.6.1 Efeitos com limiar (<i>threshold</i>).....	41
4.7.6.2 Efeitos sem limiar (<i>non-threshold</i>).....	42
4.7.7 Caracterização do risco.....	42
4.8 Métodos de determinação de CC e BTEX.....	44
4.8.1 Compostos carbonílicos.....	44
4.8.2 BTEX.....	45
5.0 MATERIAIS E MÉTODOS	48

5.1	Reagentes e padrões.....	48
5.2	Descrição da área de estudo.....	50
5.3	Estratégia de amostragem.....	51
5.4	Metodologia de amostragem dos compostos carbonílicos (CCs).....	52
5.4.1	Purificação do Reagente 2,4-DNPH _i	52
5.4.2	Preparo da solução de 2,4 – DNPH _i	52
5.4.3	Preparo das soluções padrões de Hidrazonas (2,4-DNPH _o -CC).....	53
5.4.4	Preparação e impregnação dos cartuchos Sep-Pak C18 para as coletas.....	54
5.4.5	Amostragem do ar.....	56
5.4.6	Eluição dos Cartuchos.....	59
5.4.7	Método Cromatográfico.....	59
5.4.8	Quantificação dos Compostos Carbonílicos (CCs).....	60
5.5	Metodologia de amostragem para BTEX.....	60
5.5.1	Seleção do fluxo de amostragem.....	60
5.5.2	Otimização do tempo de coleta.....	61
5.5.3	Preparo dos padrões de BTEX.....	61
5.5.4	Amostragem de BTEX.....	61
5.5.5	Extração e análise dos tubos de adsorvente.....	63
5.5.6	Método cromatográfico.....	63
5.6	Quantificação do BTEX.....	64
5.7	Qualificação do Equipamento.....	64
5.8	Avaliação dos parâmetros de análise.....	65
5.8.1	Seletividade.....	65
5.8.2	Linearidade.....	66
5.8.3	Precisão.....	66
5.8.4	Limite de Detecção (LD).....	67
5.8.5	Limite de Quantificação (LQ).....	67
6.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
6.1	BTEX.....	68
6.1.1	Calibração do Equipamento.....	68
6.1.2	Análise cromatográfica de BTEX.....	70
6.1.3	Seleção do fluxo de amostragem.....	71
6.1.4	Otimização do tempo de coleta.....	71
6.2	Avaliação dos parâmetros de análise.....	73
6.2.1	Seletividade.....	73
6.2.2	Linearidade.....	75
6.2.3	Precisão do método.....	76
6.2.4	Limite de detecção (LD) e Quantificação (LQ).....	77
6.3	Avaliação da concentração de BTEX nos postos de gasolina.....	77
6.3.1	Período Seco.....	77
6.3.1.1	Níveis de concentração de BTEX.....	77
6.3.1.2	Relação entre a concentração de BTEX e o volume de gasolina comercializado.....	82
6.3.1.3	Influência da temperatura e umidade.....	85
6.3.1.4	Razão de emissões.....	86
6.3.1.5	Estimativa da exposição.....	89
		X

6.3.1.6 Dose Potencial (DP_i)	90
6.3.1.7 Ingestão crônica diária (CDI_d).....	91
6.3.1.8 Quociente de risco (HQ).....	94
6.3.1.9 Avaliação do risco de câncer (RC).....	96
6.3.2 Período chuvoso	100
6.3.2.1 Níveis de concentração de BTEX.....	100
6.3.2.2 Razão de emissões	104
6.3.2.3 Dose Potencial (DP_i)	107
6.3.2.4 Ingestão crônica diária (CDI_d).....	108
6.3.2.5 Quociente de risco (HQ).....	111
6.3.2.6 Avaliação do risco de câncer (RC).....	113
6.4 Variação sazonal de BTEX.....	117
6.5 Fator de emissão de BTEX (E).....	119
6.6 Análise Qualitativa	122
6.7 Comparação entre os diferentes tipos de amostragem de BTEX	124
6.8 Compostos Carbonílicos (CCs)	128
6.8.1 Análise cromatográfica de CCs	128
6.8.2 Avaliação dos parâmetros de análise.....	129
6.8.2.1 Linearidade	129
6.8.2.2 Precisão do método.....	130
6.8.2.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).....	131
6.8.3 Avaliação da concentração de CCs nos postos de gasolina	132
6.8.3.1 Período Seco	132
6.8.3.2 Razão de concentração formaldeído/acetaldéido	133
6.8.4 Estimativa da exposição	137
6.8.4.1 Dose Potencial (DP_i).....	137
6.8.4.2 Quociente de risco (HQ).....	139
6.8.4.3 Avaliação do risco de câncer (RC).....	141
6.8.5 Período Chuvoso	147
6.8.5.1 Níveis de concentração de CCs	147
6.8.5.2 Razão de concentração formaldeído/acetaldéido	148
6.8.6 Estimativa da exposição	151
6.8.6.1 Dose Potencial (DP_i).....	151
6.8.6.2 Quociente de risco (HQ).....	153
6.8.6.3 Avaliação do risco de câncer (RC).....	155
6.9 Variação sazonal de CCs	161
7.0 CONCLUSÕES.....	164
8.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
9.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166
APÊNDICE	184

SUMÁRIO DE TABELA

Tabela 1. Número de postos de revenda de combustíveis segundo a bandeira existente no país durante 2007-2009.	9
Tabela 2. Especificações da gasolina automotiva comercializada no Brasil segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, N° 5/2001).	13
Tabela 3. Principais características do álcool etílico anidro e álcool etílico hidratado comercializados no Brasil.....	16
Tabela 4. Valores de referência de qualidade do ar em ambientes de trabalho definidos por órgãos nacionais e internacionais em mg/m ³ para uma jornada de trabalho de 40-48h/semanais.	24
Tabela 5. Reagentes e padrões utilizados na determinação dos CCs e BTEX.	49
Tabela 6. Características dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo.	51
Tabela 7. Massas pesadas e concentrações das hidrazonas e compostos carbonílicos presentes em 25mL solução estoque de 50µg/mL	54
Tabela 8. Condições cromatográficas para o sistema de gradiente de fase móvel ACN/ H ₂ O para análise dos CCs.....	59
Tabela 9. Parâmetros de qualificação do cromatógrafo CG/MS SHIMADZU QP- 2010 <i>plus</i> utilizados neste estudo.	65
Tabela 10. Parâmetros de qualificação do cromatógrafo CG/MS SHIMADZU QP 2010 <i>plus</i> durante o período deste estudo.	69
Tabela 11. Média das áreas de BTEX obtidas para os diferentes tempos de amostragem de 5 a 9h.	72
Tabela 12. Análise do desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (CV) para um tempo de amostragem de 8h para BTEX.....	73

Tabela 13. Parâmetros das curvas analíticas de BTEX ($y = ax + b$) obtidas por padronização externa (Apêndice 1).	75
Tabela 14. Resultados da análise de variância das curvas analíticas de BTEX obtidas por padronização externa ($gI_1=1$ e $gI_2=5$).....	76
Tabela 15. Média das concentrações(x)($\mu\text{g/mL}$), desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (%CV) do teste de precisão em função da repetitividade.	77
Tabela 16. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método analítico para BTEX.	77
Tabela 17. Concentração média mensal x ($\mu\text{g/m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de BTEX para uma jornada de trabalho de 8h durante os meses de setembro-dezembro/2009 para os Postos P1, P2 e P3.	80
Tabela 18. Parâmetros da regressão linear $y = a + bx$, onde y é a concentração média mensal no ar de BTEX ($\mu\text{g/m}^3$) e x o volume de gasolina vendida por expediente (8h).....	83
Tabela 19. Análise de variância da relação entre a concentração média mensal de BTEX ($\mu\text{g/m}^3$) e o volume de gasolina vendida por expediente (8h) durante os meses de setembro-dezembro de 2009.....	84
Tabela 20. Análise de variância dos valores de padronização da concentração mensal de BTEX no ar dividida pelo volume de gasolina vendida por expediente (8h) durante os meses de setembro-dezembro de 2009.	85
Tabela 21. Razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), para os meses de setembro-dezembro/2009, bem como o coeficiente de correlação (R) entre os compostos.	88
Tabela 22. Descrição das variáveis usadas nos cálculos da exposição ocupacional por tempo de vida (CDI), exposição ocupacional diária (CDI_d), exposição ocupacional anual (CDI_a), quociente de risco (HQ) e o risco de câncer (RC).	89
Tabela 23. Dose de exposição pessoal, expressa como DP_i para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo e órgãos nacionais e	

internacionais em $\mu\text{g}/\text{dia}$	91
Tabela 24. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Homens durante o período seco.	92
Tabela 25. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Mulheres durante o período seco.	93
Tabela 26. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas.....	95
Tabela 27. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em homens frentistas durante o período seco associados a vários órgãos nacionais e internacionais.....	98
Tabela 28. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em mulheres frentistas durante o período seco associados a vários órgãos nacionais e internacionais.	99
Tabela 29. Concentração média mensal $\times (\mu\text{g}/\text{m}^3)$, desvio-padrão (sd), concentração mínima e máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) máx. e min. de BTEX durante os meses de Fevereiro-Abril/2010 para os postos P1, P2 e P3.	102
Tabela 30. Razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), para os meses de fevereiro-abril/2010, bem como o coeficiente de correlação (R) entre os compostos.	106
Tabela 31. Dose de exposição pessoal, expressa como DP_i para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo e órgãos nacionais e internacionais em $\mu\text{g}/\text{dia}$ durante o período chuvoso.	108
Tabela 32. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $\text{mg Kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Homens durante o período chuvoso.	109

Tabela 33. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $mg\ Kg^{-1}d^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Mulheres durante o período chuvoso.	110
Tabela 34. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas durante o período chuvoso.	112
Tabela 35. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em homens frentistas durante o período chuvoso associados a vários órgãos nacionais e internacionais.	115
Tabela 36. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em mulheres frentistas durante o período chuvoso associados a vários órgãos nacionais e internacionais.	116
Tabela 37. Estimativa da emissão de BTEX em $\mu g\ BTEX/dia$ e $\mu g\ BTEX/semana$ em nos postos de gasolina participantes do estudo durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) na cidade de Fortaleza.	121
Tabela 38. Análise qualitativa de compostos orgânicos voláteis presentes no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo pelo modo SCAN.	123
Tabela 39. Sumário de diferentes metodologias de análise de BTEX no ar ambiente de postos de gasolina comparado com o presente trabalho.	125
Tabela 40. Parâmetros das curvas analíticas de CCs ($y = ax + b$) obtidas por padronização externa.	129
Tabela 41. Resultados da análise de variância das curvas analíticas de BTEX obtidas por padronização externa ($gI_1=1$ e $gI_2=6$).	130
Tabela 42. Média das concentrações(x)($\mu g/mL$), desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (%CV) do teste de precisão em função da repetitividade.	131
Tabela 43. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método analítico para CCs.	131
Tabela 44. Concentração média mensal x ($\mu g/m^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}C$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os	

meses de setembro-dezembro/2009 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 8-9h. ...	135
Tabela 45. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de setembro-dezembro/2009 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 9-10h. .	136
Tabela 46. Dose de exposição pessoal, expressa como DPi para os níveis de CCs medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo em $\mu\text{g}/\text{dia}$ durante o período seco.	138
Tabela 47. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas durante o período seco.....	140
Tabela 48. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.	143
Tabela 49. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.	144
Tabela 50. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.	145
Tabela 51. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.	146
Tabela 52. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de fev-abr/2010 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 8-9h.	149
Tabela 53. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de fev-abr/2010 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 9-10h.	150

Tabela 54. Dose de exposição pessoal, expressa como DPi para os níveis de CCs medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo em µg/dia durante o período chuvoso.....	152
Tabela 55. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas durante o período chuvoso.	154
Tabela 56. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.....	157
Tabela 57. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.....	158
Tabela 58. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.....	159
Tabela 59. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.....	160

SUMÁRIO DE FIGURA

Figura 1. Produção nacional de gasolina durante os anos de 2008-2010 em m ³ . Fonte: SINDICOM, 2010	14
Figura 2. Vendas de gasolina tipo C segundo durante os anos de 2008-2010 em m ³ . Fonte: SINDICOM, 2010	14
Figura 3. Vendas de álcool etílico hidratado durante os anos de 2008-2010 em m ³ . Fonte: SINDICOM, 2010.	16
Figura 4. Produção nacional de diesel durante os anos de 2008-2010 em m ³ . Fonte: SINDICOM, 2010.	18
Figura 5. Volume de vendas de óleo diesel durante os anos de 2008-2010 em m ³ . Fonte: SINDICOM, 2010.	18
Figura 6. Fórmula geral de um composto carbonílico.....	19
Figura 7. Estrutura química dos BTEX	21
Figura 8. Estrutura química do formaldeído.....	24
Figura 9. Estrutura química do acetaldeído.	25
Figura 10. Estruturas químicas da acroleína (a) e butiraldeído (b).	26
Figura 11. Estrutura química do benzaldeído.	27
Figura 12. Estrutura química do nonaldeído.	28
Figura 13. Estrutura química do benzeno.	29
Figura 14. Estrutura química do tolueno.	31
Figura 15. Estrutura química do etilbenzeno.....	32
Figura 16. Estrutura química dos isômeros orto, meta e para xilenos.....	34
Figura 17. Relação entre a exposição por inalação e os tipos de dose no organismo. Adaptado: <i>Exposure Factors Handbook</i> , Vol. 1, <i>General Factors</i> , USEPA (1997b).	39
Figura 18. Reação de derivatização entre 2,4-DNPH _i e compostos carbonílicos para a	

formação das carbonil-hidrazonas. Fonte: Pinto, 2002.	45
Figura 19. Extração e purificação da solução 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH _i)	53
Figura 20. Procedimento de lavagem e impregnação dos cartuchos Sep-Pak C18.....	56
Figura 21. Sistema de amostragem ativa dos CCs utilizado nos postos revendedores de combustíveis.	56
Figura 22. Amostragem ativa dos compostos carbonílicos nos postos revendedores de combustíveis.	58
Figura 23. Tubos amostrador ANASORB-CSC (100mg/50mg) utilizado na amostragem de BTEX nos postos de gasolina.	62
Figura 24. Sistema de amostragem utilizado na determinação de BTEX nos postos e gasolina.	63
Figura 25. Cromatograma da solução padrão de BTEX 5µg/mL (a). Cromatograma de uma amostra de BTEX coletada no Posto 1 (b). Íons monitorados: benzeno RT=2,761, m/z 78; tolueno TR=4,357, m/z=92; etilbenzeno TR = 6,613, m/z 106; p,m-xileno TR= 6,831min, m/z 106; o-xileno TR=7,461, m/z106.	71
Figura 26. Cromatograma da solução padrão de BTEX 10µg/mL (a). Cromatograma de uma amostra de BTEX coletada no Posto 2 (b). Comparação dos cromatogramas a e b (c). Íons monitorados: benzeno RT=2,761, m/z 78; tolueno TR=4,357, m/z=92; etilbenzeno TR = 6,613, m/z 106; p,m-xileno TR= 6,831min, m/z 106; o-xileno TR=7,461, m/z106.	74
Figura 27. Comparação entre os postos de gasolina e as concentrações médias mensais de BTEX (µg/m ³) no ar para uma jornada de trabalho de 8h/dia.	81
Figura 28. Dose de exposição pessoal (DPi) em µg/dia para o benzeno para os postos participantes do estudo durante os meses de Set-dez/2009.	90
Figura 29. Comparação entre os postos de gasolina (P1, P2 e P3) e as concentrações mensais de BTEX no ar durante o período chuvoso para uma jornada de trabalho de 8h.	103
Figura 30. Dose de exposição pessoal (DPi) em µg/dia para o benzeno para os postos participantes do estudo durante os meses de Fev-Abr/2010.....	107

Figura 31. Comparação entre as concentrações de BTEX durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) nos postos de gasolina na cidade de Fortaleza.	118
Figura 32. Cromatograma da solução padrão de CCs 2µg/mL (a). Cromatograma de uma amostra de CCs coletada no Posto 1 (b). Tempo de retenção: formaldeído 4,919min; acetaldeído 5,789min; acroleína 8,59min; butiraldeído 9,66min; benzaldeído 10,44min; nonaldeído 13,67min.	128
Figura 33. Comparação entre as concentrações de CCs durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) nos postos de gasolina na cidade de Fortaleza para o horário 8-9h.	162
Figura 34. Comparação entre as concentrações de CCs durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) nos postos de gasolina na cidade de Fortaleza para o horário 9-10h.	163

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

ATL	Média do tempo de vida
A	Coeficiente angular da curva
ACGIH	American Conference Governmental Industrial Hygienists
ANP	Agência Nacional do Transporte
ATSDR	Agency of Toxic Substance and Chemical Safety
ACN	Acetonitrila
BW	Peso corpóreo (Kg)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xilenos
CCs	Compostos carbonílicos
CLAE	Cromatografia de alta Eficiência
COVs	Compostos orgênicos volatéis
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C_j	Concentração de exposição como função do tempo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CDI	ingestão crônica por tempo de vida (mg/Kg/dia)
CDI_d	ingestão crônica diária (mg/Kg/dia)
CDI_a	ingestão crônica anual (mg/Kg/dia),
DPR	Desvio padrão relativo
DIC	Detector por Ionização de Chama
DEP	Department of Environmental Protection
DP_i	Dose potencial ($\mu\text{g}/\text{dia}$)
D	Dosagem não carcinogênica (mg/kg/dia)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft (Fund. Alemã de Pesquisa)
DETRAN-CE	Departamento Estadual de Trânsito do Ceará
2,4-DNPH_i	2,4- dinitrofenilhidrazina
2,4-DNPH_o	2,4- dinitrofenilhidrazona
%E	Erro na variação das vazões
E	Magnitude da Exposição ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ED_{ij}	Duração da exposição (h/dia)
EF	Freqüência de exposição (semanas/ano)

FECOMBUSTIVEIS Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes

HQ	Hazard Quotient
HI	Hazard Index
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IR_i	Taxa de inalação para adultos (m ³ /h)
IARC	International Agency for Research on Câncer
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IRIS	Integrated Risk Information System
INCHEM	Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations
L	Extensão da exposição (anos)
LAT	Laboratório de Análise-Traços
LQ	Limite de quantificação do método
LD	Limite de detecção do método
LT	Limite de Tolerância
LT-MPT	Limite de Tolerância – Média Ponderada pelo Tempo
LEO	Limite de exposição ocupacional
MTE-NR	Ministério do Trabalho e Emprego- Norma Reguladora
MA	Massa da substância na camada de coleta da amostra (µg)
MB	Massa da substância na camada de controle da amostra (µg)
MB_A	Massa da substância na camada de coleta do branco (µg)
MB_B	Massa da substância na camada de controle do branco (µg)
M_{ald}	Massa molar do aldeído (g/mol)
M_{DNPH}	Massa molecular da hidrazona (M _{ald} +180)
MRL	Minimal Risk Level (baixo risco)
NIOSH	National Institute for occupational safety and Helath
NY	Número de dias por ano (365 dias)
NTP	National Toxicology Program
NOAEL	Non Observed Adverse Effect Level

OEHHA	Office of environmental Health Hazard Assessment
OEL	Limits exposure Occupational
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PRCs	Postos revendedores de combustíveis
PAN	Nitratos de Peroxiacetila
PEL	Permissible Exposure Limits
PBN	Nitrato Peroxibenzila
RC	Risco de câncer
RfC	Reference Concentration for Cronic inhalation Exposure
RfD	Reference Dose for Cronic Oral Exposure (mg/kg/dia)
RoC	Report on Carcinogens
REL	Recommended Exposure Limits
SF	Fator de potencial (<i>slope factor</i>) em risco (mg/kg/dia) ⁻¹
s	Desvio padrão da curva
SINDICOM	Sindicato Nacional das empresas Distribuidorass de Combustíveis e de Lubrificantes
t₂ – t₁	Duração da exposição(h)
TLV-STEL	Threshold Limite Value – Short Therm Exposure Level
TLV-TWA	Threshold Limite Value – Time Weighted Average
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	Volume de ar amostrado(m ³)
WK	Quantidade de semanas trabalhadas por ano
WHO	World Health Organization
W_a	Massa de hidrazona medida (mg)

REPERCUSSÃO DO TRABALHO

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Isabelle B. Caracas (IC), Francisco W. de Sousa (PG), Maria Aparecida L. Milhorne (PG), Rivelino M. Cavalcante (PQ), Ronaldo F. do Nascimento (PQ).

Avaliação da qualidade do ar para formaldeído e acetaldeído em ambientes internos hospitalares. 32ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza – CE, 30/05 a 02/06/2009.

Francisco Wagner de Sousa (PG); Vicente O. Sousa Neto (PG); Ronaldo F. Nascimento (PQ). **Monitoramento dos níveis de BTEX em postos de combustíveis na cidade de Fortaleza-Ce.** 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de maio de 2010.

Silva, P. M. O. (PG); Caracas, I. B. (IC); Sousa, F. W. de (PG); Nascimento, R. F. do (PQ) - UFC. **Determinação de BTX no ar de ambientes internos Acadêmicos.** 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de maio de 2010.

ARTIGOS ACEITOS

Sousa, F.W.; Caracas, I. B.; Nascimento, R. F.; Cavalcante, R. M. **Exposure and cancer risk assessment for formaldehyde and acetaldehyde in the hospitals, Fortaleza-Brazil.** Building and Environment, vol. 46, 11, 2115-2120, 2011.
[doi:10.1016/j.buildenv.2011.04.006](https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.04.006)

1.0 INTRODUÇÃO

Os postos revendedores de combustíveis (PRCs) são instalações que exercem a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos derivados do petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos (CONAMA, 2000). Estes em sua rotina laboral empregam diversos trabalhadores, frentistas, que estão diariamente expostos a diversos combustíveis potencialmente perigosos e de fácil volatilização, sem nenhum tipo de equipamento individual de proteção (luvas, máscaras, óculos, filtro contra gases) em sua atividade diária de abastecimento.

Segundo a literatura científica, as atividades de revenda e abastecimento de veículos são importantes fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs), o qual constitui um risco potencial para frentistas e usuários (Cruz-Nunes *et al.*, 2003).

Dentre os vários tipos de compostos orgânicos voláteis, os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e os compostos carbonílicos (CCs) (formaldeído, acetaldeído, acroleína, etc) são os mais intensivamente investigados, devido sua presença na composição da gasolina, diesel e fumaça de escape dos veículos (Lee, *et al.*, 2002; Jô e Song, 2001; Oliveira, *et al.*, 2007).

Estes compostos, facilmente inalados pelos frentistas e usuários durante o processo de abastecimento dos veículos e exaustão dos carros, são reconhecidos como poderosos depressores da saúde humana, mesmo em baixas concentrações (Buczynska *et al.*, 2009). Especialmente, benzeno e formaldeído, classificados como cancerígenos em humanos (IARC, 1982; ACGIH, 2003; NIOSH, 2005). Efeitos agudos também são relatados pela literatura devido à longa ou baixa exposição, tais como: irritação nos olhos e garganta, dor de cabeça, náuseas, vômitos, tontura, perda de memória, entre outros, provocados por diferentes níveis de tolueno, etilbenzeno, xilenos, acetaldeído e acroleína (IPCS/INCHEM, 1997; IARC, 2004; USEPA, 2005).

Diante desta situação, órgãos governamentais nacionais e internacionais têm estabelecido níveis ocupacionais máximos de exposição para uma jornada de 8h

de trabalho para estes compostos. De acordo com a NR-15 e NIOSH os limites de exposição permissível (TLV) para o benzeno são de $3,19 \text{ mg.m}^{-3}$ e $0,325 \text{ mg.m}^{-3}$, enquanto que para o formaldeído de $2,3 \text{ mg.m}^{-3}$ e $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$, respectivamente (MTE-NR-15,1978; NIOSH, 2003).

No entanto, existem poucos trabalhos de exposição ocupacional e avaliação de risco em postos revendedores de combustíveis a frentistas, em especial na região Nordeste, onde a avaliação dos riscos ocupacionais aos trabalhadores e usuários em postos de gasolina são completamente desconhecidos.

Neste contexto, uma exata estimativa da concentração e dos riscos de exposição ocupacional destes compostos no ar em postos de combustíveis é muito importante e necessária para o desenvolvimento de mecanismos de prevenção da exposição e, sobretudo, da saúde dos trabalhadores destes estabelecimentos.

Assim, em resposta a estas questões, este estudo foi desenvolvido para estimar os níveis de exposição de compostos carbonílicos (CCs) e BTEX no ar de postos de combustíveis durante o período chuvoso e seco, e os possíveis riscos ocupacionais gerados por estes compostos nestes estabelecimentos.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi determinar os níveis de compostos carbonílicos (CCs) e BTEX no ar de postos de combustíveis de Fortaleza-Ce durante o período chuvoso e seco, e os possíveis riscos ocupacionais gerados por estes compostos nestes estabelecimentos.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar a influência do período seco e chuvoso nas concentrações de compostos carbonílicos (CCs) e BTEX;
- Otimizar e avaliar os parâmetros de análise e coleta para BTEX e CCs;
- Investigar qualitativamente a presença de outros compostos orgânicos voláteis presentes no ar dos postos de gasolina;
- Comparar os resultados encontrados com os limites de tolerância propostos pela legislação nacional e internacional em vigor;
- Investigar a relação entre o volume de gasolina vendida e os níveis de concentração de BTEX nos postos de gasolina;
- Determinar os parâmetros de exposição ocupacional aos compostos carbonílicos (CCs) e BTEX;
- Contribuir com dados baseados na realidade dos postos estudados para a formação de um banco de dados que auxiliem a tomada de decisão com relação aos riscos ocupacionais;

3.0 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A qualidade de vida das pessoas é bastante influenciada pela qualidade do ar que respiramos na maior parte do tempo, e nos ambientes de trabalho, está diretamente relacionada à perda de produtividade e abstenção (Jones, 1999).

O abastecimento de veículos e os gases de exaustão gerados pelos automóveis em postos de gasolina são sabidamente reconhecidos como fontes de emissão de vários compostos orgânicos, dentre os quais, destacam-se os compostos carbonílicos (CCs) e os BTEX, reconhecidos como poderosos depressores da saúde humana (IARC, 1982; Cruz-Nunes *et al.*, 2003; Buczynska *et al.*, 2009). Nesta atividade de revenda e abastecimento de combustíveis, o risco ocupacional é eminente para usuários e em especial para o trabalhador (frentista) que passa em média 8 horas expostos a estes vapores.

A literatura relata diversos trabalhos que avaliaram a exposição e os riscos ocupacionais em postos de combustíveis (Periago *et al.*, 1997; Brugnone *et al.*, 1997; Jo e Song, 2001; Oliveira *et al.*, 2007. Entretanto, estes estudos tem se concentrado nas regiões Sudeste, Sul e no Nordeste apenas no estado da Bahia. Embora, muitos destes trabalhos foquem as questões relativas a organização do trabalho, aos riscos de acidentes, as concentrações de CO₂, CO, NO_x, SO_x, MPS, genotóxicos, as relações trabalhistas e a fatores ergonômicos, poucos tem realmente avaliado os níveis de exposição e os riscos ocupacionais gerados pelos vapores de combustíveis nestes estabelecimentos (Silva, 2004; Netto, 2005; Freitas e Suett, 2006; Martins, 2007; Lima *et al.*, 2008; Barros, *et al.*, 2008; Lima *et al.*, 2009).

Apesar do número crescente de postos de combustíveis a cada ano, não foi encontrado nenhum estudo que avaliasse os níveis de exposição e os riscos ocupacionais em postos de combustíveis no estado do Ceará, e principalmente na capital Fortaleza sendo, portanto, completamente desconhecido os níveis de exposição e os riscos ocupacionais aos trabalhadores e usuários em postos de gasolina na capital.

Essa ausência de informação desponta como um problema seríssimo que dificulta a ação dos órgãos de fiscalização e vigilância à saúde dos trabalhadores

no tocante ao estabelecimento de mecanismos de prevenção da exposição e de controle ambiental, revelando assim, a extrema importância do trabalho para criação de um banco de dados que auxilie a tomada de decisão e o apelo social e sanitário a relevância do tema para nossa capital.

4.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Poluição do ar em ambientes ocupacionais

A poluição do ar e seu controle têm sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas e atualmente caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente, e em particular, da saúde humana (Sousa *et al.*, 2011). Entretanto, a poluição do ar não está limitada apenas aos ambientes externos e internos. Ela pode ocorrer de forma bastante significativa em ambientes ocupacionais (Godish, 1991).

Um ambiente ocupacional é todo local que proporciona a realização de um trabalho. Trabalho, por sua vez, é o esforço humano dotado de um propósito que envolve a transformação da natureza através do dispêndio de capacidades físicas e mentais (Kumar, 1984).

A poluição ocupacional do ar ambiente é por sua vez, a deterioração das condições atmosféricas ambientais de trabalho, que pode prejudicar à saúde do trabalhador e usuários.

A poluição do ar em ambientes ocupacionais depende, antes de tudo, dos referenciais para definir os agentes poluidores e seus efeitos sobre homens, animais e vegetais, assim como dos critérios para medir a frequência de ocorrência dos poluentes e seus efeitos, bem como das atividades desempenhadas, das fontes de emissão específicas, dos tipos de poluentes prevalentes naquele ambiente e da magnitude de suas concentrações.

A avaliação da exposição humana a contaminantes presentes no ar ambiente de trabalho é estimada por meio de medidas periódicas das concentrações dos contaminantes em amostras colhidas no ambiente, combinadas com as medidas de determinada substância química ou de seu metabólito na população exposta. Esta avaliação baseia-se na determinação da concentração do agente tóxico no ar ambiente, utilizando como critério de aceitabilidade os valores máximos admissíveis. Para o ambiente ocupacional, esses valores recebem diferentes denominações como Limites de Exposição Ocupacional (LEO), Limites de Tolerância (LT), *Threshold Limit Values* (TLVs) ou *Occupational Exposure Limits*

(OEL), e referem-se às concentrações das substâncias químicas dispersas no ar e representam condições às quais acredita-se que a maioria dos trabalhadores possa estar exposta, repetidamente, dia após dia, durante toda a vida do trabalhador, sem sofrer efeitos adversos à saúde (ACGIH, 2003; NIOSH, 1992). No Brasil, o valor máximo admissível, usualmente denominado de Limite de Tolerância (LT), é definido, na regulamentação nacional, como a concentração ou intensidade máxima ou mínima no ambiente de trabalho, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral (MTE-NR-15, 1978).

A ocorrência de contaminantes no ar ambiente de trabalho causa particular preocupação devido à natureza contínua da exposição, e do tamanho da população sob risco. Estudos epidemiológicos têm sugerido que indivíduos que trabalham em ambientes insalubres experimentam mais sintomas de doenças respiratórias crônicas, diminuição da função pulmonar, e maior propensão à asma (Pires e Carvalho, 1999; Guo, *et al.*, 2003; 2004).

4.2 Qualidade do ar em postos revendedores de combustíveis (PRCs)

Os produtos derivados do petróleo, como a gasolina e o óleo diesel, representam uma importante fonte de contaminação do ar nos grandes centros urbanos (Oliveira, 1992; Abrantes *et al.*, 2005). Em todo mundo, em particular nas grandes metrópoles, tem crescido a preocupação com a qualidade do ar nas atividades de revenda e abastecimento de combustíveis líquidos, uma vez que tais atividades apresentam um alto risco ocupacional para trabalhadores e usuários destes locais (Barros *et al.*, 2008; Neé Som *et al.*, 2008).

Os postos de revenda de combustíveis são estabelecimentos que possuem atividades bastante diversificadas que envolvem não só o abastecimento, mas também a troca de óleo, lavagem de veículo, calibração de pneus, entre outras (CONAMA, 2000). Tais atividades, aliada a elevada taxa de evaporação dos combustíveis comercializados, as perdas evaporativas e as emissões de queima dos veículos são as principais fontes de depreciação da qualidade do ar nos postos de revenda de combustíveis (Buczynska *et al.*, 2009).

Cruz-Nunes *et al.*, (2003) relata que a distribuição e estocagem de combustíveis em postos de revenda são importantes fontes de compostos orgânicos voláteis (VOCs). Dentre estes, destacam-se o grupo de componentes aromáticos da gasolina constituída por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e os compostos carbonílicos representados pelo formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona, que são gerados pela queima dos combustíveis e atividades fotoquímicas (Oliveira *et al.*, 2007; Pang *et al.*, 2007).

Tais compostos, mesmo em pequenas concentrações, são conhecidos como poderosos depreciadores da qualidade do ar, toxicidade aguda, crônica e propriedades carcinogênicas, como o benzeno e o formaldeído, que são classificados pela IARC (1982), como cancerígeno em humanos.

As condições meteorológicas e geográficas, a radiação solar, parâmetros de deposição e dispersão, a ventilação, o fluxo de carros, os “*canions*” urbanos e a temperatura ambiente são os principais fatores que contribuem para os altos níveis destes compostos no ar ambiente e, para o elevado risco ocupacional dos atendentes e usuários em postos revendedores de combustíveis (Periago *et al.*, 1997; Periago e Prado, 2005).

A literatura relata diversos trabalhos que avaliaram a qualidade do ar em postos de gasolina e os riscos ocupacionais provocados por compostos orgânicos voláteis em trabalhadores durante seu expediente de trabalho (Lagorio *et al.*, 1994; Periago *et al.*, 1997; Brugnone *et al.*, 1997; Jo e Song, 2001). Num destes Sallum (2005), relata que cerca de quatro mil funcionários de PRCs no Distrito Federal estão sob o risco de terem problemas de saúde por causa do benzeno, produto químico adicionado com freqüência à gasolina, e alguns frentistas já manifestaram sintomas de contaminação por benzeno.

4.3 Postos Revendedores de combustíveis (PRCs)

Os postos revendedores de combustíveis (PRC) são instalações onde se exerce a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos, dispondo de equipamentos e sistemas para armazenamento de combustíveis automotivos e

equipamentos medidores (CONAMA, 2000).

As atividades de um posto de revenda de combustível são bastante diversificadas e envolvem não só o abastecimento, mas também a troca de óleo, lavagem de veículo, entre outras. Portanto, pode-se denominá-lo posto revendedor de combustíveis derivados de petróleo, álcool e prestação de serviços (Barros *et al.*, 2008).

Segundo o relatório anual da FECOMBUSTÍVEIS (2010), atualmente a rede de distribuição de combustíveis líquidos a varejo no Brasil é dotada de um contingente de aproximadamente 37.627 postos de abastecimento (Tabela 1). Segundo Neves e Costa (2008), Fortaleza possuía 263 postos de combustíveis, no entanto apenas 255 estavam funcionando normalmente.

Tabela 1. Número de postos de revenda de combustíveis segundo a bandeira existente no país durante 2007-2009.

Postos por bandeira	2007	2008	2009
BR	6220	6171	6810
Ipiranga	3797	3907	5757
Chevron	2022	2008	N/D
Shell	1862	2191	2333
Esso	1508	1492	1467
Bandeira Branca	15089	15812	16443
Outros	4519	3579	4816
Total	35017	35166	37627

Fonte: FECOMBUSTÍVEIS, 2010.

Segundo FECOMBUSTÍVEIS (2010), no Brasil existem 13 refinarias, 19 terminais marítimos e 20 terminais terrestres, 100 bases de distribuição, 179 distribuidoras, e um consumo de 1.600 mil barris/dia de produtos derivados de petróleo. No ano de 2010, o consumo de álcool, gasolina e diesel no país foi de 19, 26 e 46 milhões de metros cúbicos, respectivamente.

O aumento das frotas de veículos em circulação ano-a-ano devido à entrada de novos automóveis nas principais cidades brasileiras tem levado ao aumento também do número de postos revendedores de combustíveis. Segundo DETRAN-

CE (2010), o crescimento da frota de veículos de 2000-2010 no estado do Ceará foi de 147,60% e na capital, Fortaleza, 88,495% veículos. De acordo com o DETRAN-CE a frota de veículos movidos a gasolina lidera o ranking na capital (53,61%), seguido pelos veículos Flex (26,62%), diesel (8,98%), álcool (4,09%) e GNV (4,48%). O SINDICOM (2010) relata que a cada ano mais de 500 postos revendedores de combustíveis legais e ilegais surgem no país e esse número só aumenta.

A rede varejista brasileira de postos revendedores de combustíveis distribui comumente três tipos de combustíveis líquidos: gasolina (tipo A e C), álcool, diesel e biodiesel.

4.3.1 Gasolina

Dentre os principais produtos derivados do petróleo, a gasolina é um dos combustíveis de maior consumo no país e no mundo (ANP, 2010). A gasolina comercial é quimicamente composta por hidrocarbonetos, contendo entre quatro e doze carbonos, sendo a maior parte classificada como alifáticos ou como aromáticos. Os compostos alifáticos incluem constituintes como o butano (C4), o penteno (C5) e o octano (C8). Os compostos aromáticos incluem compostos como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (comumente denominados BTEX) (Harper e Liccione, 1995; Silva *et al.*, 2009).

Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém ainda compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. Ademais, aditivos e misturas de solventes são acrescentados ao complexo de hidrocarbonetos para implementar o desempenho e estabilidade da gasolina. Ao final do processo de produção, a gasolina contém mais de 150 compostos, apesar de que em algumas partidas tenham sido identificados cerca de 1000 compostos. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C à pressão atmosférica. Esta faixa tem sofrido modificação com a evolução da indústria petrolífera e dos motores de combustão interna (Harper e Liccione, 1995).

Atualmente são produzidos diversos tipos de gasolina sendo utilizada

tecnologia própria para fabricar as diversas frações de petróleo constituintes da gasolina e misturá-las entre si e com os aditivos, através de formulações convenientemente definidas para atender aos requisitos de qualidade do produto.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) são definidos e especificados atualmente quatro tipos de gasolinas para uso em automóveis, embarcações aquáticas e outros: gasolina tipo C e tipo C premium, aditivada e podium. Entretanto, vale ressaltar as definições das gasolinas tipo A e A-premium (Marcos, 2002).

GASOLINA AUTOMOTIVA TIPO A: É a gasolina produzida pelas refinarias e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas em proporção prevista na respectiva especificação. Este produto é isento de álcool.

GASOLINA TIPO A-PREMIUM: É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto resistência à detonação. A gasolina tipo A-PREMIUM também é isenta de álcool comum.

i) **GASOLINA TIPO C-COMUM:** É a gasolina comum, com octanagem no mínimo igual a 80 (MON-motor octane number) que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos e utilizada em automóveis, motos e embarcações. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A. O teor de álcool na gasolina final corresponde à faixa de 21 a 25 % em volume, conforme prevê a legislação atual .

ii) **GASOLINA TIPO C-PREMIUM:** É a gasolina elaborada pela adição de 21 a 25% de álcool anidro à gasolina tipo A-PREMIUM. O objetivo principal de seu desenvolvimento foi atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho conforme a recomendação dos fabricantes. A elevada resistência à detonação da gasolina-PREMIUM, é expressa pelo índice antidetonante (IAD). É, também, menos poluente que a gasolina comum.

iii) **GASOLINA ADITIVADA** - A gasolina aditivada é uma gasolina tipo A onde é adicionado um pacote de aditivos multi-funcional que tem como principal

vantagem as características detergentes-dispersantes. Com isto, minimiza-se a formação de depósitos nos carburadores e nos bicos injetores, bem como no coletor de admissão e nas hastes das válvulas de admissão. Isto reduz o intervalo de limpeza dos bicos injetores e carburadores além de maior segurança como, por exemplo, reduzir a probabilidade de falha em uma ultrapassagem, o que poderia provocar um acidente.

iv) GASOLINA PODIUM - Aproveitando-se de sua experiência como fornecedora de gasolina para a equipe Williams de Fórmula 1, a Petrobrás lançou, recentemente, no mercado nacional a gasolina Podium. Trata-se de uma gasolina com octanagem mais elevada que as gasolinas comum, premium e aditivada. Além de aumentar o rendimento, ela ajuda a diminuir a formação de resíduos nos cilindros e é mais estável. Esta última característica retarda o envelhecimento do combustível e evita a formação de borras no tanque, responsável pelo entupimento de bicos injetores e tubulações. É, também, um combustível mais limpo. Seu teor de enxofre é 97% menor que o das gasolinas comum, aditivada e premium.

As principais características que diferenciam a gasolina tipo C PREMIUM da gasolina C-COMUN são: Maior índice antidetonante (C PREMIUM- 91 no mínimo; C COMUN- 87 em média); menor teor de enxofre: (C PREMIUM- 0,10% no máximo; COMUN 0,20% no máximo) (Marcos, 2002).

No Brasil, as propriedades da gasolina automotiva devem atender aos critérios estabelecidos pelos regulamentos técnicos da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que estabelece as especificações de gasolina automotivas em todo território nacional. Dentre as especificações, citam-se os limites máximos de 45% e 30% para hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos, respectivamente, tanto para a gasolina C-COMUM quanto para a gasolina C-PREMIUM e de 1,0-1,9% para benzeno. O Regulamento Técnico 05/2001 da Portaria ANP nº 309, de 27 de dezembro de 2001, estabelece as especificações mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Especificações da gasolina automotiva comercializada no Brasil segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, Nº 5/2001).

Características	Unidade	Especificação gasolina Comum		Método	
		Tipo A	Tipo C	ABNT	ASTM
Cor	-	(1)	(2)		Visual
Aspecto	-	(3)	(3)		
Álcool Etílico Anidro	%Vol.	1 máx.	20 a 25		NBR13992
Massa específica 20°C	kg/m ³	-	-	NBR7148	D1298
				NBR14065	D4052
Destilação	°C	-	-	-	-
10% evaporação Máx.	°C	65	65	-	-
50% evaporação Máx.	°C	120	80	-	-
90% evaporação Máx. (5)	°C	190	190	-	-
Ponto Final de Ebulição Máx.	°C	220	220	-	-
Resíduo, Máx.	% Vol.	2,0	2,0	-	-
Pressão de vapor a 37,8°C (6)	kpa	45 a 62	69,0	NBR 4149	D4953/D5190/D 5191/D
				NBR14156	5482
Enxofre Máx. (7)	% massa	0,12	0,10	NBR6563	D1266/D2622/D2120/D4294
				NBR14533	D5453
Benzeno Máx. (7)	% Vol.	1,2	1,0	-	D3606/D5443/D6277
Chumbo Máx. (4)	g/L	0,005	0,005	-	D3237
Hidrocarbonetos Máx. (7) (8)	-	-	-	MB 424	D1319
Aromáticos Máx.	% Vol.	57	45	-	-
Olefínicos Máx.	% Vol.	38	30	-	-

Fonte: Portaria ANP nº309, de 27/12/2001.

Notas:

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada, se isenta de corante, cuja utilização é permitida no teor de 50 ppm.

(3) Límpido e isento de impurezas.

(4) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(5) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes, o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155oC para gasolina A e 145oC para gasolina C.

(6) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a pressão de vapor.

(7) Os teores máximos de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de etanol anidro. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina, os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(8) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados, prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB 424 e D 1319.

A produção nacional de gasolina nas refinarias de acordo com o SINDICOM, (2010), passou de 20,2 milhões de m³ em 2008 para aproximadamente 21,5 milhões de m³ em 2010 como mostra a Figura 1 (SINDICOM, 2010).

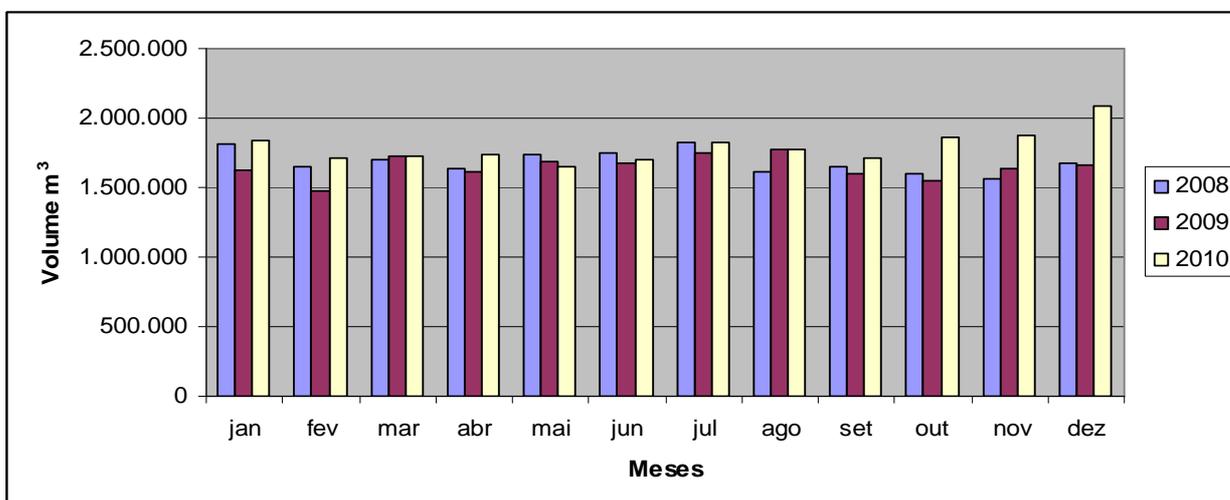


Figura 1. Produção nacional de gasolina durante os anos de 2008-2010 em m³.

Fonte: SINDICOM, 2010

Em contrapartida, o volume de vendas de gasolina tipo C pelas distribuidoras autorizadas pela ANP no estado do Ceará passou de 750000m³ como mostra a Figura 2 (SINDICOM, 2010).

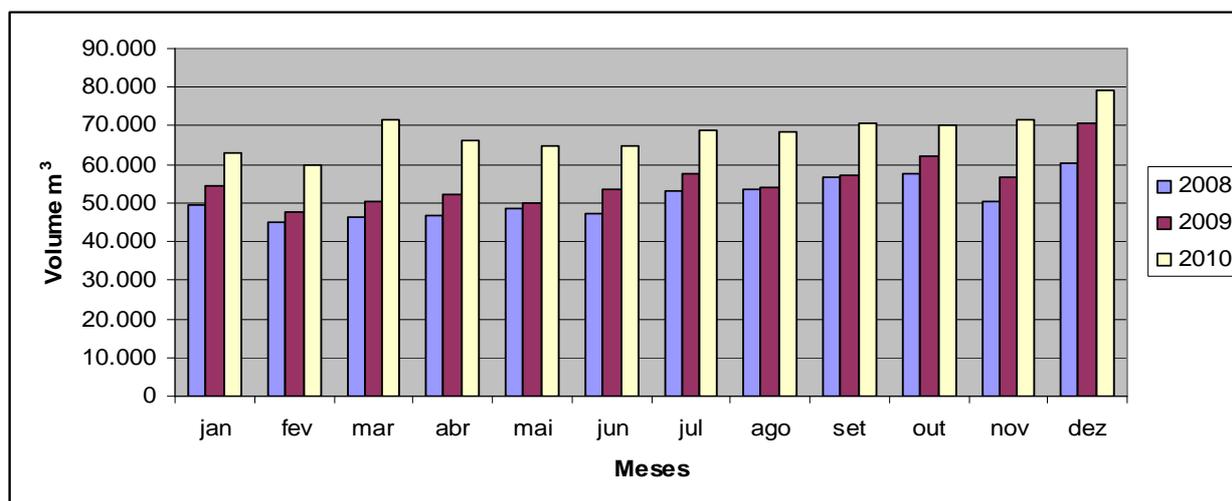


Figura 2. Vendas de gasolina tipo C segundo durante os anos de 2008-2010 em m³. Fonte: SINDICOM, 2010

4.3.2 Álcool

O álcool é um dos combustíveis de destaque da matriz energética brasileira, sendo constituído por compostos orgânicos caracterizados pela presença do grupo hidroxila (R - OH) ligado a uma cadeia de átomos de carbonos saturados. É fabricado nas indústrias através de dois processos: sintético e fermentação (Caetano, 2003; Leme, 2004).

De acordo com a Agencia Nacional de Petróleo (ANP) o álcool etílico anidro (que é adicionado à gasolina tipo A) não é o mesmo que se utiliza para veículos movidos a álcool. O álcool combustível disponível nos postos é o álcool etílico hidratado (Marcos, 2002).

O álcool etílico hidratado trata-se de um combustível mais limpo do que seu substituto, a gasolina, devido os pequenos fatores de emissão de poluentes de efeito local. Além disso, é proveniente de uma fonte renovável, a cana-de-açúcar, resultando em emissões líquidas de gases precursores do efeito estufa potencialmente nulas por seu conteúdo de carbono ser reciclado (Caetano, 2003; Lima *et al.*, 2009).

O álcool etílico hidratado é quimicamente composto por álcool etílico anidrido, água e gasolina. A gasolina utilizada na formulação do álcool etílico hidratado tem a função de reduzir a octanagem do combustível, fazendo com que este tenha um poder explosivo menor. A proporção de álcool etílico anidrido é de cerca de 90% do volume total, com aproximadamente 5% de água e 5% de gasolina (Lima *et al.*, 2009).

O álcool etílico hidratado é mais frequentemente usado como combustível ou como aditivo para gasolina. As vendas de etanol pelas distribuidoras associadas ao SINDICOM no estado do Ceará passaram de 152000m³ em 2008 para aproximadamente 158000m³ em 2010 como mostra a Figura 3. De 2007 a 2008, a proporção de etanol na utilização nacional de combustível tipo gasolina aumentou de 3,7% para 5,4% (SINDICOM, 2010).

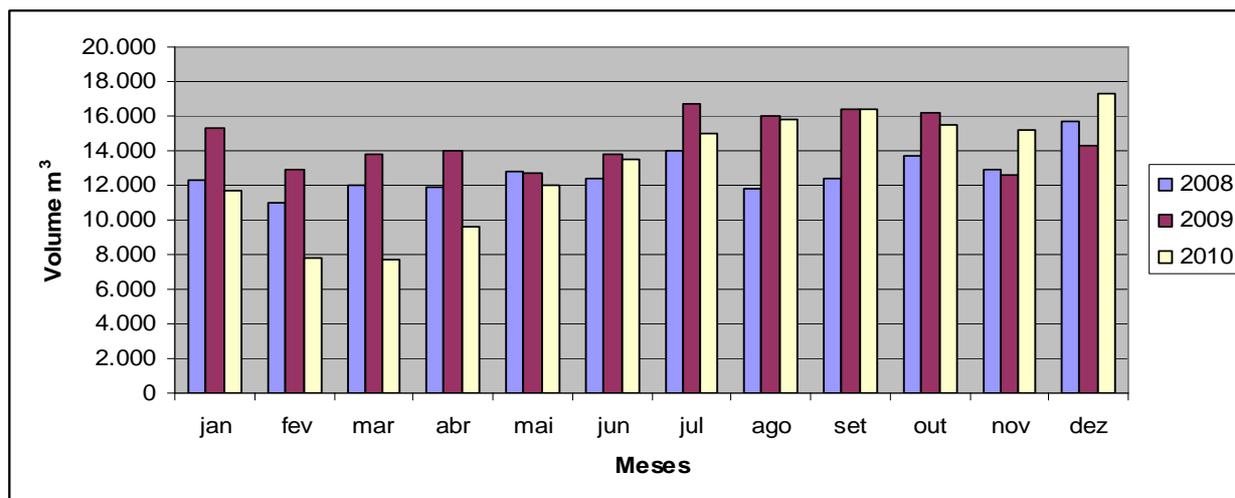


Figura 3. Vendas de álcool etílico hidratado durante os anos de 2008-2010 em m³.

Fonte: SINDICOM, 2010.

O álcool etílico hidratado comercializado em todo o território nacional tem quantidade de álcool em massa (escala INPM) variando entre os limites de 92,6 a 93,8% e em volume (GL) entre os limites de 95,1° a 96,0°. O etanol hidratado com 93,5° INPM possui a seguinte formulação química: $C_2H_5OH + 0,178H_2O$. A Tabela 3 apresenta as principais características do etanol anidro e hidratado comercializado no Brasil (Almeida, 2005).

Tabela 3. Principais características do álcool etílico anidro e álcool etílico hidratado comercializados no Brasil.

Propriedades	Etanol Anidro	Etanol Hidratado
Fórmula Química	C_2H_5OH	$C_2H_5OH + 19H_2O$
Peso Molecular	46	-
Densidade a 20°C	0,79	0,81
% Carbono EM peso	52,0	-
% Hidrogênio em peso	13,0	-
% Oxigênio em peso	35	-
Temp. inicial de ebulição °C	78,3	78,2
Temp. término de ebulição °C	78,3	78,2
Calor latente de vaporização(kcal/kg)	216	237

Temp. auto ignição (°C)	550	580
Poder calorífico inferior (kcal/kg)	6400	5952
Calor de combustão da mistura quimicamente correta (kcal/Litro)	0,815	0,815
Índice de octano (RON)	106	110
Índice de octano (MON)	89	92
Índice de octano calculado	158	162
Fator de acréscimo do número de moléculas durante a combustão	1,063	1,077
Efeito de superalimentação (%)	7,00	9,00
Graus GL (volume) (*)	99,5	95,0
Graus INPM (massa)	99,2	93,5

Fonte: Almeida, 2005.

4.3.3 Diesel

O óleo diesel é um líquido límpido, amarelado, isento de material em suspensão e com odor característico constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), numa faixa de substâncias mais pesadas que na gasolina (6 a 30 átomos de carbono), sendo composto aproximadamente 40% de n-alcanos, 40% de cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e pequena porcentagem de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. Durante seu processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160 a 410°C (Lee *et al.*, 1992; Kulkamp, *et al.*, 2002 e Loureiro *et al.*, 2002).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), estão geralmente numa proporção menor que na gasolina. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte de petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. Além disso, a qualidade do diesel tem mudado constantemente desde sua introdução no mercado como combustível (Braun *et al.*, 2003).

A produção nacional de óleo diesel nas refinarias de acordo com SINDICOM

(2010), passou de 40,6 milhões de m³ em 2008 para aproximadamente 41,4 milhões de m³ em 2010 como mostra a Figura 4. (SINDICOM, 2010).

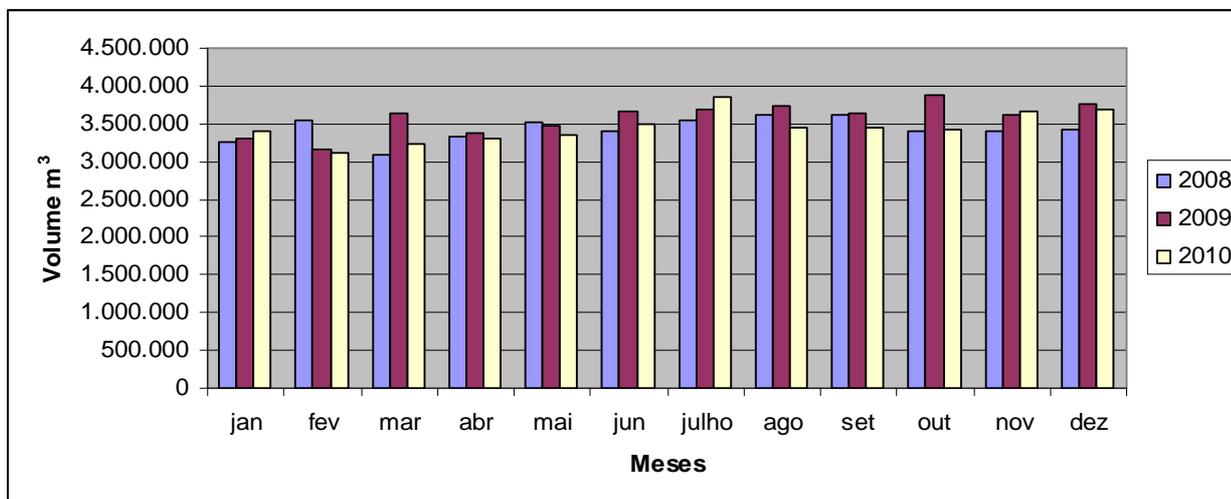


Figura 4. Produção nacional de diesel durante os anos de 2008-2010 em m³.
Fonte: SINDICOM, 2010.

Em contrapartida, o volume de vendas de óleo diesel pelas distribuidoras autorizadas pela ANP no estado do Ceará passou de 750000m³ como mostra a Figura 5 (SINDICOM, 2010).

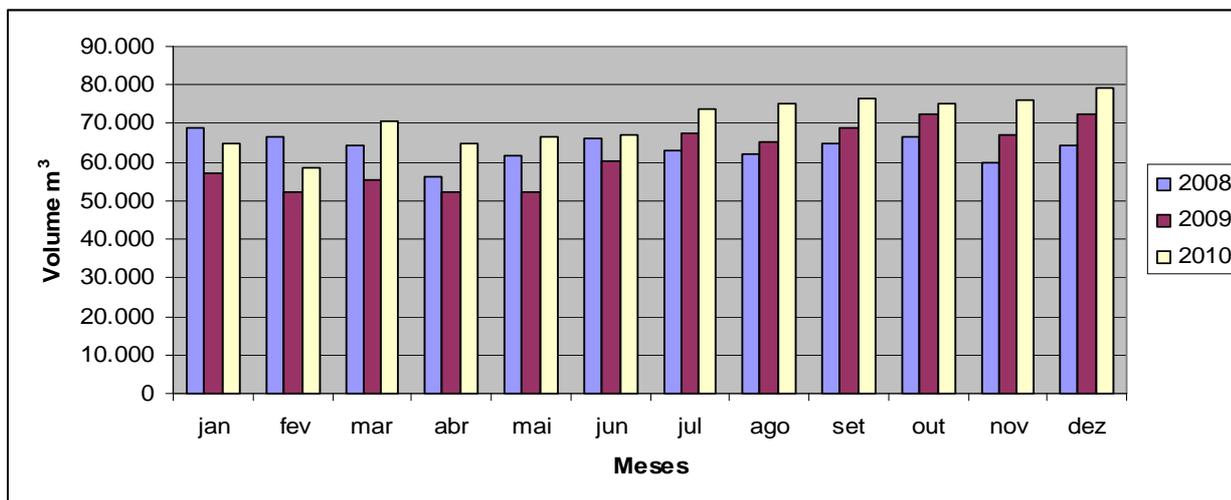


Figura 5. Volume de vendas de óleo diesel durante os anos de 2008-2010 em m³.
Fonte: SINDICOM, 2010.

4.4 Compostos carbonílicos e BTEX

4.4.1 Compostos Carbonílicos

As carbonilas são uma família de compostos que possuem uma extensa variedade de membros e por esse motivo, em se tratando de poluição atmosférica, tem um lugar de destaque. Segundo Sodré (2006), as carbonilas possuem um carbono em estado parcial de oxidação que assim é chamado grupo carbonílico (C=O) e os grupos que o contém são chamados grupos carbonílicos (Figura 6).

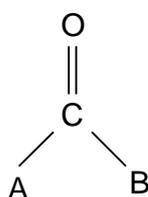


Figura 6. Fórmula geral de um composto carbonílico.

Na grande parte dos compostos carbonílicos, um dos grupos A ou B tem átomos de carbono e, portanto a ligação entre o grupo carbonila e o grupo A ou B é uma ligação carbono-carbono. Estes grupos A e B também podem ser formados por átomos simples ou por grupamentos mais variados, como cloro, alquilas simples (CH₂, CH₂CH₃) e alquilas substituídas (C₆H₅CH₂, CH₂CHCH₂, Cl₃C) e radicais, como OH, NH₂, NR₂, HS, RS, etc. As combinações dos grupos ligados a função carbonila produzem as diversas variedades de compostos carbonílicos. Dentre estes estão os aldeídos, as cetonas, os ácidos carboxílicos, os ésteres, os anidridos, os halogenetos de acila e as amidas (Allinger *et al.*, 1978).

Os compostos carbonílicos, podem ser emitidos para atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogênicas e, podem ser formados *in situ*, a partir da fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos presentes no ar ambiente (Andrade *et al.*, 2002). Estes processos de formação de CCs, dependem da presença de radicais livres, R•, que por sua vez são formados pelo ataque de espécies reativas aos compostos orgânicos.

Em áreas urbanas e ambientes de trabalho o uso de combustíveis oxigenados, como etanol e a gasolina “C” tem mostrado uma influência direta sobre a qualidade do ar destes locais (Machado *et al.*,2000). A literatura mostra que a queima destes combustíveis leva ao acúmulo direto e indireto de compostos carbonílicos no ar, pois estes compostos estão presentes, mesmo que em níveis de traços, em qualquer processo de combustão. Abrantesa *et al.*, (2005) mostrou que veículos leves do ciclo do diesel mostraram emissões significativas de acetaldeído de 5,9 a 45,4mg/km e de formaldeído de 16,5 a 115,2mg/Km quando comparada com as emissões reais de veículos de ignição por centelha.

Em ambientes de trabalho como os postos de gasolina, a queima destes combustíveis é freqüente e ininterrupta, bem como, as emissões evaporativas da gasolina e do álcool no momento do abastecimento, o que torna a concentração de compostos carbonílicos bastante elevada devido a processos primários ou secundários de formação (Pang e Mu, 2007).

O crescente interesse nos últimos anos pelos compostos carbonílicos tem despertado interesse nos estudos da poluição atmosférica devido a vários fatores, dentre os quais destacam-se: a) a ação irritante e carcinogênica de alguns deles; b) são produtos da oxidação fotoquímica dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera; c) são precursores de radicais livres, de ozônio, de nitrato de peroxiacetila (PAN), de nitrato de peroxibenzila (PBN) e dos ácidos orgânicos atmosféricos que contribuem para a chuva ácida e a acidificação de lagos; d) tem sido os principais poluentes atmosféricos de ambientes internos, não industriais, juntamente com outros compostos voláteis, sendo co-responsabilizado pelo efeito danoso à saúde dos trabalhadores desses ambientes (Andrade *et al.*, 2002; Gioda e Aquino Neto, 2003).

4.4.2 BTEX

Os hidrocarbonetos aromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto-xileno, meta-xileno e para-xileno) possuem pelo menos um anel ou núcleo aromático, isto é, um ciclo plano com 6 átomos de carbono que

estabelecem entre si ligações ressonantes (intermediárias entre a simples e a dupla) (Figura 7). São compostos de baixa polaridade, sendo assim insolúveis em água e solúveis em solventes apolares. Em condições ambiente são líquidos, entretanto são compostos voláteis cujas pressões de vapor à temperatura ambiente são maiores que 0,01psi (70Pa, 0,5mmHg) e pontos de ebulição inferiores a 260°C (Allinger *et al.*, 1978).

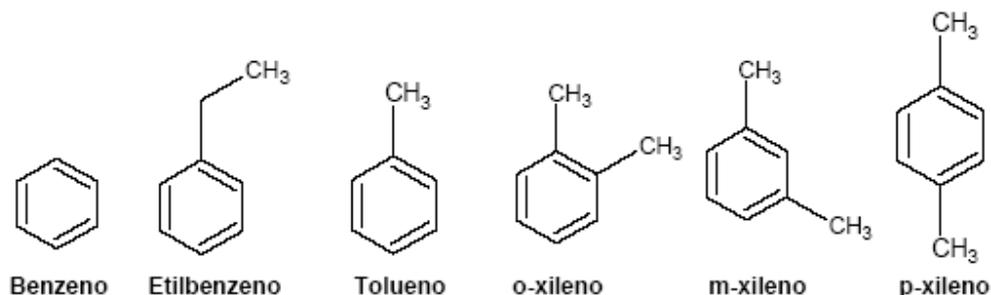


Figura 7. Estrutura química dos BTEX

Geralmente, os BTEX são encontrados na atmosfera de centros urbanos e industriais, estando presente na atmosfera como resultado da atividade humana, dos gases do escape de veículos automotores, da evaporação da gasolina dos carros, da distribuição e armazenagem da gasolina, do uso de solventes, de processos industriais e do refino de óleo (Buczynska *et al.*, 2009). Entretanto, a presença dos BTEX não se limita apenas aos centros urbanos e industriais. Ela pode ocorrer de forma bastante significativa em ambientes ocupacionais, tais como os postos de revenda de combustíveis.

De uma forma geral os BTEX fazem parte da constituição da gasolina brasileira comercializada em postos revendedores de combustíveis em baixas concentrações. O crescimento na frota de veículos e a elevada demanda por combustíveis são reconhecidos como importantes fontes de exposição a BTEX por grupos ocupacionais e não-ocupacionais que podem causar sérios danos a saúde humana por períodos de longa exposição. Estudos têm mostrado que trabalhadores expostos a vapores de gasolina constituem um público vulnerável devido a períodos de exposição de 8-9h diárias de trabalho (Jo e Song, 2001; Lee *et al.*, 2002; Nunez *et al.*, 2003).

Assim os hidrocarbonetos do grupo do BTEX são do ponto de vista ambiental os compostos de maior importância para o estudo dos riscos ocupacionais, além de participarem de reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio, produzindo ozônio, oxidante cujos efeitos são bastante danosos aos animais e vegetais quando emitidos para atmosfera (Atkinson, 2000; Khoder, 2007).

4.5 Legislação Brasileira e Internacional

A avaliação da qualidade do ar dos ambientes envolve, entre outras ações, a medida das concentrações dos poluentes e a comparação dos resultados com valores limites de concentrações estabelecidos por órgãos oficiais responsáveis pela garantia da saúde da população e dos trabalhadores (Carvalho, 2005). Estas concentrações de referência são estabelecidas geralmente para as substâncias individualmente, com base em experimentos com animais, em estudos epidemiológicos e em acordos coletivos, representando o conhecimento do momento sobre a ação das substâncias sobre o ser humano e o ambiente.

Em se tratando de ambientes de trabalho, estas concentrações são definidas como os valores os quais a maioria dos trabalhadores poderá se expor durante toda a vida laboral sem sofrer danos à saúde e por isso são denominados genericamente de limites de exposição ocupacional ou profissional (MTE-NR15, 1978).

Estes valores de referência são estabelecidos como concentrações médias ponderadas no tempo para uma jornada de trabalho, geralmente de 8 horas, e semanal de 40 a 48h, a depender da jornada de trabalho oficial do país. No Brasil, a jornada de trabalho adotada como referência pelo Ministério do Trabalho e Emprego, desde 1978, para o estabelecimento dos limites para as substâncias químicas, é de 8 horas diárias e até 48 horas semanais (MTE-NR15, 1978). Esses limites são denominados de limites de tolerância média ponderada no tempo (LT-MPT) e estão associados aos efeitos crônicos das substâncias. Alguns limites, no entanto, são definidos para a proteção dos trabalhadores quanto aos efeitos, agudos das substâncias durante as exposições de curto tempo. Nestes casos,

tem-se o limite de tolerância valor teto (LT-Teto), que não deve ser excedido em momento algum da jornada e o limite de tolerância de curta duração, geralmente para 15 minutos, conhecidos como TLV*-STEL (*Threshold Limite Value – Short Term Exposure Level*). A avaliação do ponto de vista legal da obediência a estes limites é complexa e deve envolver, além do julgamento profissional do higienista ocupacional, um planejamento estatístico criterioso de tomadas de amostras de ar nas jornadas de trabalho, aleatoriamente distribuídas ao longo do tempo (MTE-NR 15, 1978; FUNDACENTRO, 2005).

A legislação brasileira através da NR-15, estabelece os limites de tolerância, média ponderada no tempo, para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais, para alguns CCs e BTEX, para fins de caracterização de insalubridade (MTE-NR 15, 1978). A NR-9 possibilita a utilização dos TLVs da ACGIH para os CCs e BTEX que não estejam contemplados no Anexo 11 da NR-15 (MTE, NR-9, 1978). Da mesma forma, organismos governamentais e instituições internacionais, como o NIOSH, a ACGIH, e OSHA tem propostas de valores de referências para qualidade do ar em ambientes de trabalho (Tabela 4).

Tabela 4. Valores de referência de qualidade do ar em ambientes de trabalho definidos por órgãos nacionais e internacionais em mg/m³ para uma jornada de trabalho de 40-48h/semanais.

Compostos orgânicos	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA
	LT-MPT	TLV-TWA	REL-TWA	PEL-TWA
	mg/m ³			
Formaldeído	2,3 (Teto)	0,37[Ceiling]	0,02 0,2[Ceiling]	0,92
Acetaldeído	140	45	32,4	360
Acroleína	0,23	0,23[Ceiling]	0,25	0,25
Benzaldeído	-	-	-	-
Nonaldeído	-	-	-	-
Butiraldeído	-	-	-	-
Benzeno	3,19	1,60	0,325	3,25
Tolueno	290	188,5	377	754
Etilbenzeno	340	434	434	434
o-xileno	340	434	434	434
m-xileno	340	434	434	434
p-xileno	340	434	434	434

Fonte: Adaptado, MTE-NR-15,1978; NIOSH, 2003.

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo; TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo); Ceiling = Média ponderada no tempo (valor teto); REL = Nível de exposição recomendado; PEL = Nível de exposição permitido.

(-) = Limite não estabelecido

4.6 Toxicidade e riscos de exposição ocupacional

4.6.1 Formaldeído

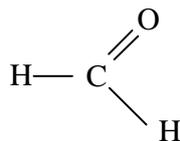


Figura 8. Estrutura química do formaldeído.

O Formaldeído (CH₂O) é um gás incolor à temperatura ambiente e que pode formar misturas explosivas com ar. Tem odor penetrante, sufocante e altamente irritante. Pode ser absorvido também pela pele. É irritante para os olhos e trato respiratório, podendo provocar edema pulmonar. A exposição aguda ao gás pode produzir uma sensação de queimação, dores de cabeça, náuseas e redução da respiração. Apresenta efeitos sobre a cavidade nasal. O contato com os olhos pode provocar lacrimejamento, vermelhidão e confusão visual. A resposta nos seres humanos começa com a detecção do odor, em concentrações em torno de 0,1mg/m³, progredindo para irritação dos olhos e garganta, em torno de 0,5mg/m³; irritação e desconforto aguçados entre 1,0 e 20mg/m³, com forte lacrimejamento em torno de 17mg/m³, com risco de vida, edema, inflamação e pneumonia em concentrações a partir de 30mg/m³ e morte em concentrações em torno de 125mg/m³ ou superiores (WHO, 1987).

O formaldeído é mutagênico e genotóxico em experimentos com animais e tem sido classificado como carcinógeno em humanos pelo NIOSH, como provavelmente carcinógeno em humano, classe B1, pela USEPA e classe 2A, pela IARC (1995), como suspeito de ser potencial carcinógeno, pelo DFG, grupo 3B, como razoavelmente antecipado carcinógeno em humano, classe B, pelo NTP e como carcinógeno em humanos suspeito pela ACGIH. Não tem apresentado efeitos sobre o sistema reprodutivo e nem sendo teratogênico (WHO, 1987; USEPA, 1990; DFG, 1996; ATSDR TP 111, 1990; IARC, 2004a; NIOSH, 2005; NTP-11th, RoC, 2005).

4.6.2 Acetaldeído

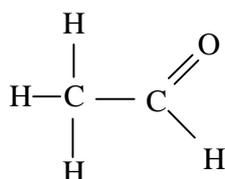


Figura 9. Estrutura química do acetaldeído.

A acroleína (C₃H₄O) é um líquido incolor e amarelado, com odor penetrante e desagradável (Figura 10a). Além de ser muito irritante para os olhos, nariz e garganta são extremamente tóxicas para o sistema respiratório dos seres humanos, seu principal órgão alvo nas exposições agudas e crônicas. Provoca asma, principalmente em crianças, rinite, broncopneumonia, edema pulmonar, necrose epitelial na região brônquica, hemorragia, hiperplasia e metaplasia do epitélio das vias superiores. Não tem sido classificada com uma substância carcinogênica pelas principais instituições internacionais (ATSDR TP 124, 1990; USEPA, 1996; OEHHA, 2001; Gomes *et al.*, 2002; IARC, 2004; NTP-11th, RoC, 2005).

O butiraldeído (C₄H₈O), muito conhecido como n-butanal ou simplesmente butanal, é líquido à temperatura ambiente, incolor, corrosivo, de odor desagradável e altamente inflamável (Figura 10b). A mistura de vapores com ar é explosiva. Ocorre naturalmente em plantas e alimentos. O líquido é irritante para os olhos e pele. Exposição a altas concentrações pode causar edema pulmonar e morte. As informações sobre esta substância são limitadas. Não são conhecidos efeitos crônicos da exposição prolongada de seres humanos. Existem evidências limitadas que mostram que o butiraldeído pode causar alterações em células importantes do sistema reprodutivo de animais. (USEPA, 1994; IPCS/INCHEM-ICCS, 1996).

4.6.4 Benzaldeído

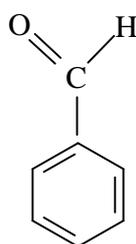


Figura 11. Estrutura química do benzaldeído.

O benzaldeído, de fórmula molecular C₇H₆O, também conhecido como aldeído benzóico, é um líquido amarelado, altamente inflamável, podendo formar misturas explosivas de seus vapores em temperaturas acima de 63°C, reage

violentamente com alumínio, bases, ferro, oxidantes e fenol em condições especiais (Figura 11). Pode se absorvida pelo corpo ou pela a inalação de seus vapores através da pele ou ingestão. Possui odor penetrante, cujo limiar é em torno de 1,4 a 13,5% em volume no ar. Seu limite de percepção no ambiente é de 0,04mg/L, porém seu valor limite não foi definido. É uma substância irritante para os olhos, pele e quando ingerida causa dor. Em exposição aguda pode provocar sensação de queimar nas vias respiratórias e na pele, dor nos olhos, e dor de garganta (IPCS/INCHEM-ICSC, 2005). O IPCS/INCHEM relata que não existem informações sobre os efeitos agudos ou crônicos sobre seres humanos. Testes com microrganismos aquáticos têm demonstrado que a exposição a níveis elevados de benzaldeído é perigosa. Nenhum limite de exposição ocupacional (TLV) a esta substância foi estabelecido. Quanto à carcinogenicidade desta substância não foi encontrado nenhuma classificação, uma vez que esta substância não foi submetida a uma avaliação completa do programa USEPA-IRIS para potencial carcinógeno em humanos (USEPA, 1988).

4.6.5 Nonaldeído

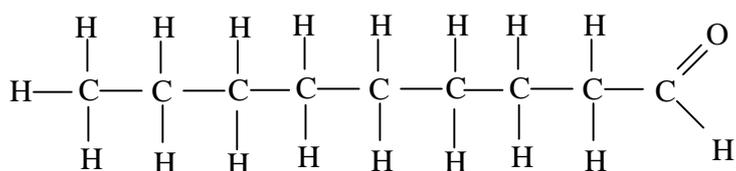


Figura 12. Estrutura química do nonaldeído.

O nonaldeído, de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, também conhecido como nonanal ou nonanaldeído, é um líquido claro e insolúvel em água (Figura 12). Quando aquecido produz uma fumaça acre e irritante. Pode se absorvida pelo corpo através da inalação de seus vapores, pelo consumo de alimentos e água contaminados e pelo uso de produtos que contenham esta substância na sua

composição. É uma substância irritante para os olhos, pele e quando ingerida causa dor. Em exposição aguda pode provocar sensação de queima nas vias respiratórias e na pele, dor nos olhos, e dor de garganta. Uma revisão específica sobre os efeitos e tratamentos clínicos sobre esta substância em indivíduos expostos a esse agente ainda não foi preparado criteriosamente para um estudo de exposição aguda. De acordo com o IPCS/INCHEM, (2002) relata que não existem informações sobre os efeitos agudos ou crônicos sobre seres humanos. Nenhum limite de exposição ocupacional (TLV) a esta substância foi estabelecido. Quanto à carcinogenicidade desta substância não foi encontrado nenhum efeito adverso num curto prazo de estudo a esta substância.

4.6.6 Benzeno

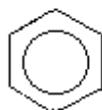


Figura 13. Estrutura química do benzeno.

O benzeno, C_6H_6 , é um composto orgânico aromático, líquido, incolor e inflamável à temperatura ambiente e pressão normal. É altamente volátil, com um ponto de ebulição relativamente baixo ($80,1^\circ C$) e elevada pressão de vapor (IPCS/INCHEM, 1993) (Figura 13). Ocorre naturalmente no petróleo e é formado durante a combustão de combustíveis fósseis, queima do carvão e tabaco. É utilizado como intermediário na fabricação de uma série de produtos químicos, incluindo Etilbenzeno (usado na síntese de estireno), cumeno (usado na síntese de fenol e para a fabricação de resinas fenólicas e de nylon intermediários), ciclohexano (usado para a fabricação de resinas de náilon) e nitrobenzeno (usado na síntese de anilina). O benzeno é também um precursor na fabricação de uretano, clorobenzeno e anidrido maleico. O benzeno foi intensamente usado como um solvente, mas isso tem diminuído drasticamente em muitos países

devido à crescente preocupação sobre seus efeitos carcinogênicos (IPCS/INCHEM, 1993). O benzeno é um componente natural do petróleo e está presente na gasolina o qual melhora suas características antidetonantes (ATSDR, 1997). A legislação brasileira desde 2002 (ANP, 2001) estipulou para o benzeno e aromáticos uma percentagem em volume na gasolina de 1,0 – 1,9% e 45 – 59%, respectivamente.

A inalação é a principal via de exposição ao benzeno, tanto no ambiente ocupacional e ambiental. A pressão de vapor relativamente altos do benzeno cria um risco significativo no ambiente de trabalho quando as medidas de segurança não são adequadas (ATSDR, 1997).

Os principais sintomas de exposição aguda ao benzeno incluem diarreias, dor de cabeça e vertigem em níveis de 250-300ppm, conduzindo a um estado de sonolência, tremores, delírios e inconsciência em seres humanos a partir de níveis de 700-3000ppm (ATSDR, 1997; USEPA, 1998). A exposição aguda a altas concentrações em casos extremos, pode resultar em morte. Estudos em animais mostraram efeitos neurológicos, imunológicos e hematológicos de exposição ao benzeno. Testes em animais envolvendo exposição aguda ao benzeno, tem mostrado que este composto tem baixa toxicidade aguda por inalação (USEPA, 2000a). A inalação crônica ao benzeno mostrou que este composto causa distúrbios no sangue de seres humanos, uma vez que o benzeno afeta a medula óssea, tecido que produz as células sanguíneas. A inalação de benzeno pode causar anemia aplástica, uma doença em que os elementos da medula óssea são substituídos por gorduras (USEPA, 2000a). A anemia aplástica pode ser evidenciada pela pele pálida, aumento da suscetibilidade as infecções e uma tendência a hematomas e sangramento. A anemia aplástica pode ser fatal, ou avançar para leucemia mielóide aguda. O aumento da incidência de problemas reprodutivos, como abortos espontâneos e má formação congênitas, incluindo fenda palatina, lábio leporino e da síndrome de Down em humanos também tem sido associada com a exposição ao benzeno (IPCS/INCHEM, 1993).

O benzeno é classificado como cancerígeno em humanos (IARC, 1982) com base em evidências consistentes de uma relação causal entre o benzeno e a

leucemia mielóide. Atualmente de acordo com a National Occupational Health and Safety (OSHA), a concentração padrão de exposição para o benzeno é de 5mg/m^3 para uma exposição média de 8h. O benzeno é classificado como um conhecido carcinógeno em humanos (categoria A) no âmbito das orientações de avaliação de risco de 1986. Além disso, o benzeno é caracterizado como um carcinógeno humano conhecido por todas as rotas de exposição humana com base em provas convincentes, bem como provas de estudos com animais (USEPA, 1985, 1998; ATSDR, 1997).

4.6.7 Tolueno

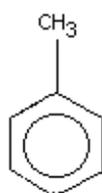


Figura 14. Estrutura química do tolueno.

O tolueno, C_7H_8 , é o nome comum para o metilbenzeno, que é um líquido incolor que tem cheiro doce (Figura 14). É inflamável e explosivo (ponto de inflamação 4°C) no ar e baixo ponto de ebulição (116°C), com pressão de vapor de $3,82\text{KPa}$. Não é corrosivo e insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos. É utilizado para fabricar uma série de produtos químicos tais como: benzeno, matérias-primas de uretano, tintas, corantes, adesivos, produtos farmacêuticos e solventes. Entretanto, é muito encontrado como um dos componentes da gasolina (IPCS/INCHEM, 1986).

A principal fonte artificial de tolueno para o meio ambiente são as emissões de motores a gasolina e a perda por volatilização durante os processos de abastecimento em postos de combustíveis. Cerca de 86% do tolueno liberado para atmosfera (troposfera) permanece por alguns dias ou até alguns meses ativos (IPCS/INCHEM, 1986).

Em áreas urbanas os níveis detectados de tolueno variam de 0,0001 a

0,204mg/m³, enquanto que os níveis de “background” monitorados em todo o mundo indicam que a população está exposta a níveis traços (IPCS/INCHEM, 1986; USEPA, 2005).

Em geral a população está exposta ao tolueno principalmente através da inalação de vapores no ar ambiente, onde o principal efeito da exposição aguda e crônica ao tolueno por seres humanos está no sistema nervoso central (IPCS/INCHEM, 1986; USEPA, 2005).

Os níveis permissíveis de exposição ocupacional estabelecidos em vários países variam de 200 a 750mg/m³, como média ponderada (TWA) para 8h diárias e 40h semanais. A concentração máxima permitida de 50 – 100mg/m³ tem sido adotado por outros países (IPCS/INCHEM, 1986; ATSDR, 2000).

Os efeitos agudos de exposição podem ser depressores ou excitatórios, com euforia seguido de desorientação, tremores, alterações de humor, alucinações, convulsões e coma. A exposição repetida a longo prazo em ambientes de trabalho para concentrações de tolueno 200-400mg/m³ resultam em alterações neurológicas. Problemas na fala, visão, audição, perda do controle muscular, perda de memória e equilíbrio e escores reduzidos em testes psicológicos também foram observados. Entretanto, estudos epidemiológicos concluíram que o risco de câncer não é significativamente aumentado como resultado da inalação de tolueno (ATSDR, 2000; USEPA, 2005).

De acordo com USEPA-IRIS (2005), o tolueno é classificado como não cancerígeno em humanos (Grupo 3) com base nas fracas evidências mostradas nos estudos de exposição que concluíram que não existe fortes resultados para uma associação.

4.6.8 Etilbenzeno

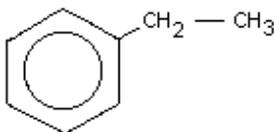


Figura 15. Estrutura química do etilbenzeno.

O etilbenzeno, C_8H_{10} , é fabricado pela alquilação do benzeno e etileno. No entanto, ocorre naturalmente no petróleo. É usado principalmente para a produção de estireno (Figura 15). É também usado como solvente em tintas e vernizes e na indústria de transformação da borracha e químicos. É um líquido incolor a temperatura ambiente e possui ponto de ebulição de $136^{\circ}C$, entretanto sua volatilização é bastante rápida para a atmosfera (pressão de vapor a $20^{\circ}C$ é de $1,24KPa$). O etilbenzeno tem odor adocicado, semelhante à gasolina e por ser um composto químico não persistente, é degradado pela luz solar através de foto-oxidação e biodegradação, o que contribui para formação do smog atmosférico (IPCS/INCHEM, 1996; USEPA, 2000; ATSDR, 2010).

A exposição humana a etilbenzeno ocorre principalmente por inalação, onde 40 a 60% do etilbenzeno inalado é retido no pulmão. Os níveis de etilbenzeno no ar encontrado em zonas rurais são inferiores a $2mg/m^3$, entretanto em zonas urbanas os níveis médios variaram de $0,74-100mg/m^3$ (IPCS/INCHEM, 1996).

A exposição aguda ao etilbenzeno pode causar irritações dos olhos e garganta e constrição do tórax. Concentrações de 200ppm no ar de etilbenzeno podem ter ação irritante nos olhos de humanos. Em concentrações acima ou igual a 1000ppm os primeiros minutos de exposição causam lacrimejamento e irritação dos olhos. A exposição aguda a níveis elevados de etilbenzeno pode resultar em efeitos neurológicos, tais como vertigens, tonturas ou perdas de consciência. Não há estudos relatando a morte de seres humanos após a exposição à etilbenzeno. Entretanto, estudos em animais sugerem que ele pode causar a morte em altas concentrações (IPCS/INCHEM, 1996).

A exposição crônica ao etilbenzeno por inalação nos seres humanos podem resultar em efeitos sobre o sangue, porém em 20 anos de estudo ocupacionais nenhum resultado conclusivo foi encontrado. Estudos de exposição por inalação em animais mostraram efeitos ao sangue, fígado e rins. Estudos de exposição em ratos mostraram que concentrações de 400ppm apresentaram um ligeiro aumento no peso médio dos rins e fígados. Defeitos congênitos, como retardo no desenvolvimento do esqueleto, alterações no peso ao nascer e aumento da incidência de costelas adicionais ocorreram em animais, como resultado de

inalação de etilbenzeno por sua mães. Estudos mostraram que não há evidências claras de que a inalação de etilbenzeno afeta a reprodução humana e provoque câncer (IPCS/INCHEM, 1996; USEPA, 1991; ATSDR, 2010).

O etilbenzeno é classificado como possível carcinógeno em humanos (grupo 2B) (IARC, 2000; USEPA-IRIS, 1987) com base em estudos de exposição em trabalhadores expostos ao etilbenzeno, o qual nenhuma incidência de câncer foi verificada. Entretanto, a descrição do método utilizado não foi adequada para permitir resultados conclusivos.

4.6.9 Xilenos

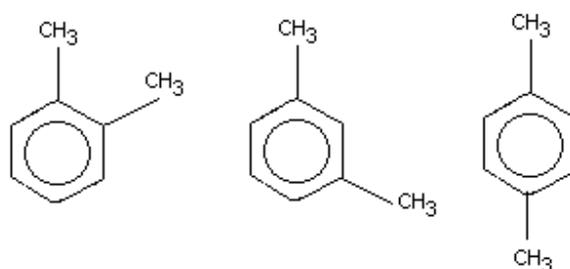


Figura 16. Estrutura química dos isômeros orto, meta e para xilenos.

O xileno, C₈H₁₀, é um hidrocarboneto aromático que existe em três formas isoméricas: orto, meta e para (Figura 16). A temperatura ambiente é um líquido incolor com odor aromático e ponto de ebulição variando entre 138 e 144°C. Possui pressão de vapor variando entre 0,66 a 0,86KPa para os três isômeros. São usados como matéria prima na fabricação de produtos químicos tais como o ácido dimetiletileno e tereftálico, usados para fazer fibras de poliéster, produtos farmacêuticos e inseticidas. Também é usado como solvente em tintas, resinas, borracha e cimento. Entretanto, cerca de 92% dos xilenos é misturado na gasolina (IPCS/INCHEM, 1997).

A maioria dos xileno liberados no meio ambiente entra na atmosfera diretamente. Normalmente, os níveis médios de background para todos os três isômeros no ar ambiente, são cerca de 1mg/m³, mas em áreas suburbanas

são cerca de 3mg/m³. Porém, níveis mais elevados foram medidos em áreas urbanas e industrializadas, e concentrações médias de até 500mg/m³ foram determinadas. No entanto, as concentrações típicas são geralmente inferiores a 100mg/m³ (IPCS/INCHEM, 1997).

A inalação aguda de xilenos em concentrações na ordem de 100 – 700ppm foram associadas a sintomas como cefaléia, náuseas, vômitos e tonturas. Outros sintomas que foram associados a exposição de altas concentrações destes compostos são dificuldades respiratórias, tempo de reação deficiente e perda de memória a curto prazo. Em casos graves, a morte pode ocorrer em indivíduos que estão expostos a altos níveis de xilenos. Em baixas concentrações, vapores de xilenos são irritantes para olhos e pele (IPCS/INCHEM, 1997; USEPA, 2000a ATSDR, 2007).

A exposição crônica aos xilenos pode resultar em efeitos no sistema nervoso central. Os sintomas incluem dores de cabeça, tonturas, fadiga, tremores e falta de coordenação. Um extenso estudo a operários expostos a um tempo de concentração média ponderada de 21ppm por aproximadamente 7 anos, revelou um aumento da prevalência de ansiedade, esquecimento, incapacidade de concentração e tonturas. A exposição crônica aos xilenos pode também ter efeitos adversos para à saúde na medula óssea, fígado, olhos e rins. Outros efeitos incluem dificuldades respiratórias, redução da função pulmonar e dor intensa no peito. Os xilenos não aparentam ser mutagênicos e carcinogênicos (IPCS/INCHEM, 1997; USEPA, 2000a; ATSDR, 2007).

Os xilenos são classificados como não carcinógeno em humanos (grupo 3) (USEPA-IRIS, 1987) com base em quatro estudos de exposição, o qual revelou que os resultados não são fortes o suficiente para determinar uma associação com a incidência de câncer. Entretanto, a descrição do método utilizado não foi adequada para permitir resultados conclusivos.

4.7 Avaliação do risco de exposição à saúde humana

As pessoas estão expostas a uma variedade de agentes perigosos presentes no ar que respiram, na água e nos alimentos que ingerem, nas superfícies que tocam e nos produtos que usam. Essas exposições contribuem direta ou diretamente para o aumento de mortes prematuras, doenças e outros agravos à saúde (WHO, 2000).

Entretanto, a simples presença de substâncias perigosas no ambiente não necessariamente implica em riscos para a saúde humana. Identificar, avaliar e reduzir as exposições realmente relevantes, bem como os riscos a elas associados é sem, dúvida, um dos maiores desafios da ciência neste século (Nardocci, 2010).

A avaliação de risco é a estimativa da probabilidade, magnitude e incerteza dos efeitos adversos à saúde humana associados à exposição a um determinado agente e é constituída de quatro etapas: identificação de perigo, avaliação da exposição, dose-resposta e caracterização do risco (NRC, 1983, USEPA, 1992a, b; Williams *et al.*, 2000; DEP, 2002).

4.7.1 Identificação dos Perigos

Nesta etapa devem ser identificados e selecionados as substâncias de interesse para a avaliação de risco. É relevante o levantamento de informações atualizadas, através de fontes confiáveis de dados toxicológicos e da literatura científica especializada, das informações sobre as propriedades físico-químicas e toxicológicas de todas as substâncias, bem como a respeito do seu comportamento no ambiente (NRC, 1983, Williams *et al.*, 2000; DEP, 2002).

Após análise cuidadosa, três decisões importantes podem ser tomadas: a) as substâncias não são perigosas e, portanto, não é necessário prosseguir com as etapas seguintes; b) as substâncias são perigosas e, portanto, é necessário efetuar as próximas etapas; c) as informações levantadas não são suficientes para se chegar a uma conclusão, e mais estudos serão necessários (NRC, 1983; DEP, 2002).

4.7.2 Avaliação da exposição

De acordo com a literatura a exposição é definida como o contato, em um determinado tempo e espaço entre uma pessoa e um ou mais agentes físicos, químicos ou biológicos (USEPA, 1992a; Williams *et al.*, 2000).

Após sua entrada no organismo, o agente passa a ser descrito em termos de dose. A relação entre a dose biologicamente efetiva e os eventos, como doença ou danos depende do relacionamento dose-resposta, de mecanismos farmacodinâmicos e de fatores de susceptibilidade (USEPA, 1992a; Williams *et al.*, 2000).

O efeito biológico é a resposta mensurável na molécula, célula ou tecido. A significância do efeito biológico, ou seja, se ele é precursor ou não de um efeito adverso à saúde pode não ser conhecida. Um efeito adverso é o efeito biológico que causa mudança na morfologia, fisiologia, crescimento, desenvolvimento ou tempo de vida, os quais resultam em prejuízo da capacidade funcional, ou aumento da susceptibilidade ao efeito prejudicial de outras influências ambientais (WHO, 2000).

4.7.3 Exposição e dose

A exposição é a condição de um organismo humano estar em contato com um agente. Na maioria das vezes, os agentes estão presentes no ar, água e solo; nos produtos; nos alimentos que transportam e os colocam em contato com as pessoas. A concentração no ponto de contato é chamada de concentração de exposição (USEPA, 1992a; NRC, 1983; DEP, 2002).

A exposição em um dado período de tempo é dada pela integral da concentração do agente, cuja magnitude é representada pela área sob curva, em unidades de concentração multiplicada pelo tempo (USEPA, 1992a).

$$E = \int_{t_1}^{t_2} C(t) \cdot dt \quad \text{Eq. 01}$$

Onde, E é a magnitude da exposição, C(t) é a concentração de exposição como função do tempo, e t é o tempo, $t_2 - t_1$ é a duração da exposição.

4.7.4 Dose aplicada e dose potencial

Dose aplicada é a quantidade de substância que está disponível para absorção em uma barreira do organismo (pulmão, trato gastrointestinal, pele, etc). Uma aproximação para a dose aplicada é o conceito de dose potencial dado pela Equação 02 (NRC, 1990, USEPA, 1992a):

$$DP_i = \int_{t_1}^{t_2} C(t)IR(t)dt \quad \text{Eq. 02}$$

Onde, DP_i é a dose potencial ($\mu\text{g}/\text{dia}$), C(t) é a concentração de exposição como função do tempo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), IR(t) é a taxa de inalação (m^3/h), $t_2 - t_1$ é a duração da exposição (h/dia).

A Eq. 02 também pode ser expressa na forma discreta como a soma das doses recebidas durante vários eventos de exposição.

$$DP_i = \sum_{j=1}^n C_j \cdot IR_i \cdot ED_{ij} \quad \text{Eq 03}$$

Onde, DP_i é a dose potencial ($\mu\text{g}/\text{dia}$), C_j é a concentração de exposição como função do tempo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), IR(t) é a taxa de inalação (m^3/h), ED_{ij} é a duração da exposição (h/dia).

4.7.5 Dose Interna

A quantidade do agente que é absorvido e está disponível para a interação com os receptores biologicamente significantes é chamada de dose interna. Uma vez absorvido, o agente irá passar pelos processos de metabolismo, estocagem, excreção e transporte dentro do organismo. A quantidade transportada para um órgão específico, tecido ou fluido de interesse é chamada dose disponível que é

somente uma pequena parte da dose interna total (NRC, 1990, USEPA, 1992a; DEP, 2002).

A dose biologicamente efetiva é a quantidade que efetivamente alcança as células, membranas ou outros locais e que produz uma ação tóxica, ou um efeito adverso. Em avaliação de risco, a relação dose-resposta considera a dose potencial, que é análoga ao conceito de dose administrada utilizada em experimentos com animais, uma vez que os demais conceitos dependem da farmacocinética dos agentes, dose disponível e dose biologicamente efetiva, a qual não se conhece a maioria dos agentes (WHO, 2000; DEP, 2002).

A relação entre a exposição por inalação e os tipos de dose no organismo é mostrada na Figura 17. Estas são frequentemente expressas em quantidades do agente por unidade de tempo (mg/dia) ou taxas de doses por unidades de peso corpóreo (mg/Kg/dia).

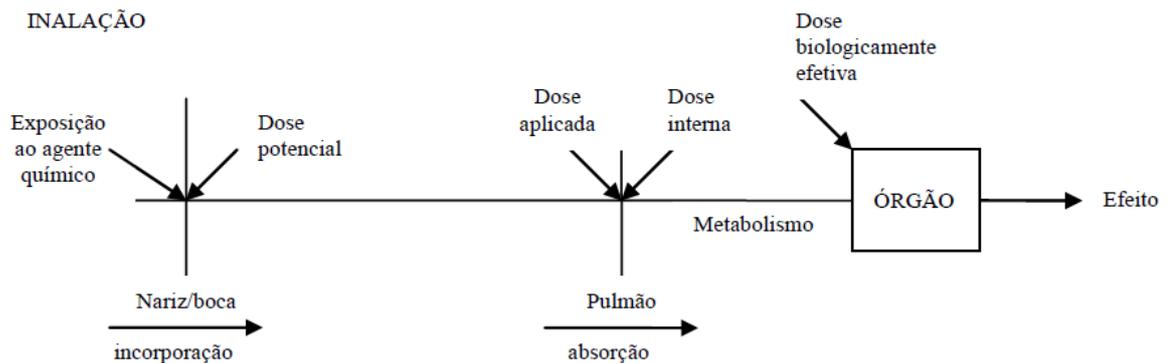


Figura 17. Relação entre a exposição por inalação e os tipos de dose no organismo. Adaptado: *Exposure Factors Handbook*, Vol. 1, *General Factors*, USEPA (1997b).

Para os objetivos da avaliação de risco, a dose estimada deve ser expressa de modo que possa ser comparada com os dados de dose-resposta disponíveis. Uma taxa de dose média, em um determinado período de tempo, é útil para muitas avaliações de risco. A avaliação da exposição deve levar em conta a escala de tempo relacionada à resposta biológica estudada. Para muitos efeitos carcinogênicos, a avaliação de risco considera o período no qual as exposições

ocorrem e, frequentemente, se não há picos de exposição que poderiam levar a efeitos agudos, a dose no período de exposição é suficiente para a avaliação, e pode ser dada na forma de doses diárias ou anuais, também chamada de ingestão crônica diária (CDI_d) e ingestão crônica anual (CDI_a) verificadas nas Equações 04 e 05, respectivamente (NRC, 1990; USEPA, 1992a; DEP, 2002; USEPA, 1997).

Assim, a Equação 04 é escrita como:

$$CDI_d = \frac{C.IR.ED}{BW} \quad \text{Eq. 04}$$

$$CDI_a = CDI_d \cdot \frac{D}{7} \cdot \frac{WK}{52} \quad \text{Eq. 05}$$

Onde, CDI_d e CDI_a é a ingestão crônica diária e a ingestão crônica anual (mg/Kg.dia), C é a concentração de exposição como função do tempo (mg/m³), IR é a taxa de inalação (m³/h), ED é a duração da exposição (h/dia) e BW o peso corpóreo (Kg), D é a quantidade de dias trabalhados por semana e WK é a quantidade de semanas trabalhadas por ano.

Para efeitos carcinogênicos, a resposta biológica é descrita em termos de probabilidade de câncer por tempo de vida (Ingestão crônica por tempo de vida, CDI), ainda quando a exposição se dá em um período menor e as doses são calculadas como (USEPA, 1992b, 1996b):

$$CDI = \frac{C.IR.ED.EF.L}{BW.ATL.NY} \quad \text{Eq. 06}$$

Onde, C é a concentração do contaminante (mg/m³); IR a razão de inalação (m³/h); ED a duração de exposição (h/semanas); EF a freqüência de exposição (semanas/ano); L a extensão da exposição (anos); BW o peso do corpo (kg); ATL a média do tempo de vida e NY o número de dias por ano (365 dias).

O CDI é usado para avaliação de risco de efeitos carcinogênicos, onde modelos de dose-resposta lineares sem limiar são utilizados (USEPA, 1992b; 1996b).

4.7.6 Avaliação da dose-resposta

A avaliação da dose-resposta é a caracterização quantitativa da relação entre os níveis de exposição (doses) e as respectivas respostas na população. Nesta etapa, são considerados dois tipos de efeitos: os que apresentam limiar (*threshold*) e os que não o apresentam (*non-threshold*), como é o caso dos efeitos carcinogênicos. Os dados disponíveis geralmente são oriundos de estudos com humanos e animais, relação estrutura-atividade e investigação *in vitro*. As avaliações devem ser baseadas na melhor informação disponível no momento da sua realização (NRC, 1990; DEP, 2002).

4.7.6.1 Efeitos com limiar (*threshold*)

Os efeitos com limiar são usualmente referidos na literatura como efeito não-carcinogênico, ou efeitos sistêmicos, e compreendem os efeitos em órgãos específicos, neurológicos/comportamentais, imunológicos, reprodutivos e de desenvolvimento. Neste caso, para avaliação de risco é assumido que há um limiar de efeito, ou seja, um valor de dose abaixo do qual, provavelmente, não há efeitos adversos observáveis (NRC, 1990; DEP, 2002).

Tradicionalmente, estes valores têm sido derivados dos valores de NOAEL (*non observed adverse effect level*), considerando-se fatores de segurança e incerteza (NRC, 1990; DEP, 2002).

Muitas agências internacionais têm desenvolvido valores de referência para serem utilizados em avaliação de risco, entre os quais destacam-se: dose de referência (RfD) ou concentração de referência (RfC) (USEPA): incorporação diária tolerável/concentração diária tolerável (Health Canada); minimal risk level (MRL) (ATSDR-Agency of toxic substance and chemical safety). A comunidade Européia não tem derivado valores de referência e trabalha com a comparação direta das doses calculadas com os níveis de efeitos (WHO, 1999).

Vale ressaltar que estes índices baseiam-se muitas vezes em condições diferentes, seja na definição dos fatores de segurança e incerteza, ou no peso das evidências e objetivos propostos.

4.7.6.2 Efeitos sem limiar (*non-threshold*)

Para efeitos sem limiar, chamados efeitos carcinogênicos, considera-se que a relação dose-resposta é linear e que há sempre um risco associado a toda dose. A caracterização da dose-resposta, neste caso, tem envolvido diversas abordagens, incluindo a extrapolação matemática da curva obtida para altas doses, para intervalos de baixas doses. Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido feitos para incorporar mais informações científicas a estas abordagens.

Para avaliação dos riscos de efeitos carcinogênicos, assume-se, portanto, uma relação linear e os fatores de carcinogenicidade (slope factor) são dados pela inclinação da reta (USEPA, 1996b).

Os valores de dose de referência e fatores de carcinogenicidade são característicos de cada substância química e podem ser encontrados nos bancos de dados de informações toxicológicas. Entretanto, a confiabilidade e a atualidade da informação utilizada são essenciais. Nos Estados Unidos, para evitar o uso de informações conflitantes por parte das agências federais nos estudos de risco, foi criado um banco de informações integrado denominado IRIS – Integrated risk Information System. Este órgão contém um dos mais completos e atualizados sistemas de informações toxicológicas para avaliação de risco (USEPA, 1996b).

4.7.7 Caracterização do risco

No caso de efeitos não carcinogênicos, não é possível a medida de uma probabilidade de efeito. Desta forma, a avaliação é feita pela comparação direta das doses calculadas com os valores de referência. Isto pode ser feito dividindo-se a dose estimada pela dose de referência (RfD) e obtendo o chamado Índice de Risco ou quociente de perigo, HQ (NRC, 1990; Williams *et al.*, 2000; DEP, 2002):

$$HQ = \frac{D}{RfD} \text{ Eq. 07}$$

Onde, D é a dosagem não carcinogênica (mg/kg/dia) e RfD é a dose de referência (mg/kg/dia).

Devido as dificuldades de determinação da dosagem não carcinogênica a Equação 07 pode ser reescrita em função da ingestão crônica anual (CDI_a) como (Neé Som, *et al.*, 2008):

$$HQ = \frac{CDI_a}{RfD} \text{ Eq. 08}$$

Caso o HQ seja menor que 1, a exposição a substância química em questão é considerada provavelmente não causadora de efeitos adversos à saúde; se for maior que 1, efeitos adversos à saúde são elevados e prováveis ações de remediação ou mitigadoras são necessárias. O HQ não é uma medida do risco, mas apenas, um ponto de partida para estimar o risco (Williams *et al.*, 2000; Yu, 2004).

No caso de diversas vias de exposição, o HQ total seria a soma do HQ de cada uma das vias de exposição e é chamado de índice de risco H (Equação 09).

$$HI = HQ_1 + HQ_2 + HQ_3 + \dots HQ_n \text{ Eq. 09}$$

Vale ressaltar que a adição das doses é apropriada apenas para os casos em que os compostos considerados induzem ao mesmo tipo de efeito e através de modos similares de ação. Do contrário, é mais apropriado calcular os índices de risco separadamente, para cada substância ou grupo de substâncias similares (Williams *et al.*, 2000; Yu, 2004).

Para substâncias carcinogênicas, o risco é calculado multiplicando-se a dose estimada por um fator de carcinogenicidade, também chamado *slope factor* ou fator potencial (Williams *et al.*, 2000; Hodinott e Lee, 2002; DEP, 2002). O fator potencial é a inclinação da reta obtida pela extrapolação dos dados de altas doses para baixas doses, considerando-se uma associação linear entre dose-resposta.

Assim, o cálculo do risco para substâncias carcinogênicas é dado pela seguinte Equação:

$$RC = CDI \times SF \quad \text{Eq. 10}$$

Onde, CDI é Ingestão crônica por tempo de vida, em (mg/kg/dia); SF é o fator de potencial (slope factor) em risco por (mg/kg/dia)⁻¹.

4.8 Métodos de determinação de CC e BTEX

4.8.1 Compostos carbonílicos

A forte influência dos CCs sobre as reações fotoquímicas e sobre a poluição dos ambientes externos, interno e de trabalho, associado à toxicidade aguda e, para alguns deles, a carcinogenicidade e genotoxicidade, têm gerado, como conseqüência, a realização de vários estudos envolvendo a determinação destes compostos no ar (Carvalho, 2005).

Alguns autores têm apresentado uma extensa revisão sobre as metodologias analíticas empregadas na determinação dos CCs na atmosfera (Cavalcante *et al.*, 2005). Entretanto, o procedimento para determinação dos CCs no ar mais utilizado na atualidade, tanto nas avaliações do ambiente geral como nas avaliações dos ambientes internos e de trabalho, é o que envolve a coleta dos CCs com cartuchos Sep-Pak[®] de C18 ou de sílica gel, impregnado com solução ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina(2,4-DNPH_i), seguido de eluição das hidrazonas com um volume de 2 a 5mL de acetonitrila e posterior quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência(CLAE), utilizando diferentes sistemas de detecção, principalmente o de Ultra Violeta(UV), em comprimentos de onda(λ) na faixa de 350 a 450nm, mesmo sendo 360nm o valor mais usual (Cavalcante *et al.*, 2005 e 2006; Sousa *et al.*, 2011).

Neste método os compostos carbonílicos reagem com o 2,4-DNPH_i em meio ácido, originando as carbonil-hidrazonas(2,4-DNPH_o). A reação ocorre por adição nucleofílica à carbonila seguida de eliminação de água para a formação das

dinitrofenilhidrazonas. O mecanismo da reação está representado na Figura 18:

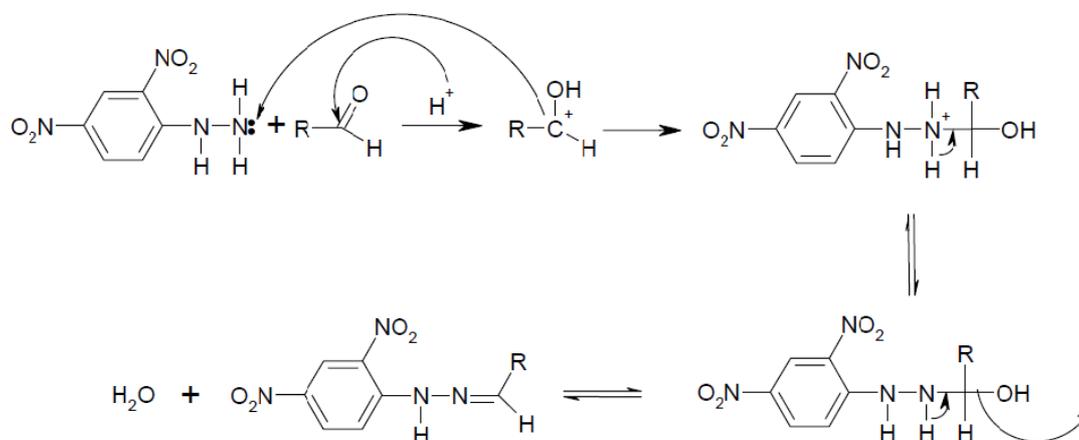


Figura 18. Reação de derivatização entre 2,4-DNPH_i e compostos carbonílicos para a formação das carbonil-hidrazonas. Fonte: Pinto, 2002.

A quantificação por cromatografia em fase gasosa tem sido empregada, mas seu uso é mais limitado em virtude da baixa volatilidade das hidrazonas produzidas, da baixa sensibilidade dos detectores de ionização em chama (DIC) e da formação de *syn* e *anti*-isômeros, gerando o aparecimento de picos duplos para alguns derivados (Andrade, 2001; Kim e Raktim, 2009; Li *et al.*, 2009).

A concentração dos CCs é dependente das condições climáticas (vento, umidade, radiação solar, fontes e temperatura) e da matriz energética (álcool, gasolina, diesel) (Pinto e Solci, 2007).

4.8.2 BTEX

Diversos métodos de determinação e coleta de BTEX no ar são conhecidos e relatados pela literatura (USEPA, 1988a, b; NIOSH, 2003). Os métodos mais empregados para tal finalidade incluem os métodos conhecidos como “*whole-air sampling methods*”, os quais compreendem o uso de “*canisters*” e “*inert sampling bags*”, e métodos que empregam tubos adsorventes (Hoddinott e Lee, 2000; Ayoko, 2004; Kumar e Viden, 2007).

O emprego de tubos adsorventes para a coleta de BTEX no ar é bastante comum especialmente para o monitoramento de ambientes internos, externos e

ocupacionais (Martins *et al.*, 2007; Periago e Prado, 2005; Neé Som *et al.*, 2008). Nesta metodologia, o ar é recolhido do ambiente para dentro de tubos empacotados de material adsorvente, os quais são responsáveis pela captura das substâncias de interesse que apresentam afinidade pelo mesmo.

Esta migração pode ocorrer por transporte natural, ou seja, difusão molecular, processo chamado de amostragem passiva ou difusiva ou pelo emprego de pequenas bombas amostradoras (tipo diafragma) que promovem, numa vazão controlada, a passagem forçada do ar ambiente dentro dos tubos adsorventes (amostragem ativa). Qualquer uma das formas descritas, amostragem ativa ou passiva, no final da coleta tem-se um tubo contendo um material adsorvente impregnado de substâncias, as quais foram retidas durante a coleta e que precisam ser desorvidas do adsorvente a fim de que possam ser devidamente analisadas (NIOSH, 2003).

As principais vantagens da amostragem ativa utilizando tubos de adsorvente segundo a USEPA, 1999 são:

- Menor custo, principalmente por depender de infra-estrutura e aparatos mais simples para limpeza dos tubos, transporte e acondicionamento das amostras;
- Maior facilidade na logística de coleta devido ao pequeno tamanho e menor massa do adsorvente e dos equipamentos necessários à coleta;
- Disponibilidade de uma larga quantidade de adsorventes, a qual permite que o adsorvente ideal seja encontrado para os compostos de interesse, incluindo COV polares;
- A possibilidade de amostrar em condições com altos teores de umidade, o que pode ser conseguido pela escolha de um adsorvente hidrofóbico.

Existem no mercado diversos tipos de tubos adsorventes, os quais diferem principalmente nos tipos e no número de leitos de material adsorvente empregados. Com respeito ao tipo de material empregado, cada adsorvente, possui características físico-químicas diferentes, adsorve mais apropriadamente uma faixa de VOCs com determinadas características de volatilidade (USEPA, 1999).

Segundo Ayoko (2004), tubos com múltiplos adsorventes (*multi-bed or combination tubes*) são recomendados somente para a análise de atmosferas desconhecidas ou quando os compostos-alvos situam-se numa faixa muito ampla de volatilidade. Para campanhas rotineiras que objetivem a análise de compostos específicos, o uso de tubos com único leito adsorvente (*single bed sorbent tube*) é mais adequado.

A extração das amostras coletadas é geralmente realizada através de extração por solvente ou por dessorção térmica. A eluição dos analitos pela técnica de extração por solvente requer um volume fixo de solvente que extrai os analitos do leito do adsorvente com posterior injeção no equipamento de análise. O método mais adequado para separação, análise e quantificação de BTEX em amostras de ar ambiente é a cromatografia gasosa usando uma grande variedade de detectores, tais como o de ionização de chama (DIC) e o de espectrometria de massa (EM) (Grosjean *et al.*, 1998; Ayoko, 2004).

Segundo Ayoko (2004), a cromatografia gasosa aliada à espectrometria de massa é o método instrumental mais indicado para medir os níveis de hidrocarbonetos e BTEX em ar ambientes. O espectrômetro de massas, através da fragmentação da substância separada anteriormente pela coluna cromatográfica, identifica as substâncias comparando sua seqüência de fragmentos com uma biblioteca interna.

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Reagentes e padrões

Neste trabalho os reagentes e padrões utilizados para determinação e preparo das amostras de CCs e BTEX estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Reagentes e padrões utilizados na determinação dos CCs e BTEX.

Substância	Pureza	Marca	Aplicação
Compostos Carbonílicos - CCs			
Acetonitrila - ACN	GC e PA	Merck e Vetec	Fase móvel, extração, limpeza e solvente.
Metanol - MeOH	GC e P.A	Vetec	Limpeza e condicionador dos cartuchos Sep-Pak C18 e solvente de recristalização.
Diclorometano - DCM	GC e PA	Merck e Vetec	Extração e Limpeza
2,4 Dinitrofenilhidrazina -2,4DNPH _i	PA	Sigma Aldrich	Impregnação dos cartuchos de Sep-Pak C18
Ácido orto-fosfórico – H ₃ PO ₄	PA	Synth	Preparo da solução 2,4DNPH _i
Padrões de compostos carbonílicos	GC	SUPELCO, Belleforte	Padrões para quantificação
Água Ultra-pura		Milli-Q-Academic	Fase móvel HPLC, extração
Cartuchos Sep-Pak C18	GC	WATERS N° 029038100A	Amostragem de CCs
BTEX			
Diclorometano-DCM	GC e PA	Merck e Vetec	Solvente e limpeza
Metanol - MeOH	PA	Vetec	Limpeza
Padrões de BTEX e VOCs	GC	Accustandard-Volatile organic compound N°lote0354501/N°974856A	Quantificação e identificação dos BTEX e VOCs
Active charcoal coconut shell	GC	SKC N° lote2000	Amostragem de BTEX

GC: Grau cromatográfico

PA: Grau para análise

5.2 Descrição da área de estudo

A determinação de CCs e BTEX foi realizada em postos revendedores de combustíveis localizados no município de Fortaleza-Ce. O município de Fortaleza, capital do estado do Ceará, está localizado no litoral atlântico, região Nordeste do Brasil com uma área de 313,8 Km² e população de 2.473. 614 pessoas na capital. O município apresenta duas estações climáticas bem definidas, a seca (de agosto a dezembro) e a chuvosa (de janeiro a julho), com temperaturas médias variando de 25-28°C, velocidade média anual dos ventos de 3,53m/s e médias pluviométricas de 1600mm, sendo que as chuvas se concentram entre fevereiro e maio.

A pesquisa foi realizada de modo que os postos revendedores de combustíveis participantes do estudo permitissem o acompanhamento das atividades diárias exercidas pelos funcionários e obtenção de algumas informações junto ao gerente e funcionários. A escolha dos postos revendedores de combustíveis ocorreu mediante a autorização dos respectivos gerentes, proximidade ao laboratório de monitoramento (LAT), acesso e condições técnicas.

A pesquisa contou com a participação de três postos revendedores de combustíveis que apresentam diferentes bandeiras, funcionam nos três turnos de trabalho (exceção o posto 1) e estão no mercado a mais de 25 anos. Os postos de combustíveis possuem mais de quatro tanques de parede dupla para o armazenamento dos combustíveis com capacidade de 15000L, sendo disponibilizado dois tanques para o armazenamento de gasolina comum e aditivada. Além de disso, contam com mais de 3 bombas de abastecimento bi-combustível, cada uma com dois bicos sendo divididas em quatro ilhas de abastecimento. A Tabela 6 mostra as principais características dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo, que serão a partir de agora identificados como Posto (P1), Posto (P2) e Posto (P3).

Vale ressaltar que para realização do presente estudo algumas restrições foram acordadas a fim de não comprometer o estabelecimento comercial, tais como: a não identificação do estabelecimento, a não apresentação de cópias dos

laudos de análise, fotos do estabelecimento, valores e volumes de combustível vendidos, análise de combustível, etc.

Tabela 6. Características dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo.

Características	Postos revendedores de combustíveis		
	Posto 1	Posto 2	Posto3
	P1	P2	P3
Número total de funcionários	6	18	15
Número de funcionários para o turno (6-14h)	3	5	5
Quantidade de mulheres frentistas (6-14)	-	1	2
Área do total do posto (m ²)	2100	2000	1600
Área da Pista de abastecimento (m ²)	400	500	600
Quantidade de bombas de abastecimento	4	6	6
Tipo de Gasolina comercializada na bomba de estudo	C/A	C	C/A

C=Gasolina Comum; A=Gasolina aditivada.

5.3 Estratégia de amostragem

A amostragem dos CCs e BTEX nos postos de revenda de combustíveis na cidade de Fortaleza foram realizadas no período seco e chuvoso durante os anos de 2009 e 2010. A amostragem foi realizada todos os dias durante os meses de setembro a dezembro de 2009 (Verão) e de fevereiro a abril de 2010 (Chuvoso). O estudo foi realizado durante o período diurno, no primeiro turno de trabalho de 6 às 14h para BTEX e 8 às 10h para CCs em dias alternados. O ponto de coleta das amostras ficou localizado na bomba de gasolina mais requisitada do posto de revenda, devido a forte presença dos compostos estudados neste local. A temperatura e a umidade relativa do ar foram medidas simultaneamente em todas as coletas.

5.4 Metodologia de amostragem dos compostos carbonílicos (CCs)

5.4.1 Purificação do Reagente 2,4-DNPH_i

Antes do preparo da solução de 2,4- dinitrofenilhidrazina (DNPH_i), o reagente foi submetido a um processo de recristalização para sua purificação. A recristalização foi realizada pesando-se cerca de 2g do reagente em metanol sob aquecimento e agitação. Após a completa dissolução, filtrou-se a solução levemente aquecida deixando-se esfriar lentamente até a completa formação dos cristais. Os cristais obtidos foram lavados com metanol e filtrados à vácuo, sendo estocados em frascos âmbar vedados com fita teflon (Silva Junior, 2009).

5.4.2 Preparo da solução de 2,4 – DNPH_i

A concentração da solução de 2,4- dinitrofenilhidrazina (DNPH_i) é um dos parâmetros dos quais depende diretamente a capacidade de coleta dos cartuchos Sep-Pak C18 e os níveis de contaminação dos brancos. O presente estudo utilizou uma solução de 2,4 – DNPH_i com concentração 0,2% (Cavalcante et al., 2005 e 2006).

A solução 0,2% de 2,4 – DNPH_i foi preparada pesando-se 0,05g do reagente puro em balança analítica e dissolvendo-o em 15mL de acetonitrila grau HPLC, 9,75mL de água ultra-pura e 0,25mL de ácido ortofósforico concentrado, de forma que pH final foi aproximadamente 2 (Carvalho, 2005). Em seguida, realizou-se uma extração líquido-líquido com 4mL de diclorometano grau HPLC para purificar a solução (Figura 19). A solução foi analisada para avaliar possíveis contaminações, e quando necessário, realizaram-se novas extrações com diclorometano, para atingir pureza aceitável (ausência de picos de formaldeído e acetaldeído). A solução preparada foi envolta em papel alumínio e refrigerada.



Figura 19. Extração e purificação da solução 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH_i)

5.4.3 Preparo das soluções padrões de Hidrazonas (2,4-DNPH₀-CC)

Os padrões de hidrazonas (formaldeído, acetaldeído, acroleína, benzaldeído, butiraldeído e nonaldeído) utilizadas neste estudo foram cedidos pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-SP, e sua escolha, baseada nas principais carbonilas encontradas e geradas em postos de revenda de combustíveis.

Uma solução estoque de 50µg/mL, em acetonitrila grau HPLC, de cada hidrazona disponível foi preparada. Para isso, as hidrazonas foram pesadas, em balança analítica com precisão de 0,0001mg e, em seguida, foram dissolvidas em ACN, aferindo-se o volume final para um balão volumétrico de 25mL, vedadas com pára-filme, envolvidas em papel alumínio e armazenadas sob refrigeração. As concentrações reais de cada composto foram obtidas a partir das massas pesadas das hidrazonas, que já foram expressas com o respectivo composto carbonílico, evitando assim, a aplicação de fatores de correção nos cálculos finais.

As massas pesadas e as concentrações de cada 2,4-DNPH₀-CC na solução padrão estoque foi de aproximadamente de 50µg/mL, expressa como concentração da própria hidrazona e como concentração em termos do composto

carbonílico como mostra a Tabela 7.

A quantificação e identificação dos compostos carbonílicos foi realizada utilizando-se uma mistura de padrões com seis hidrazonas: formaldeído, acetaldeído, nonaldeído, butiraldeído, benzaldeído e acroleína. As curvas de calibração foram preparadas dentro da faixa de trabalho do método (0,005 – 4µg/mL). A identificação das hidrazonas foi baseada no tempo de retenção e absorção espectral. Os padrões foram injetados pelo menos três vezes, mantendo o erro entre as injeções em, no máximo 5%.

As soluções padrões de trabalho foram também usadas para determinar os limites de detecção, quantificação e precisão da metodologia analítica empregada.

Tabela 7. Massas pesadas e concentrações das hidrazonas e compostos carbonílicos presentes em 25mL solução estoque de 50µg/mL .

Composto Carbonílico	^(a)MM - CC	MM- DNP_H_o	Fator de correção	Massa da 2,4 - DNP_H_o (mg)	Conc. 2,4- DNP_H_o (µg/mL)	Conc. Final corrigida do CC (µg/mL)
Formaldeído	30,03	210,2	0,1429	8,747	349,9	50,00
Acetaldeído	44,05	224,2	0,1965	6,360	254,4	49,98
Acroleína	56,06	236,2	0,2374	5,265	210,6	49,99
Benzaldeído	106,1	286,2	0,3707	3,372	134,9	50,00
Nonaldeído	142,2	322,3	0,4412	2,832	113,3	49,98
Butiraldeído	72,00	252,0	0,2857	4,375	175,0	49,99

(a)MM- Massa molar; Fonte International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Disponível em: http://old.iupac.org/reports/periodic_table/

5.4.4 Preparação e impregnação dos cartuchos Sep-Pak C18 para as coletas

Os cartuchos Sep-Pak C18 foram preparados 20 horas antes de serem usados, para minimizar os riscos de contaminação utilizando a metodologia descrita por Carvalho, 2005; Grosjean, *et al.*, 1996 e Andrade, 2001:

- Limpeza da bancada com metanol e acetonitrila oriunda da lavagem da vidraria;

- Lavagem de toda vidraria com metanol e acetonitrila;
- Lavagem dos cartuchos, mergulhando-os em metanol (grau HPLC) contido num becker por cerca de 10 minutos para sua ativação e separação das partículas de $\text{SiO}_2 - \text{C18}$;
- Passagem de 4mL de acetonitrila por cada cartucho (a partir da extremidade mais longa), utilizando-se uma seringa previamente limpa;
- Passagem lenta de 2mL de solução ácida de 2,4DNPH_i através dos cartuchos, a uma vazão de aproximadamente 5mL/min, a partir da extremidade mais curta (Figura 20);
- Impregnação de filtros de celulose com solução 2,4-DNPH_i (armadilha), para prevenir a contaminação dos cartuchos preparados de qualquer composto carbonílico presente na atmosfera;
- Secagem dos cartuchos num dessecador a vácuo (com armadilha) previamente limpo com metanol e acetonitrila para eliminação do solvente e diminuição dos riscos de contaminação durante 19h;
- Após secagem, os cartuchos foram fechados com fitas de teflon e folhas de alumínio e colocados em recipientes de plásticos apropriados e refrigerados. Dentro de cada vasilhame de plástico foram colocados dois filtros de celulose impregnados com solução 2,4-DNPH_i (armadilha).

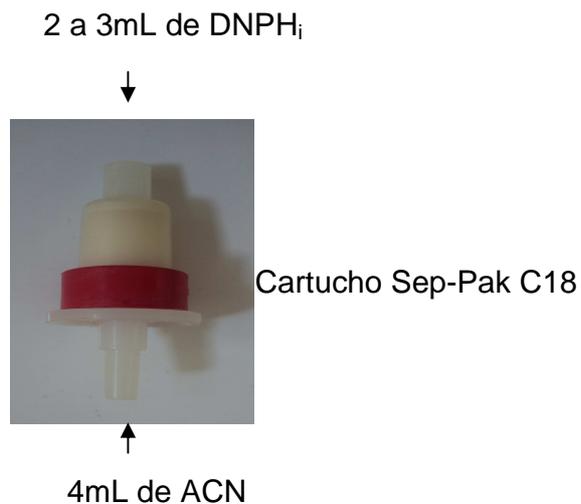


Figura 20. Procedimento de lavagem e impregnação dos cartuchos Sep-Pak C18.

5.4.5 Amostragem do ar

A coleta dos CCs nos postos revendedores de combustíveis, foi realizada utilizando-se a metodologia e o sistema descrito por (Kuwata *et al.*, 1983) (Figura 21):

- Bomba a vácuo de amostragem, Marca NEVONI, modelo 12012;
- Válvulas para redução de vazão, incluindo mangueiras.



Figura 21. Sistema de amostragem ativa dos CCs utilizado nos postos revendedores de combustíveis.

Os compostos carbonílicos foram coletados aspirando-se o ar ambiente com

o auxílio de uma bomba de amostragem ativa durante 1 hora, numa faixa de vazão de 0,8-1,2 L/min, fazendo o ar passar através de dois cartuchos Sep-Pak C18 impregnados com a solução ácida de 2,4-DNPH_i, conectados em série sem armadilhas de ozônio. A ausência de armadilhas de ozônio é justificada pelo fato do presente trabalho usar em sua maioria carbonilas de C₁ – C₄, pois de acordo com Pires e Carvalho (1998) e Corrêa *et al.*, (2003), a análise de CCs no ar não é afetada significativamente pelo falta de armadilhas de ozônio em cartuchos C₁₈ quando se analisa carbonilas nesta faixa.

A calibração da bomba de amostragem foi realizada antes de cada coleta com um auxílio de um bolhometro e o erro na variação das vazões calculado ficou entre 2-7%, segundo a Equação 11.

$$\% E = \left| \frac{Vazao\ inicial - vazao\ final}{vazao\ inicial} \right| \times 100 \text{ (Eq. 11)}$$

O sistema foi montado a uma altura média equivalente a zona de respiração, cerca de 1,50m do solo, e próximo à bomba de abastecimento, pois é nessa fase que os compostos voláteis oriundos da queima da gasolina e dos CCs presentes no ar são capturados (Figura 22).



Figura 22. Amostragem ativa dos compostos carbonílicos nos postos revendedores de combustíveis.

Para obter uma amostra representativa de uma jornada de 8 horas de trabalho a coleta das amostras ocorreu nos horários de maior pico de abastecimento segundo uma avaliação realizada junto ao gerente e funcionários do posto de revenda, ou seja, de 8-9h e 9-10h da manhã.

As temperaturas e umidades relativas do ar foram medidas utilizando-se um termohigrômetro, marca IMPAC, modelo TH-01.

Após a coleta, os cartuchos, principal e o de controle foram fechados com fita teflon e colocados nos recipientes plásticos apropriados e mantidos refrigerados até a eluição e análise. Todas as análises foram realizadas no dia da coleta para minimizar os riscos de contaminação.

A eficiência de coleta dos CCs foi verificada através da análise do cartuchos de controle (background) conectado em série com o cartucho principal.

5.4.6 Eluição dos Cartuchos

Após a amostragem, os cartuchos foram conduzidos para o laboratório, onde antes do início da eluição a bancada foi limpa com acetonitrila e metanol oriundo da ativação dos cartuchos. As hidrazonas dos CCs formadas nos cartuchos (2,4-DNPH_o) foram eluídas com acetonitrila grau HPLC para vials de 2mL. A acetonitrila foi passada nos cartuchos a uma vazão baixa (aproximadamente 5mL/min), utilizando-se seringa de 5mL, previamente limpas com metanol e acetonitrila. A eluição foi realizada pela extremidade mais longa do cartucho. Antes da eluição dos cartuchos a acetonitrila foi analisada para detectar possíveis contaminações.

Após a eluição, as amostras foram vedadas com pára-filme, envoltas com papel alumínio e refrigeradas para análise.

5.4.7 Método Cromatográfico

Para analisar as hidrazonas eluídas dos cartuchos de amostragem foi utilizado um HPLC modelo 20-AT da shimadzu, coluna de fase reversa do tipo octadecilsilano (ODS)-C18 (25cm x 4,6mm x 5um); detector UV-VIS *diodo-array* (modelo SPD-M20A); comprimento de onda 370nm; volume de injeção de 20uL e um sistema de gradiente de fase móvel constituído de ACN/H₂O com fluxo de 1mL/min como mostra a Tabela 8. O tempo de análise para uma amostra injetada foi de 15 minutos.

Tabela 8. Condições cromatográficas para o sistema de gradiente de fase móvel ACN/ H₂O para análise dos CCs.

Tempo (min.)	Composição da fase móvel (%)	
	Fase A (ACN)	Fase B (H ₂ O)
0,01	70	30
7	70	30
6	77	23
2	70	30

5.4.8 Quantificação dos Compostos Carbonílicos (CCs)

O cálculo das concentrações dos aldeídos amostrados nos postos de combustíveis (pressão 1atm e temperatura média de 28°C) foi obtido a partir da Equação 12 obtida através da reação de derivatização (Lodge, 1988).

$$C = \frac{W_a}{V_r} \times \frac{M_{ald}}{M_{DNPH}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde:

C é a concentração do aldeído no ar em mg/m³; W_a a massa de hidrazona medida (mg); V_r o volume de ar amostrado (m³); M_{ald} a massa molar do aldeído e M_{DNPH} massa molecular da hidrazona (M_{ald} +180).

5.5 Metodologia de amostragem para BTEX

O método de coleta e análise de BTEX adotado para realização deste estudo foi baseado na metodologia NIOSH 1501 methods, (2003); Martins *et al.*, (2007) e Rodrigues *et al.*, (2007). Este método consiste na utilização de tubos de vidro empacotados com carvão ativado derivado das cascas de coco verde conectados a uma bomba de baixa vazão para a sucção do ar. Nesta metodologia o ar ambiente é amostrado no tubo adsorvente o qual captura os compostos de interesse (BTEX) que apresentam afinidade pelo material adsorvente.

5.5.1 Seleção do fluxo de amostragem

O fluxo de amostragem foi selecionado baseado no método NIOSH 1501 e na literatura vigente usada para determinação de BTEX em postos de gasolina e em ambientes urbanos e industriais. Os métodos NIOSH 1501 e TO-02 da USEPA preconizam valores de fluxo de amostragem de 10-200mL/min e 20-500mL/min, respectivamente. No entanto, a literatura apresenta diversos trabalhos de determinação de BTEX usando amostragem ativa com tubos de carvão ativado com fluxos de 150mL/min; 270mL/min; 100-500mL/min; 1000mL/min,

respectivamente (Lee et al., 2002; Halek et al., 2004; Hartle, 1993; Martins et al., 2007; Rodrigues et al., 2007).

5.5.2 Otimização do tempo de coleta

O tempo de coleta das amostras de BTEX foi determinado num dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo em dias diferentes, utilizando um fluxo de amostragem de 400-600mL/min, sempre iniciando no mesmo turno e horário (6-14h) para os seguintes tempos de amostragem: 5, 6, 7, 8 e 9h. O número de amostragem para cada tempo de coleta foi igual a três vezes ($N = 3$), em dias diferentes. A umidade relativa do ar e a temperatura foram também verificadas. Após os testes de amostragem as amostras foram levadas para análise, onde verificou-se o tempo onde havia a máxima captação de amostra (área) antes da saturação do cartucho.

5.5.3 Preparo dos padrões de BTEX

A identificação e quantificação do BTEX foi realizada utilizando o método do padrão externo com cinco níveis de calibração como segue: 0,1 a 15 μ g/mL em diclorometano (CH_2Cl_2). Todos os padrões utilizados foram preparados no dia da análise com um volume de injeção de 1 μ L e injetados pelo menos 6 vezes.

5.5.4 Amostragem de BTEX

O BTEX foi coletado utilizando uma bomba amostradora à vácuo de baixa vazão (Vigo-ar/MODELO Alpha III), controlador de fluxo, medidor de fluxo e mangueira acopladas em tubos 7cm de comprimento e 4mm DI (MARCA 226-01 SKC-ANASORB CSC), com 100mg de carvão ativado da casca de coco verde (20/40mesh) na camada analítica e 50mg de carvão ativado na camada de controle ou branco separados por espuma de poliuretano (Figura 23).



Figura 23. Tubos amostrador ANASORB-CSC (100mg/50mg) utilizado na amostragem de BTEX nos postos de gasolina.

Os cartuchos de amostragem contendo material adsorvente tiveram suas extremidades abertas somente no ato da coleta, os quais foram presos a entrada de ar da bomba utilizando-se para-filme para uma vedação completa. Em seguida o ar ambiente foi coletado durante 8 horas, numa faixa de vazão de 400-600 mL/min, a uma altura de 1,5 m e próximo às bombas de gasolina ficando afastado da parede (Figura 24).

A calibração da bomba de amostragem foi realizada antes e após cada coleta com um auxílio de um bolhometro e o erro na variação das vazões calculado ficou entre 2-9%, segundo a Equação 11.

Decorridos o tempo de amostragem, os tubos tiveram suas extremidades vedadas com para-filme e envoltos em filme plástico, seguidos de folhas de alumínio e refrigerados até a análise.



Figura 24. Sistema de amostragem utilizado na determinação de BTEX nos postos e gasolina.

5.5.5 Extração e análise dos tubos de adsorvente

Após a amostragem, a seção principal (100mg) e controle (50mg) foram transferidas para vials de 2,0mL e extraídas com 500 μ L de CH₂Cl₂ com agitação por 50 minutos. Cada amostra foi injetada três vezes. Como prova em branco e obedecendo ao mesmo processo de dessorção, o mesmo foi realizado para o tubo de carvão ativado sem exposição aos poluentes, para verificação da contaminação dos solventes.

5.5.6 Método cromatográfico

As amostras foram analisadas utilizando um GC/MS acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo DSQ (Shimadzu-MODELO QP2010 *Plus*). A coluna utilizada foi uma RTX-5MS (fase estacionária 5% fenil, 95% polidimetilsiloxano), 30m de comprimento com 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de fase. O fluxo do gás de arraste (Hélio) foi de 1mL. min⁻¹ e velocidade linear de 25 cm s⁻¹. O modo de injeção foi splitless com uma

temperatura de admissão de 180°C e um volume injetado de 1µL. O Programa de temperatura foi: 40°C durante 1minuto, aquecimento a uma taxa de 5°C até 70°C, em seguida uma taxa de 20°C até 250°C. A temperatura da fonte de ionização por elétrons e da interface da fonte de íons, foi de 200°C, e 230°C, respectivamente. O espectrômetro de massa correu no modo SIM (*Selective Ion Monitoring*) e cada composto teve pelo menos três fragmentos de íons monitorados. Os íons principais dos compostos monitorados simultaneamente foram: benzeno (m/z 77, 52, 78); tolueno (m/z 65, 91, 92) e etilbenzeno (m/z 77, 91, 105, 106) e xilenos (m/z 77, 91, 92, 105, 106, 120). Os compostos foram identificados baseados nos seus tempos de retenção relativa e razão de íons.

5.6 Quantificação do BTEX

A partir dos resultados obtidos nos cromatogramas podemos utilizar a Equação 13 para obtenção das concentrações (C) de benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno, o-xileno e p-xileno nos pontos e áreas amostrados (NIOSH, 2003).

$$C = \frac{[(M_A + M_B) - (MB_A + MB_B)]}{V} \quad \text{Eq. 13}$$

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

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

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

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

V = volume de ar amostrado em m³

5.7 Qualificação do Equipamento

A qualificação do equipamento (CG/MS SHIMADZU QP-2010 *plus*) foi realizada de acordo com um programa de garantia da qualidade que atendesse aos requisitos estabelecidos pelo fabricante. Foram realizados programas de manutenção preventiva, calibrações e verificações periódicas conforme programa de garantia do laboratório de análises-traços (LAT). Para o sistema GC/MS, um

resumo dos parâmetros de qualificação instrumental definido em função das condições de operação e do método cromatográfico utilizado neste estudo é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de qualificação do cromatógrafo CG/MS SHIMADZU QP-2010 *plus* utilizados neste estudo.

Sistema GC/MS	Monitoramento	Crerios
Vazamentos (check leaks)	Digital	Altura do pico m/z 28 não pode ser 2 vezes a altura m/z 18
PFTBA (perfluorotributilamina)	<i>Autotune</i>	Monitoramento dos picos 69, 219 e 502
Valores de picos Base	<i>Autotune</i>	18 ou 69
FWHM	<i>Autotune</i>	0,5 - 0,7
Detector	<i>Autotune</i>	< 2kV
Voltagem de ionização	<i>Autotune</i>	10-200V
Vácuo	Digital	< 10 ⁻⁴ Pa
Corrente de emissão	<i>Autotune</i>	10-350uA
Main-rod	<i>Autotune</i>	-20 a 20V

5.8 Avaliação dos parâmetros de análise

Para garantir a qualidade dos resultados obtidos foram calculadas algumas figuras de mérito para demonstrar que o método é adequado ao uso pretendido.

5.8.1 Seletividade

A seletividade, no presente trabalho, que é a medida da indiferença do método à presença, na amostra, de espécies que poderiam interferir na determinação do analito, foi avaliada utilizando um detector seletivo, espectrômetro de massa (EM), acoplado ao GC (Leite, 2008). Este comparou o espectro do pico de uma amostra com o de um padrão, utilizando o modo SIM (*selective ion monitoring*), o qual foi usado como uma indicação da presença do composto puro, ou seja, livre de interferentes, mediante o monitoramento dos íons: benzeno RT=2,761, m/z 78; tolueno TR=4,357, m/z=92; etilbenzeno TR = 6,613, m/z 106; p,m-xileno TR= 6,831min, m/z 106; o-xileno TR=7,461, m/z106.

5.8.2 Linearidade

A quantificação dos analitos requer o conhecimento da dependência entre a resposta medida e a sua concentração. Através do estudo da linearidade é possível demonstrar se o método analítico é capaz de produzir uma resposta diretamente proporcional a concentração do analito na amostra dentro de uma faixa analítica especificada (Brito *et al.*, 2003; Esteves *et al.*, 2007; Ribani *et al.*, 2004).

A relação matemática entre o sinal e a concentração do analito de interesse foi expressa através das equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação (R). Considerou-se como evidência de uma correlação fortíssima dos dados para linha de regressão, valores de $R > 0,990$ (Brito *et al.*, 2003; Azevedo, 2007).

5.8.3 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, podendo ser considerada em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (Ribani *et al.*, 2004; Leite, 2008).

Neste estudo, a precisão foi expressa como o desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) de uma série de medidas, através da Equação 14:

$$\text{DPR} = s / \text{CMD} \times 100 \text{ (Eq. 14)}$$

Onde, DPR é o desvio padrão relativo; s o desvio padrão e CMD a concentração média determinada.

O valor máximo aceitável de DPR geralmente irá depender da metodologia empregada, da concentração do analito na amostra, do tipo de matriz e da finalidade do método, porém, não se deve ultrapassar 5%. No entanto, em métodos de análises de traços são aceitos DPR de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. A avaliação da precisão do método analítico para determinação de CCs e BTEX foi realizada com base na repetibilidade dos dados (Ribani *et al.*, 2004).

5.8.4 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção expressa a menor concentração do analito que pode ser detectada em uma amostra sob as condições experimentais estabelecidas. O LD neste trabalho foi calculado baseado nos parâmetros da curva analítica (INMETRO, 2003; Leite, 2008). De acordo com Ribani *et al.*, (2004), o limite de detecção de um método analítico é determinado a partir do quociente entre o desvio padrão da equação da linha de regressão e o coeficiente angular da curva analítica e este multiplicado por 3, de acordo com a Equação 15.

$$LD = \frac{3S}{a} \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde, s é o desvio-padrão da curva de analítica de regressão e a é o coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.

5.8.5 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. O LQ do método desenvolvido neste estudo foi calculado a partir do LD, sendo equivalente a 10 vezes o quociente entre o desvio padrão da equação da linha de regressão e o coeficiente angular da curva analítica (Ribani *et al.*, 2004; Swartz e Kruul, 1998).

$$LQ = \frac{10S}{a} \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde, s é o desvio-padrão da curva de analítica de regressão e a é o coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 BTEX

6.1.1 Calibração do Equipamento

A calibração do equipamento (CG/MS SHIMADZU QP-2010 *plus*) atendeu a todos os critérios estabelecidos pelo fabricante para um bom funcionamento do equipamento quanto à garantia das análises realizadas neste estudo. A Tabela 10 mostra os resultados das calibrações instrumentais realizadas durante o período de estudo, mostrando que o instrumento esteve adequado aos propósitos do experimento.

Tabela 10. Parâmetros de qualificação do cromatógrafo CG/MS SHIMADZU QP 2010 plus durante o período deste estudo.

Sistema GC/MS	Monitoramento		Critérios						
Vazamentos (check leaks)	Digital	Altura do pico m/z 28 não pode ser 2 vezes a altura m/z 18							
PFTBA (perfluorotributilamina)	Autotune	Monitoramento dos picos 69, 219 e 502							
Valores de picos Base	Autotune	18 ou 69							
FWHM	Autotune	0,5 - 0,7							
Detector	Autotune	< 2kV							
Voltagem de ionização	Autotune	10-200V							
Vácuo	Digital	< 10 ⁻⁴ Pa							
Corrente de emissão	Autotune	10-350uA							
Main-rod	Autotune	-20-20V							
Parâmetro	Data								
	13/07/2009	15/08/2009	17/09/2009	15/10/2009	13/11/2009	14/12/2009	13/02/2010	15/03/2010	13/04/2010
Vazamentos (check leaks)	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok
PFTBA (perfluorotributilamina)	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok
Valores de picos Base	69	69	69	69	69	69	69	69	69
FWHM	056- 0,62	056-0, 62	056-0, 62	056-0, 62	056-0, 62	056-0, 62	056-0, 62	056-0, 62	056-0, 62
Detector	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.86	0.86	0.86	0.86
Voltagem de ionização	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Corrente de emissão	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Main-rod	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5	-3,5
Vácuo	1,1.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁴
Situação	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

6.1.2 Análise cromatográfica de BTEX

Para analisar os BTEX coletados no ar dos postos de gasolina, foi desenvolvido e utilizado o método cromatográfico descrito na seção 5.5.6. Este método permitiu quantificar e separar os BTEX adsorvido nos cartuchos de amostragem, entretanto para os isômeros meta e para-xilenos, foi utilizado a soma desses compostos. A separação destes compostos foi priorizada frente aos objetivos da pesquisa e da presença destas substâncias no ar ambiente dos postos de gasolina, conforme relatado por Martins, *et al.*, (2007) e Oliveira *et al.*, (2007).

A Figura 25 mostra o cromatograma de uma mistura padrão de BTEX (5µg/mL) e uma amostra coletada no posto P1 com seus respectivos tempos de retenção em minutos. Esta mostra que utilizando o modo SIM (*selective ion monitoring*) o método cromatográfico desenvolvido é adequado para determinação de BTEX no ar dos postos de gasolina.

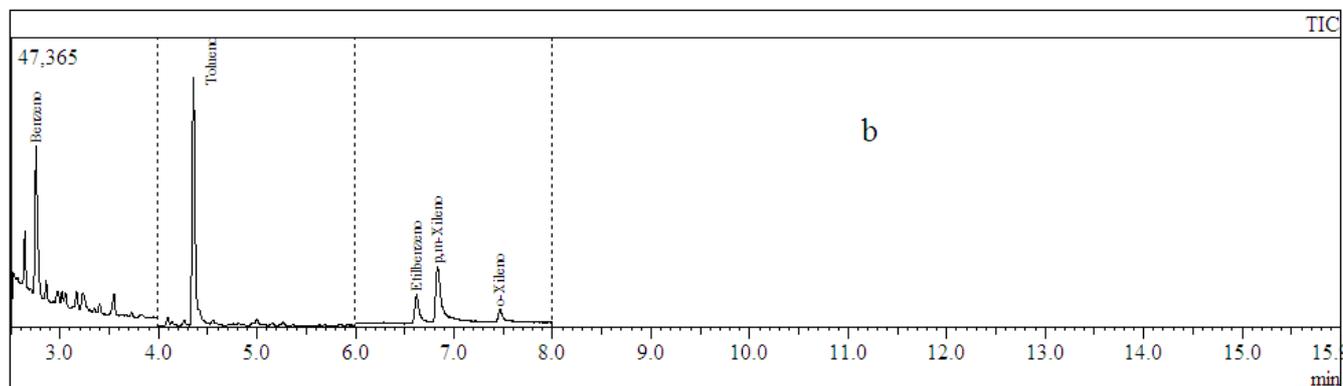
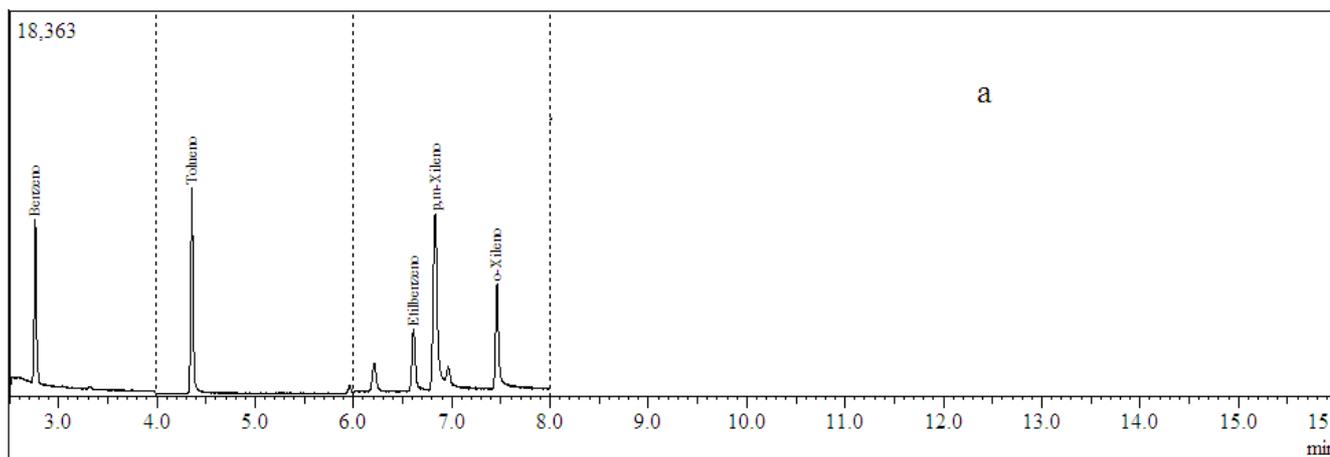


Figura 25. Cromatograma da solução padrão de BTEX 5µg/mL (a). Cromatograma de uma amostra de BTEX coletada no Posto 1 (b). Íons monitorados: benzeno RT=2,761, m/z 78; tolueno TR=4,357, m/z=92; etilbenzeno TR = 6,613, m/z 106; p,m-xileno TR= 6,831min, m/z 106; o-xileno TR=7,461, m/z106.

6.1.3 Seleção do fluxo de amostragem

O fluxo de amostragem foi selecionado baseado no método NIOSH 1501 e na literatura vigente usada para determinação de BTEX em postos de gasolina e em ambientes urbanos e industriais. Os métodos NIOSH 1501 e TO-02 da USEPA preconizam valores de fluxo de amostragem de 10-200mL/min e 20-500mL/min, respectivamente. No entanto, a literatura apresenta diversos trabalhos de determinação de BTEX usando amostragem ativa com tubos de carvão ativado com fluxos de 150mL/min; 270mL/min; 100-500mL/min; 1000mL/min, respectivamente (Lee et al., 2002; Halek et al., 2004; Hartle, 1993; Martins et al., 2007; Rodrigues et al., 2007).

Assim, foi escolhida uma faixa de fluxo similar ao registrado pela literatura de 400-600mL/min tomando o cuidado para que a mesma não fosse muito elevado e assim provocasse o arraste por força mecânica dos BTEX no adsorvente.

6.1.4 Otimização do tempo de coleta

O tempo de coleta das amostras de BTEX foi determinado num dos postos revendedores de combustíveis participantes do estudo em dias diferentes, sempre iniciando no mesmo turno e horário (6-14h) para os seguintes tempos de amostragem: 5, 6, 7, 8 e 9h. A umidade relativa do ar variou de 45 a 60%, enquanto que a temperatura variou de 27-30°C. As análises cromatográficas verificaram se as substâncias de interesse foram coletadas e o tempo onde havia a máxima captação de amostra (área), antes da saturação do cartucho.

Os resultados obtidos mostraram que uma amostragem de 8h numa faixa de fluxo de 400-600mL/min é suficiente para saturar a seção principal do cartucho de amostragem como mostra a Tabela 11. Nesta, a média das áreas obtidas mostra que o cartucho de carvão ativado atinge sua máxima capacidade de adsorção em

8h de amostragem, pois para um tempo de amostragem de 9h há a estabilização ou redução das áreas obtidas.

Tabela 11. Média das áreas de BTEX obtidas para os diferentes tempos de amostragem de 5 a 9h.

Composto	N=3				
	5h	6h	7h	8h	9h
Benzeno	4630	7086	9160	10551	10100
Tolueno	4486	6768	14699	17410	15775
Etilbenzeno	1119	1398	2286	3332	2675
p,m-xileno	1756	3584	4504	6337	5971
o-xileno	633	765	1031	1092	815

A literatura mostra que este tempo de amostragem está de acordo com muitos trabalhos que avaliaram os níveis de BTEX em ambientes internos e externos. Machado et al., (2000), usando um fluxo de 200mL/min utilizou um tempo de amostragem de 9h para determinar os níveis de BTEX em ambientes climatizados. Enquanto que Martins et al., (2007) e Rodrigues et al., (2007), utilizando um fluxo de 1L/min utilizaram um tempo de amostragem de 6h para determinação de BTEX em áreas urbanas e industriais.

Os resultados de desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (%CV) para a análise de BTEX numa de amostragem de 8h é mostrado na Tabela 12. Nesta, os resultados de coeficiente de variação (%CV) variaram de 7,65% a 21,77%. Os resultados de %CV mostraram baixa dispersão para os valores em torno da média, exceto para o-xilenos que apresentaram valores de %CV acima de 20%. A literatura relata que são aceitos %CV de até 20% para métodos de análise traços, enquanto que, os órgãos NIOSH e OSHA recomendam valores de %CV abaixo de 10,6% (Ribani et al., 2004).

Tabela 12. Análise do desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (CV) para um tempo de amostragem de 8h para BTEX.

N	Composto				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p,m-xileno	o-xileno
1	10124	16379	3376	5543	925
2	10047	16467	3241	6844	988
3	11483	19384	3381	6626	1365
Média	10551,3	17410	3332,6	6337,6	1092,6
sd	807,7	1710,1	79,4	696,7	237,9
%CV	7,65	9,82	2,38	10,99	21,77

6.2 Avaliação dos parâmetros de análise

6.2.1 Seletividade

A seletividade do método cromatográfico foi avaliada utilizando um detector seletivo, o espectrômetro de massa, acoplado ao GC. Este comparou o espectro do pico de uma amostra com o de um padrão, utilizando o modo SIM (*selective ion monitoring*), o qual foi usado como uma indicação da presença do composto puro, ou seja, livre de interferentes que estejam presentes na amostra (Ribani et al., 2004). A Figura 26 mostra a comparação dos cromatogramas das amostras e padrões utilizados como parâmetro de avaliação da seletividade do método cromatográfico. Esta mostra que o método utilizado é adequado para determinação de BTEX nas condições experimentais usadas, onde é possível afirmar que nenhum composto interferiu na determinação de BTEX.

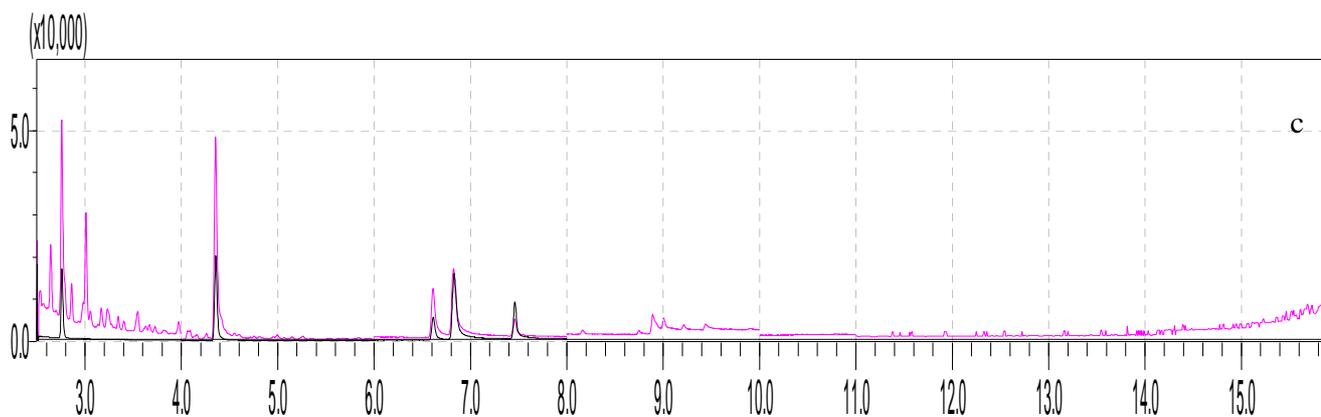
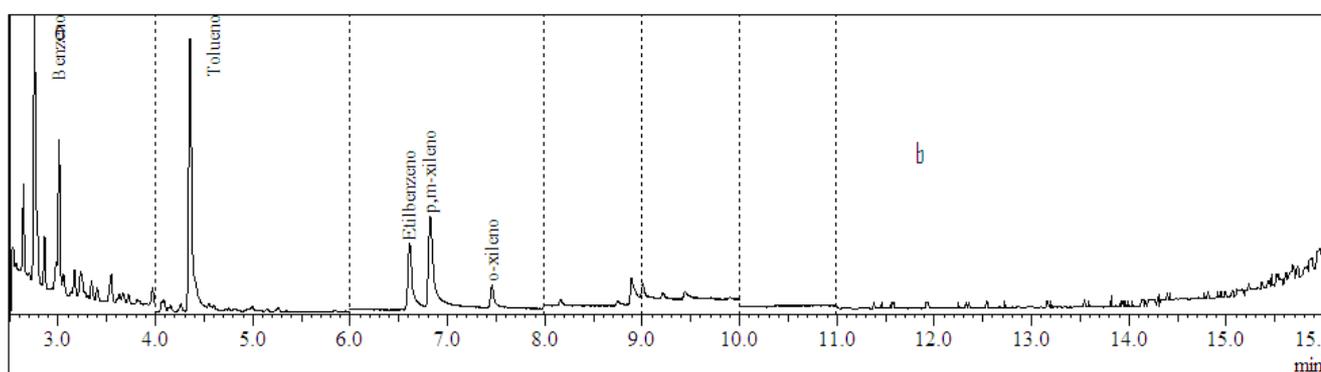
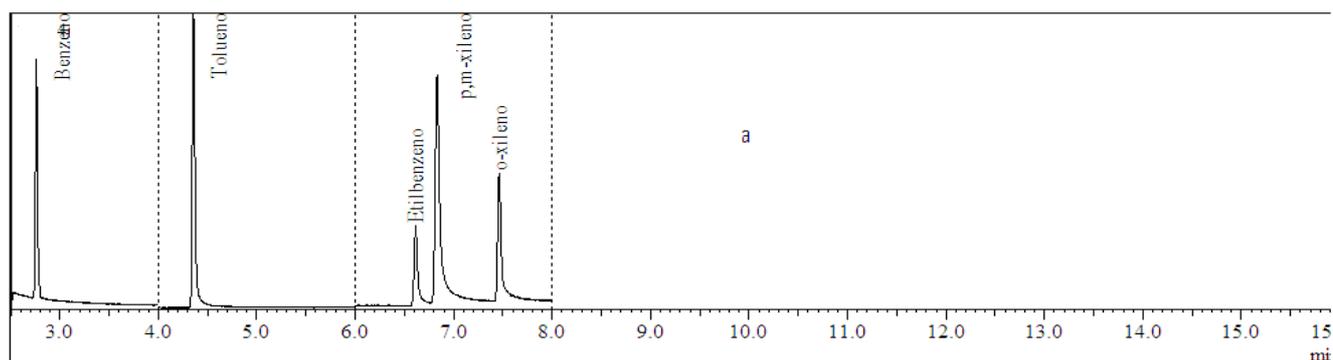


Figura 26. Cromatograma da solução padrão de BTEX 10µg/mL (a). Cromatograma de uma amostra de BTEX coletada no Posto 2 (b). Comparação dos cromatogramas a e b (c). Íons monitorados: benzeno RT=2,761, m/z 78; tolueno TR=4,357, m/z=92; etilbenzeno TR = 6,613, m/z 106; p,m-xileno TR= 6,831min, m/z 106; o-xileno TR=7,461, m/z106.

6.2.2 Linearidade

A linearidade reflete a capacidade do método de produzir uma resposta diretamente proporcional a concentração do analito na amostra dentro de um intervalo especificado. Após a construção das curvas analíticas de BTEX os resultados dos testes foram tratados estatisticamente para que fosse avaliada a linearidade do método em relação a presença de BTEX nas amostras de ar dos postos de gasolina.

Com freqüência, a linearidade é avaliada através do coeficiente de correlação (R), que expressa a relação de x e y na curva, onde se espera um valor ideal próximo de 1, ou seja, quanto mais próximo da unidade, maior a probabilidade de existir uma relação linear definida. A Tabela 13 mostra os coeficientes de correlação das curvas analíticas de BTEX estudados. Os resultados mostraram que o coeficiente de correlação apresentou valores acima de 0,995, indicando boa linearidade do método para BTEX de acordo com as normas da ANVISA, (2003). Assim, a linearidade foi aceita na faixa de estudo para BTEX.

Tabela 13. Parâmetros das curvas analíticas de BTEX ($y = ax + b$) obtidas por padronização externa (Apêndice 1).

Compostos	Equação da reta	Coefficiente de determinação (R^2)	Coefficiente de correlação (R)	Faixa trabalho ($\mu\text{g/mL}$)
Benzeno	$y=1568,2x - 231,86$	0,992	0,996	0,1-15
Tolueno	$y= 2119x -730,98$	0,990	0,995	0,1-15
Etilbenzeno	$y = 806,67x - 82,662$	0,989	0,995	0,1-15
p,m-xileno	$y = 2913,4x-1098,4$	0,995	0,997	0,1-15
o-xileno	$y=1209,7x-269, 78$	0,996	0,998	0,1-15

A linearidade do método analítico também foi verificada através de uma análise de variância, comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} obtidos das curvas de calibração. Através do teste de variância foi verificado quantas vezes a variação do fator (concentração BTEX) é maior do que a variação provocada pelo acaso. Segundo a literatura, para que a reta seja linear, o ideal é que o valor F_c ,

seja no mínimo, maior que dez vezes o valor de F_t (Barros, 2002). O valor de F_c é obtido da razão entre MQ_R (média quadrática devido a regressão) e MQ_r (média quadrática residual), ambas mostradas na Tabela 14. Nesta observa-se que os compostos apresentaram boa linearidade para o método proposto, pois os valores de F_c foram no mínimo dez vezes maior que F_t . Além disso, as regressões obtidas para as curvas analíticas de BTEX listadas na Tabela 14 mostraram ser estaticamente significativas no nível de confiança 95%.

Tabela 14. Resultados da análise de variância das curvas analíticas de BTEX obtidas por padronização externa ($gl_1=1$ e $gl_2=5$).

Compostos	SQ_R	MQ_R	SQ_r	MQ_r	F_c	F_t
Benzeno	$4,65.10^8$	$4,65.10^8$	$3,66.10^6$	$7,33.10^5$	634,35	6,61
Tolueno	$8,49.10^8$	$8,49.10^8$	$8,24.10^5$	$1,64.10^6$	515,3	6,61
Etilbenzeno	$1,23.10^8$	$1,23.10^8$	$1,30.10^6$	$2,60.10^5$	474,45	6,61
p,m-xileno	$1,61.10^9$	$1,61.10^9$	$8,01.10^6$	$1,60.10^6$	1002,31	6,61
o-xileno	$2,77.10^8$	$2,77.10^8$	$1,05.10^6$	$2,10.10^5$	1320,16	6,61

SQ_R =soma quadrática devido à regressão; gl_1 grau de liberdade de SQ_R ; MQ_R média quadrática devido a regressão; SQ_r soma quadrática residual; gl_2 grau de liberdade de SQ_r ; MQ_r média quadrática residual; $F_c = MQ_R / MQ_r$; F_t ponto de porcentagem da distribuição F em nível de 95% de confiança.

6.2.3 Precisão do método

Para a avaliação da repetibilidade do método proposto foram calculados os coeficientes de variação dos ensaios feitos com soluções padrões teste de BTEX, em um total de 8 repetições. A Tabela 15 mostra as concentrações médias obtidas, desvio-padrão e o coeficiente de variação para verificação da precisão.

Os valores de CV obtidos para as soluções padrões teste de BTEX ficaram em sua maioria abaixo do limite estabelecido pela NIOSH (%CV 10,6) para $N=15$. Entretanto, Hubber, (1998) relata que em métodos de análise traços ou impurezas, são aceitos %CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Podemos assim concluir que o método apresenta precisão para determinação de BTEX no ar de postos de gasolina na cidade de Fortaleza.

Tabela 15. Média das concentrações(x)($\mu\text{g/mL}$), desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (%CV) do teste de precisão em função da repetitividade.

Compostos	Teste 1(N=8)		Teste 2(N=8)		Teste 3(N=8)	
	$x \pm s$	%CV	$x \pm s$	%CV	$x \pm s$	%CV
Benzeno	0,532 \pm 0,028	5,44	3,97 \pm 0,47	11,93	14,48 \pm 0,99	6,837
Tolueno	0,673 \pm 0,023	3,54	3,53 \pm 0,67	19,20	15,69 \pm 0,98	6,272
Etilbenzeno	0,545 \pm 0,044	8,08	4,48 \pm 0,49	10,96	17,09 \pm 2,31	13,51
p,m-xileno	0,689 \pm 0,020	2,93	4,41 \pm 0,36	8,29	16,61 \pm 1,81	10,92
o-xileno	0,494 \pm 0,039	8,07	4,56 \pm 0,30	6,61	16,95 \pm 1,96	11,61

6.2.4 Limite de detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação do método foram estabelecidos como descrito no item 5.8.4 e 5.8.5. Os resultados obtidos para determinação do LD e LQ para BTEX são mostrados na Tabela 16. Nesta, os valores de LD e LQ mostraram boa detectabilidade no sistema de CG-MS.

Tabela 16. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método analítico para BTEX.

Compostos	LD ($\mu\text{g/mL}$)	LQ ($\mu\text{g/mL}$)
Benzeno	0,00956	0,0956
Tolueno	0,00353	0,0353
Etilbenzeno	0,00929	0,0929
p,m-xileno	0,00257	0,0257
o-xileno	0,00867	0,0867

6.3 Avaliação da concentração de BTEX nos postos de gasolina

6.3.1 Período Seco

6.3.1.1 Níveis de concentração de BTEX

As concentrações médias mensais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão, faixa de concentração, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa do ar (%) de BTEX realizados durante os meses de setembro-dezembro de 2009 nos postos de gasolina participantes do estudo são mostradas na Tabela 17. Nesta, podemos verificar que o mês de setembro apresentou as maiores médias mensais de concentração de BTEX para uma jornada de trabalho de 8h ao longo do período de amostragem, enquanto que o mês de dezembro apresentou os menores níveis, exceto para o posto 3. A grande amplitude dos resultados verificada ao longo dos meses pode ser atribuída as diferentes condições de amostragem como: venda de gasolina, fluxo de veículos nos postos, temperatura ambiente, velocidade do vento, umidade relativa e vias de tráfego próximo aos postos (Oliveira et al., 2007).

A análise de variância (ANOVA one way) mostrou que os níveis de concentração de BTEX para os diferentes meses de amostragem são significativamente diferentes para um nível de confiança de 93% para o posto P1, 98% para posto P2 e 90% para o posto P3.

As faixas de concentrações observadas para o mês de setembro variaram de 52,34-115,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para benzeno; 117,1-132,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para tolueno; 60,45-66,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para etilbenzeno; 37,92-4097 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para p,m-Xileno e 15,54-16,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o-Xileno, os quais se mostraram juntamente com os demais meses, abaixo dos limites ocupacionais estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais para uma jornada de trabalho de 8h/dia.

Os valores médios mensais de benzeno para uma jornada de trabalho de 8h de acordo com a Tabela 17 ficaram abaixo dos resultados obtidos por Periago et al., (1997); Periago e Prado, (2005) e Oliveira et al., (2007) em estudos de avaliação dos níveis de concentração de BTEX em postos de gasolina que obtiveram valores médios de 472 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (faixa 164-774 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); 163 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (faixa 35-564 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e 262 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (faixa 72-652 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), respectivamente. Vale ressaltar que uma comparação direta entre os diferentes trabalhos é difícil, haja vista à utilização de diferentes condições experimentais, métodos de amostragem e análise.

Uma comparação direta entre os postos de gasolina e os níveis de

concentrações mensais de BTEX para uma jornada de trabalho de 8h no ar, revelou que o posto 2 apresentou os maiores níveis de concentração em todos os meses estudados seguido pelo posto 3 e posto 1 com os menores níveis. Este perfil observado é resultado do volume de gasolina comercializado nos postos que mostra uma relação direta com os níveis de concentração, além das diferentes condições experimentais. Periago, et al., (1997), relata que durante as operações de abastecimento de carros, um volume de ar saturado com vapor de gasolina é evacuado do tanque de combustível dos carros, sendo exatamente igual ao volume de gasolina bombeado. Assim, como o posto 2 se destaca pelo maior volume de gasolina comercializado é esperado altos níveis destes compostos no ar. A Figura 27 mostra a comparação entre os postos de gasolina e as concentrações mensais de BTEX no ar para uma jornada de trabalho de 8h.

Tabela 17. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de BTEX para uma jornada de trabalho de 8h durante os meses de setembro-dezembro/2009 para os Postos P1, P2 e P3.

Composto	P1				P2				P3			
	Setembro				Setembro				Setembro			
	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%
Benzeno	52,34 \pm 22,59	28,87-73,94			115,3 \pm 33,79	88,97-153,4			59,43 \pm 29,30	29,16-87,66		
Tolueno	117,1 \pm 38,58	72,67-136,4			146,14 \pm 29,07	118,2-176,2			132,2 \pm 31,88	96,22-156,9		
Etilbenzeno	60,45 \pm 15,83	42,24-70,99	27,2-34,7	70-47	66,96 \pm 18,32	54,43-87,99	28,3-35,4	72-34	64,15 \pm 14,98	46,98-74,52	27,3-33,1	73-44
p,m-Xileno	37,92 \pm 13,51	22,36-46,65			40,97 \pm 14,60	31,83-57,82			39,80 \pm 8,777	29,74-45,86		
o-Xileno	16,99 \pm 5,566	10,58-20,61			16,95 \pm 7,458	12,18-25,55			15,54 \pm 1,729	14,16-17,48		
	Outubro				Outubro				Outubro			
Benzeno	34,85 \pm 19,41	11,26-48,58			47,89 \pm 14,56	31,11-57,27			23,41 \pm 6,782	15,75-28,65		
Tolueno	46,65 \pm 14,82	12,29-57,14			66,37 \pm 10,03	56,18-76,25			35,36 \pm 2,639	32,49-37,68		
Etilbenzeno	16,52 \pm 3,910	5,229-19,29	27,3-36,9	73-39	38,92 \pm 9,379	30,21-48,85	26,9-34,0	73-46	18,95 \pm 4,416	14,60-23,43	27,7-34,2	69-53
p,m-Xileno	11,22 \pm 3,458	4,104-13,67			22,13 \pm 8,072	14,67-30,70			11,80 \pm 1,990	10,06-13,97		
o-Xileno	4,958 \pm 1,486	2,964-6,009			7,793 \pm 4,825	4,480-13,33			5,183 \pm 1,459	3,607-6,489		
	Novembro				Novembro				Novembro			
Benzeno	26,75 \pm 6,667	22,09-34,39			41,82 \pm 32,27	22,49-79,09			40,07 \pm 10,52	33,24-52,20		
Tolueno	52,37 \pm 10,22	43,88-63,72			85,80 \pm 77,75	25,50-173,5			26,88 \pm 4,499	21,69-29,68		
Etilbenzeno	20,06 \pm 4,030	16,70-24,91	27,1-35,1	70-35	37,37 \pm 37,25	20,30-80,10	26,6-35,6	73-45	13,40 \pm 4,019	9,362-17,40	26,5-36,6	71-39
p,m-Xileno	11,02 \pm 2,541	8,812-13,80			23,03 \pm 23,44	8,504-50,08			7,427 \pm 1,765	5,618-9,146		
o-Xileno	4,465 \pm 0,7695	3,874-5,413			3,424 \pm 1,732	1,559-4,984			3,453 \pm 0,5151	2,931-3,961		
	Dezembro				Dezembro				Dezembro			
Benzeno	16,12 \pm 2,585	13,18-18,03			37,80 \pm 24,43	11,85-60,36			33,12 \pm 6,795	26,61-40,17		
Tolueno	18,52 \pm 1,127	17,53-19,75			42,66 \pm 28,12	14,37-70,62			40,39 \pm 8,485	32,27-49,20		
Etilbenzeno	7,394 \pm 2,662	5,663-10,46	27,2-36,1	71-42	21,10 \pm 16,03	5,720-37,72	27-34,5	78-47	20,04 \pm 1,897	17,92-21,58	27,3-34,6	70-44
p,m-Xileno	6,248 \pm 0,9610	5,290-7,212			12,50 \pm 7,921	4,528-20,37			11,77 \pm 0,3372	11,54-12,16		
o-Xileno	3,551 \pm 0,5489	2,961-4,047			5,493 \pm 2,653	2,758-8,057			5,926 \pm 0,3640	5,538-6,260		

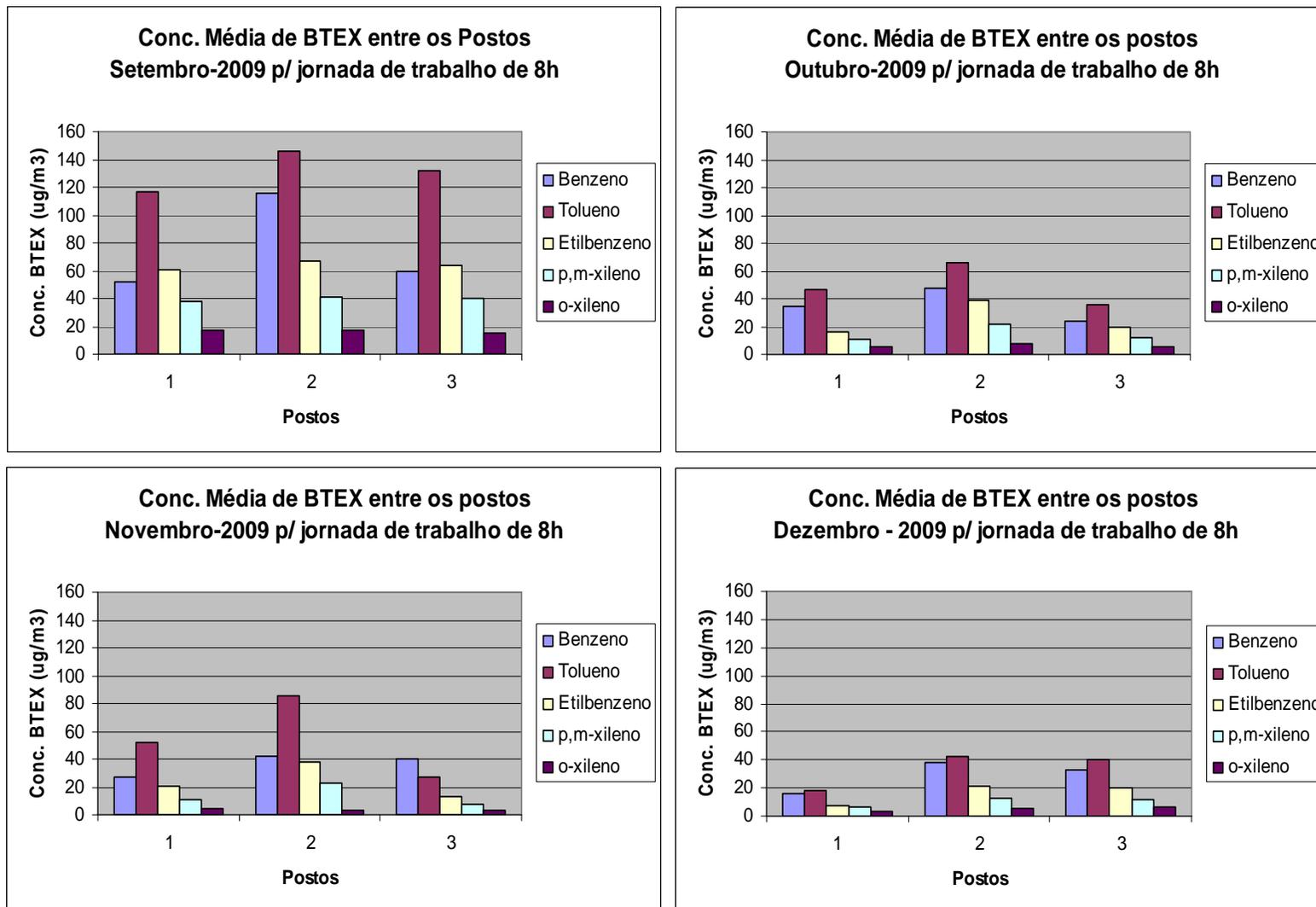


Figura 27. Comparação entre os postos de gasolina e as concentrações médias mensais de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) no ar para uma jornada de trabalho de 8h/dia.

6.3.1.2 Relação entre a concentração de BTEX e o volume de gasolina comercializado

Os resultados das concentrações mensais de BTEX realizados durante os meses de setembro-dezembro de 2009 nos postos de gasolina participantes do estudo para uma jornada de trabalho de 8h foram mostrados na Tabela 17. Nesta, podemos verificar que o mês de setembro apresentou os maiores picos de concentração de BTEX durante o período de amostragem, enquanto que o mês de dezembro apresentou os menores níveis, exceto para o posto 3. A literatura relata que o volume de gasolina vendida é um dos parâmetros que pode afetar as concentrações de BTEX no ar dos postos de gasolina. Pois, durante o processo de abastecimento, a corrente de ar saturada com vapor de gasolina é evacuada do tanque de combustível do automóvel. Onde, o volume de ar é exatamente igual ao volume de gasolina abastecida. Por esta razão, o volume de gasolina vendida durante um expediente de trabalho pode ter uma influência decisiva na contaminação do ar próximo à zona de respiração dos frentistas expostos (Souza, 2004; Periago e Prado, 2007).

A análise da relação entre o volume de gasolina vendida durante um expediente (8h) e a concentração de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) no ar para os trabalhadores frentistas foi realizada como mostra a Tabela 18. Nesta, podemos verificar uma estreita relação entre os níveis de BTEX no ar e o volume de gasolina vendido para todos os meses de amostragem a partir do coeficiente de correlação que apresentou valores superiores a $R > 0,845$.

Resultados semelhantes foram verificados por Lagorio et al., (1994), Periago et al., (1997) e Periago e Prado, (2005) estudando a exposição de frentistas a benzeno e hidrocarbonetos aromáticos em postos de gasolina, respectivamente. Nestes trabalhos uma relação significativa foi observada com valores de R variando de 0,45-0,81 e 0,64-0,88.

Apesar dos elevados índices de BTEX relacionarem-se com o volume de gasolina abastecido, deve-se considerar também outros fatores como: contribuição dos veículos em avenidas e ruas próximas, as perdas evaporativas

de outros combustíveis, tempo de abastecimento e velocidade do vento.

Tabela 18. Parâmetros da regressão linear $y = a + bx$, onde y é a concentração média mensal no ar de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e x o volume de gasolina vendida por expediente (8h).

Compostos	Período	a	b	R
		P1		
Benzeno	Set-dez	-11,534	0,0762	0,958
Tolueno	Set-dez	-66,229	0,2159	0,996
Etilbenzeno	Set-dez	-42,839	0,1192	0,974
p,m-Xileno	Set-dez	-24,829	0,0716	0,956
O-Xileno	Set-dez	-10,264	0,0307	0,934
P2				
Benzeno	Set-dez	-24,716	0,0439	0,962
Tolueno	Set-dez	-20,630	0,0544	0,986
Etilbenzeno	Set-dez	-4,880	0,0236	0,996
p,m-Xileno	Set-dez	-4,081	0,0147	0,998
O-Xileno	Set-dez	-4,484	0,0066	0,892
P3				
Benzeno	Set-dez	-2,982	0,0505	0,976
Tolueno	Set-dez	-62,768	0,1461	0,872
Etilbenzeno	Set-dez	-27,866	0,0686	0,858
p,m-Xileno	Set-dez	-17,788	0,0427	0,845
O-Xileno	Set-dez	-5,5555	0,0157	0,851

O teste unilateral de análise de variância (ANOVA one way) usado como teste estatístico da diferença entre os volumes de gasolina vendido em cada mês com a respectiva concentração média para uma jornada de trabalho de 8h, avaliou a qualidade do ajuste linear para a relação. A análise dos dados da linearidade demonstrou ser a regressão linear significativa, bem como não foi evidenciada a falta de ajuste do modelo, uma vez que, os valores de F calculado foram maiores que os de F crítico no nível de confiança de 95% (Tabela 19).

Tabela 19. Análise de variância da relação entre a concentração média mensal de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e o volume de gasolina vendida por expediente (8h) durante os meses de setembro-dezembro de 2009.

Período	Faixa de Gasolina vendida em Litros (8h/dia)	Fonte da variação	SQ	MQ	gl	F _c	F _t	Nível de Confiança
P1								
Set-Dez	837,6 - 374,71	Entre grupos	1014195,03	202839	5	30,655	2,772	95%
		Dentro dos grupos	119101,33	6616,74	18			
		Total	1133296,36		23			
P2								
Set-Dez	3068,89 -1171,1	Entre grupos	12036251,23	2407250	5	22,358	2,772	95%
		Dentro dos grupos	1937970,049	107665	18			
		Total	13974221,28		23			
P3								
Set-Dez	1221,2 - 805,9	Entre grupos	2142285,352	428457,1	5	28,517	2,772	95%
		Dentro dos grupos	270435,47	15024,19	18			
		Total	2412720,83		23			

6.3.1.3 Influência da temperatura e umidade

A influência da temperatura foi verificada mediante a normalização da concentração mensal de BTEX no ar dividida pelo volume de gasolina vendida por expediente (8h) durante os meses de setembro-dezembro de 2009 (Tabela 20).

Os resultados da análise de variância (ANOVA one way) mostraram que existe uma diferença significativa nas concentrações de BTEX no ar para os postos P1, P2 e P3 num nível de confiança de 95% intimamente relacionadas com as seguintes faixas de temperatura 27,1-36,9°C no posto P1, 26,6-35,6°C no posto P2 e 26,5-36,6°C para o posto P3 durante os meses de setembro-dezembro/2009.

A literatura relata que as condições climáticas de países com elevadas temperaturas no verão, podem aumentar o risco de exposição durante a jornada de trabalho dos frentistas em postos de gasolina (Periago e Prado, 1997).

Tabela 20. Análise de variância dos valores de padronização da concentração mensal de BTEX no ar dividida pelo volume de gasolina vendida por expediente (8h) durante os meses de setembro-dezembro de 2009.

Período	Faixa T(°C) Umidade (%)	Fonte da variação	SQ	MQ	gl	F _c	F _t	Nível de Confiança
P1								
Set-Dez	27,1-36,9	Entre grupos	1,53 10 ⁻²	3,83 10 ⁻³	4	8,636	3,055	95%
		Dentro dos grupos	6,65 10 ⁻³	4,44 10 ⁻⁴	15			
	73-35	Total	2,20 10 ⁻²		19			
P2								
Set-Dez	26,6-35,6	Entre grupos	3,60 10 ⁻³	9,01 10 ⁻⁴	4	53,94	3,055	95%
		Dentro dos grupos	2,50 10 ⁻⁴	1,67 10 ⁻⁵	15			
	78-34	Total	3,85 10 ⁻³		19			
P3								
Set-Dez	26,5-36,6	Entre grupos	7,97 10 ⁻³	1,99 10 ⁻³	4	7,114	3,055	95%
		Dentro dos grupos	4,20 10 ⁻³	2,80 10 ⁻⁴	15			
	73-39	Total	1,22 10 ⁻²		19			

A influência da umidade sobre a emissão de BTEX também mostrou o mesmo perfil que a temperatura. Entretanto, a literatura relata que valores de umidade relativa superiores a 60% podem interferir na adsorção do carvão ativado, caso haja saturação da seção analítica do tubo de carvão utilizado na amostragem, o que não foi verificado no presente trabalho (Souza, 2004).

6.3.1.4 Razão de emissões

Para avaliar a procedência da poluição por BTEX utilizou-se as razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), como indicativo de emissão da evaporação de combustíveis, mas que também reflete a contribuição de tráfego de automóveis e a queima de biomassa (Bravo et al., 2002; Hoque et al., 2008).

Os resultados das razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), obtidas durante os meses de setembro-dezembro/2009, bem como o coeficiente de correlação entre os compostos são mostrados na Tabela 21.

Nesta, podemos verificar que a razão B/T variou de 0,44-0,95 no P1; 0,48-0,93 no P2 e 0,44-1,49 no P3. Estes valores mostram claramente que as emissões de BTEX em postos de combustíveis são oriundas das emissões evaporativas de combustíveis, uma vez que as razões obtidas estão de acordo com os valores encontrados por diversos autores que avaliaram os níveis de BTEX em postos de gasolina (Periago et al., 1997; Jo e Song, 2001; Oliveira et al., 2007). Haja vista, que os valores de razão B/T para fontes móveis (exaustão de carros) variam de 0,3-0,5 (Fernandes et al., 2002).

Os valores das razões B/T; E/B; p,m-X/B e o-X/B indicaram que as emissões evaporativas são as principais fontes de BTEX nos postos de gasolina. Uma análise dos coeficientes de correlação linear entre as espécies, revelou que os valores de R ficaram acima de 0,82, indicando uma boa relação linear entre as espécies. Essa boa relação linear é uma clara indicação de que os BTEX têm a mesma origem (emissões evaporativas) (Murena, 2007; Buczynska et al., 2009). Os baixos valores observados para as razões E/B; p,m-X/B e o-X/B mostram que

o níveis de benzeno nos postos de combustíveis são bastante elevados e que muitas espécies reativas (etilbenzeno e xilenos) foram expostas a degradação fotoquímica (Hoque et al., 2008).

Tabela 21. Razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), para os meses de setembro-dezembro/2009, bem como o coeficiente de correlação (R) entre os compostos.

Razões	Set	Out	Nov	Dez	R	Periago et al., 1997	Jo e Song, 2001	Oliveira et al., 2007	Oliveira et al., 2007
P1									
Benzeno/Tolueno	0,447	0,747	0,511	0,870	0,955	0,839	0,661	0,889	0,920
Etilbenzeno/ Benzeno	1,154	0,474	0,749	0,458	0,928	-	0,221	0,305	0,247
p,m-Xileno/ Benzeno	0,724	0,322	0,412	0,387	0,927	0,346	0,357	0,641	0,852
o-Xileno/ Benzeno	0,324	0,142	0,173	0,220	0,908		0,334	0,347	0,323
P2									
Benzeno/Tolueno	0,789	0,721	0,487	0,886	0,931	0,839	0,661	0,889	0,920
Etilbenzeno/ Benzeno	0,580	0,812	0,893	0,558	0,940	-	0,221	0,305	0,247
p,m-Xileno/ Benzeno	0,355	0,462	0,551	0,331	0,944	0,346	0,357	0,641	0,852
o-Xileno/ Benzeno	0,147	0,163	0,081	0,145	0,969		0,334	0,347	0,323
P3									
Benzeno/Tolueno	0,449	0,662	1,490	0,820	0,860	0,839	0,661	0,889	0,920
Etilbenzeno/ Benzeno	1,079	0,809	0,334	0,605	0,847	-	0,221	0,305	0,247
p,m-Xileno/ Benzeno	0,669	0,504	0,185	0,355	0,834	0,346	0,357	0,641	0,852
o-Xileno/ Benzeno	0,261	0,221	0,086	0,179	0,825		0,334	0,347	0,323

6.3.1.5 Estimativa da exposição

O cálculo de dose potencial (DP_i), ingestão crônica diária (CDI_d), anual (CDI_a), e por tempo de vida (CDI), quociente de risco (HQ), índice de risco (HI) e risco de câncer (RC) foram estimados de acordo com a seção 4.7.3 a 4.7.7. Para avaliação destes parâmetros, certos valores foram assumidos de acordo com a USEPA, (1997a, b), e IBGE, (2010) para a formação de um cenário de exposição (Tabela 22).

Porém, a literatura relata que muitas incertezas científicas inerentes de cada etapa do processo de estimativa da exposição estão incluídas. Kim *et al.*, (2002) e USEPA (2004), relataram que as variações de concentração do dia-a-dia, as incertezas de exposição e os cenários incertos devem ser levadas em consideração. Logo, aos valores obtidos, foram acrescentados valores incertos que dão uma margem substancial de segurança no cálculo de DP_i , CDI_d , CDI_a , CDI, HQ, HI e RC (Williams *et al.*, 2000).

Tabela 22. Descrição das variáveis usadas nos cálculos da exposição ocupacional por tempo de vida (CDI), exposição ocupacional diária (CDI_d), exposição ocupacional anual (CDI_a), quociente de risco (HQ) e o risco de câncer (RC).

Variável	Descrição	Valor	Unidade
CA	Concentração de poluente	-	$\mu\text{g m}^{-3}$
IR	Taxa de inalação, adulto	1,02	m^3h^{-1}
ED	Duração da exposição, adulto	40	h/semana
EF	Semanas de exposição	42	Semanas/ Ano
L	Anos de exposição	5/30	anos
BW	Peso corpóreo do Homem/Mulher	70/60	kg
ATL	Média do tempo de vida para homem e mulher	69/77	anos
NY	Dias por ano	365	Dias/Ano
Ed	Duração da exposição	8	h/dia
D	Dias de trabalho	6	dias

6.3.1.6 Dose Potencial (DP_i)

A Dose Potencial (DP_i) é a determinação da exposição potencial a qual indica uma dose efetiva, em termos biológico, que um poluente poderia causar efeitos danosos à saúde humana em um determinado ambiente (USEPA, 1992a).

A dose Potencial expressa como DP_i para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo é mostrado na Tabela 23. De acordo com esta, os níveis de exposição pessoal para os frentistas durante uma jornada de trabalho de 8 horas/dia, se mostraram abaixo dos limites estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais como NR-15 (26030,4 $\mu\text{g}/\text{dia}$), NIOSH (2652 $\mu\text{g}/\text{dia}$), ACGIH (13056 $\mu\text{g}/\text{dia}$) e OSHA (26520 $\mu\text{g}/\text{dia}$). No caso do benzeno, reconhecido como carcinógeno em humanos, os valores de dose potencial obtidos para todos os postos ficaram bem abaixo dos limites preconizados pelas agências, inclusive para National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) que estabelece os limites mais rígidos de exposição (Figura 28).

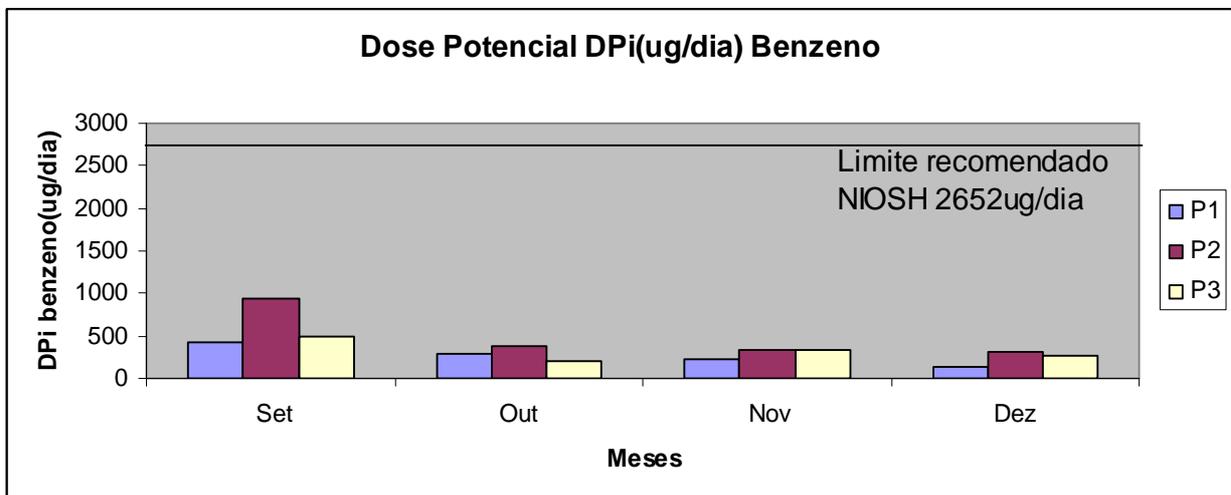


Figura 28. Dose de exposição pessoal (DP_i) em $\mu\text{g}/\text{dia}$ para o benzeno para os postos participantes do estudo durante os meses de Set-dez/2009.

Tabela 23. Dose de exposição pessoal, expressa como DP_i para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo e órgãos nacionais e internacionais em $\mu\text{g}/\text{dia}$.

Compostos	Set	Out	Nov	Dez	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
	P1($\mu\text{g}/\text{dia}$)				Benzeno ($\mu\text{g}/\text{dia}$)			
Benzeno	427,12	284,41	218,30	131,56				
Tolueno	955,56	380,70	427,33	151,17				
Etilbenzeno	493,27	134,84	163,68	60,33	26030,4	2652	13056	26520
p,m-Xileno	309,48	91,59	89,95	50,98				
o-Xileno	138,63	40,45	37,90	28,97				
	P2($\mu\text{g}/\text{dia}$)							
Benzeno	941,17	390,80	341,31	308,47				
Tolueno	1192,5	541,63	700,18	348,16				
Etilbenzeno	546,42	317,58	304,93	172,17	26030,4	2652	13056	26520
p,m-Xileno	334,34	180,58	187,96	102,04				
o-Xileno	138,36	63,59	27,93	44,82				
	P3($\mu\text{g}/\text{dia}$)							
Benzeno	484,97	191,02	327,03	270,28				
Tolueno	1078,8	288,56	219,34	329,60				
Etilbenzeno	523,51	154,68	109,37	163,52	26030,4	2652	13056	26520
p,m-Xileno	324,82	96,288	60,607	96,070				
o-Xileno	126,80	42,293	28,176	48,358				

O DP_i foi estimado para um período de 8 h (de exposição) e um IR de $1,02 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (inalação média p adulto) utilizado, conforme sugerido no *Exposure factors handbook* (USEPA, 1997).

6.3.1.7 Ingestão crônica diária (CDI_d)

A ingestão crônica diária (CDI_d) e a ingestão crônica anual (CDI_a) para homens e mulheres foram calculadas mediante o cenário de exposição observados nos postos de gasolina participantes do estudo como mostra as Tabelas 24-25. Nestas, podemos verificar que a dose de ingestão diária (CDI_d) via inalação de BTEX nos postos de gasolina é mais acentuada no posto 2, seguido pelo posto 3 e posto 1. Esse perfil era esperado, uma vez que o volume de gasolina comercializado no posto 2 é maior. Os níveis de ingestões diários inalados pelas mulheres se mostraram maiores que os dos homens, o que indica que esta população é a mais sensível e a mais afetada nos postos de gasolina. Isso mostra que uma maior atenção e prioridade deveria ser dada a este público para resguardar sua saúde. A ingestão crônica anual (CDI_a), apresentou tendência semelhante a observada pela CDI_d .

Tabela 24. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $mg\ kg^{-1}d^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Homens durante o período seco.

Meses	Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	P1					P2					P3				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
set	6,10E-3	1,37E-2	7,05E-3	4,42E-3	1,98E-3	1,34E-2	1,70E-2	7,81E-3	4,78E-3	1,98E-3	6,93E-3	1,54E-2	7,48E-3	4,64E-3	1,81E-3
out	4,06E-3	5,44E-3	1,93E-3	1,31E-3	5,78E-4	5,58E-3	7,74E-3	4,54E-3	2,58E-3	9,08E-4	2,73E-3	4,12E-3	2,21E-3	1,38E-3	6,04E-4
Nov	3,12E-3	6,10E-3	2,34E-3	1,29E-3	5,41E-4	4,88E-3	1,00E-2	4,36E-3	2,69E-3	3,99E-4	4,67E-3	3,13E-3	1,56E-3	8,66E-4	4,03E-4
dez	1,88E-3	2,16E-3	8,62E-4	7,28E-4	4,14E-4	4,41E-3	4,97E-3	2,46E-3	1,46E-3	6,40E-4	3,86E-3	4,71E-3	2,34E-3	1,37E-3	6,91E-4
	Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
set	3,62E-2	8,11E-2	4,19E-2	2,63E-2	1,18E-2	7,99E-2	1,01E-1	4,64E-2	2,84E-2	1,17E-2	4,11E-2	9,15E-2	4,44E-2	2,76E-2	1,08E-2
out	2,41E-2	3,23E-2	1,14E-2	7,77E-3	3,43E-3	3,32E-2	4,60E-2	2,69E-2	1,53E-2	5,40E-3	1,62E-2	2,45E-2	1,31E-2	8,17E-3	3,59E-3
Nov	1,85E-2	3,63E-2	1,39E-2	7,63E-3	3,22E-3	2,90E-2	5,94E-2	2,59E-2	1,59E-2	2,37E-3	2,77E-2	1,86E-2	9,28E-3	5,14E-3	2,39E-3
dez	1,12E-2	1,28E-2	5,12E-3	4,33E-3	2,46E-3	2,62E-2	2,95E-2	1,46E-2	8,66E-3	3,80E-3	2,29E-2	2,80E-2	1,39E-2	8,15E-3	4,10E-3

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno
P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

Tabela 25. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $mg\ kg^{-1}d^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Mulheres durante o período seco.

Meses	Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	P1					P2					P3				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
set	7,12E-3	1,59E-2	8,22E-3	5,16E-3	2,31E-3	1,57E-2	1,99E-2	9,11E-3	5,57E-3	2,31E-3	8,08E-3	1,80E-2	8,73E-3	5,41E-3	2,11E-3
out	4,74E-3	6,35E-3	2,25E-3	1,53E-3	6,74E-4	6,51E-3	9,03E-3	5,29E-3	3,01E-3	1,06E-3	3,18E-3	4,81E-3	2,58E-3	1,60E-3	7,05E-4
Nov	3,64E-3	7,12E-3	2,73E-3	1,50E-3	6,32E-4	5,69E-3	1,17E-2	5,08E-3	3,13E-3	4,66E-3	5,45E-3	3,66E-3	1,82E-3	1,01E-3	4,70E-4
dez	2,19E-3	2,52E-3	1,01E-3	8,50E-4	4,83E-4	5,14E-3	5,80E-3	2,87E-3	1,70E-3	7,47E-4	4,50E-3	5,49E-3	2,73E-3	1,60E-3	8,06E-4
	Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
set	3,62E-2	8,11E-2	4,19E-2	2,63E-2	1,18E-2	7,99E-2	1,01E-1	4,64E-2	2,84E-2	1,17E-2	4,11E-2	9,15E-2	4,44E-2	2,76E-2	1,08E-2
out	2,41E-2	3,23E-2	1,14E-2	7,77E-3	3,43E-3	3,32E-2	4,60E-2	2,69E-2	1,53E-2	5,40E-3	1,62E-2	2,45E-2	1,31E-2	8,17E-3	3,59E-3
Nov	1,85E-2	3,63E-2	1,39E-2	7,63E-3	3,22E-3	2,90E-2	5,94E-2	2,59E-2	1,59E-2	2,37E-3	2,77E-2	1,86E-2	9,28E-3	5,14E-3	2,39E-3
dez	1,12E-2	1,28E-2	5,12E-3	4,33E-3	2,46E-3	2,62E-2	2,95E-2	1,46E-2	8,66E-3	3,80E-3	2,29E-2	2,80E-2	1,39E-2	8,15E-3	4,10E-3

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno
P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

6.3.1.8 Quociente de risco (HQ)

O quociente de risco (HQ) é um parâmetro que descreve os efeitos não carcinógeno à saúde humana devido a um composto (Williams *et al.*, 2000). Os efeitos à saúde relacionados aos compostos não-cancerígenos foram expressos através do índice de risco (HI), o qual é determinado pela soma dos HQ individuais de cada composto (Yimrungruang *et al.*, 2008). Os resultados obtidos de HQ e HI para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas são mostrados na Tabela 26. Nesta, podemos verificar que exceto o benzeno, os demais compostos apresentaram um quociente de risco abaixo de 1 ($HQ < 1$), indicando que nenhum efeito adverso a saúde dos frentistas será observado durante o tempo de exposição. Em contrapartida, o benzeno apresentou elevados valores de HQ ($HQ > 1$), indicando que são prováveis os efeitos adversos à saúde dos frentistas devido a este composto e que ações mitigadoras são necessárias.

A análise do índice de risco (HI) para os BTEX em todos os meses estudados excedeu o valor limite de segurança ($HI \leq 1$). Este resultado indica que a exposição acumulativa a BTEX pode causar algum efeito crônico à saúde dos frentistas ao longo do período de exposição. Os resultados obtidos na Tabela 26 mostraram que o posto 2 apresenta os maiores níveis de HI, seguido pelo posto 3 e posto 1. Em todos os postos o benzeno foi o maior contribuidor para os elevados índices de risco (HI) para o cenário de exposição apresentado.

Vale ressaltar que o quociente de risco (HQ) não é uma medida de risco, mas apenas um ponto de partida para estimar o risco (Rodrickus, 1992).

Tabela 26. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas.

Meses	HQ HOMEM-MULHER					HI	HQ HOMEM-MULHER					HI	HQ HOMEM-MULHER					HI
	P1						P2						P3					
	B	T	E	p,m-X	o-X		BTEX	B	T	E	p,m-X		o-X	BTEX	B	T	E	
set	4,228	0,5669	0,1463	0,3064	0,0588	5,306	9,317	0,7075	0,1621	0,3310	0,0587	10,57	4,801	0,6401	0,1553	0,3216	0,0538	5,971
out	2,816	0,2259	0,0400	0,0907	0,0172	3,189	3,869	0,3214	0,0942	0,1788	0,0270	4,490	1,891	0,1712	0,0459	0,0953	0,0179	2,221
Nov	2,161	0,2535	0,0486	0,0891	0,0161	2,568	3,378	0,4154	0,0905	0,1861	0,0119	4,082	3,237	0,1301	0,0324	0,0600	0,0120	3,472
dez	1,302	0,0897	0,0179	0,0505	0,0123	1,472	3,053	0,2066	0,0511	0,1010	0,0190	3,431	2,675	0,1956	0,0485	0,0951	0,0205	3,035

6.3.1.9 Avaliação do risco de câncer (RC)

O risco de câncer foi estimado através da ingestão crônica por tempo de vida (CDI) multiplicada pelo *slope factor* (SF) de acordo com o sistema de informação de risco integrado (IRIS) (USEPA, 1992a, USEPA, 1996b; USEPA, 2004). O *slope factor* é uma estimativa da probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer como um resultado de uma vida de exposição para um nível particular de um potencial carcinógeno (USEPA, 1996b).

A estimativa do risco de câncer foi avaliada utilizando um *slope factor* de $0,029 \text{ (mg/Kg/dia)}^{-1}$ para o benzeno de acordo com o sistema IRIS (USEPA, 1998). A Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e o risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em homens e mulheres frentistas associados aos limites estabelecidos por vários órgãos nacionais e internacionais foram mostrados nas Tabelas 27 e 28.

Os resultados obtidos mostraram que o risco de câncer para benzeno em homens é maior ao longo de 30 anos de exposição ocupacional do que em 5 anos. O posto 2 apresentou o maior risco de câncer entre os postos estudados, dado o maior volume de gasolina comercializado neste posto o que leva a uma maior quantidade de compostos inalados. Embora, os resultados mostrem que o risco de câncer para homens em cada mês, tenha ficado abaixo dos limites estimados para órgãos nacionais e internacionais, estes ficaram acima do limite estabelecido de $1,0\text{E-}6$ (1 em 1.000000) pela USEPA como seguro (1992a, b).

Assumindo que o efeito carcinogênico é aditivo, o risco de câncer acumulado para homens durante um período de exposição de 30 anos nos postos de combustíveis foi de $21,6\text{E-}6$ no P1; $41,1\text{E-}6$ no P2 e $26,4\text{E-}6$ no P3, respectivamente. Enquanto que para um período de exposição de 5 anos de $3,66\text{E-}6$ no P1; $6,83\text{E-}6$ no P2 e $4,38\text{E-}6$ no P3, respectivamente. Estes resultados mostram que o risco é máximo em todos os postos, devido estes valores estarem de 3-41 vezes acima do limite seguro estabelecido pela USEPA, mostrando que medidas devem ser tomadas para minimização destes riscos.

A mesma tendência foi observada para as mulheres frentistas, entretanto

este grupo constitui o de maior risco (de acordo com a Eq.10), quando comparados com os homens, pois os valores de risco total para 30 e 5 anos de exposição ocupacional se mostraram maiores. O risco de câncer acumulado para mulheres durante um período de 30 e 5 anos de exposição ocupacional foi de 23,0 e 3,82E-6 no P1, de 42,9 e 7,14E-6 no P2 e de 27,6 e 4,59E-6 no P3, respectivamente.

Resultados semelhantes foram relatados por Neé Som et al., (2008), estudando os riscos a saúde de trabalhadores em bombas de petróleo em Kolkata, Índia. Este verificou um risco de câncer para benzeno por um período de exposição de 40 anos de 96,6E-6. Yimrungruang et al., (2008), também avaliando os riscos à saúde de trabalhadores frentistas em nove postos de gasolina verificou uma faixa de risco de 60,2-177,0E-6 para um tempo de exposição de 2 anos.

Estes resultados nos indicam que uma mudança de ambiente ocupacional entre os frentistas ou sistemas de purificação ou neutralização destes vapores são necessárias para a redução dos riscos ocupacionais acumulativos nos postos de gasolina participantes do estudo.

Tabela 27. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em homens frentistas durante o período seco associados a vários órgãos nacionais e internacionais.

CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 40 anos de exposição ocupacional					CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 5 anos de exposição ocupacional					Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Benzeno					Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Benzeno					
B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	
P1					P1					P1					P1					
set	3,05E-4	6,83E-4	3,08E-4	2,21E-4	9,91E-5	5,09E-5	1,14E-4	5,88E-5	3,69E-5	1,65E-5	8,52E-6					1,47E-6				
out	2,03E-4	2,72E-4	8,42E-5	6,55E-5	2,89E-5	3,39E-5	4,53E-5	1,61E-5	1,09E-5	4,82E-6	5,89E-6					9,82E-7				
nov	1,56E-4	3,05E-4	1,02E-4	6,43E-5	2,71E-5	2,60E-5	5,09E-5	1,95E-5	1,07E-5	4,51E-6	4,52E-6	5,17E-4	2,59E-4	5,27E-5	5,27E-4	8,62E-5	4,32E-5	8,77E-6	8,78E-5	
dez	9,40E-5	1,08E-4	3,77E-5	3,64E-5	2,07E-5	1,57E-5	1,80E-5	7,19E-6	6,07E-6	3,45E-6	2,72E-6					4,54E-7				
Σ											21,6E-6					3,66E-6				
P2					P2					P2					P2					
set	6,73E-4	8,52E-4	3,91E-4	2,39E-4	9,89E-5	1,12E-4	1,42E-4	6,51E-5	3,98E-5	1,65E-5	1,95E-5					3,25E-6				
out	2,79E-4	3,87E-4	2,27E-4	1,29E-4	4,54E-5	4,66E-5	6,45E-5	3,78E-5	2,15E-5	7,57E-6	8,10E-6					1,359E-6				
nov	2,44E-4	5,00E-4	2,18E-4	1,34E-4	2,00E-5	4,07E-5	8,34E-5	3,63E-5	2,24E-5	3,33E-6	7,07E-6	5,17E-4	2,59E-4	5,27E-5	5,27E-4	8,62E-5	4,32E-5	8,77E-6	8,78E-5	
dez	2,20E-4	2,49E-4	1,23E-4	7,29E-5	3,20E-5	3,67E-5	4,15E-5	2,05E-5	1,22E-5	5,34E-6	6,39E-6					1,06E-6				
Σ											41,1E-6					6,83E-6				
P3					P3					P3					P3					
set	3,47E-4	7,71E-4	3,74E-4	2,32E-4	9,06E-5	5,78E-5	1,29E-4	6,24E-5	3,87E-5	1,51E-5	1,01E-5					1,67E-6				
out	1,37E-4	2,06E-4	1,11E-4	6,88E-5	3,02E-5	2,28E-5	3,44E-5	1,84E-5	1,15E-5	5,04E-6	3,96E-6					6,59E-7				
nov	2,34E-4	1,57E-4	7,82E-5	4,33E-5	2,01E-5	3,90E-5	2,61E-5	1,30E-5	7,22E-6	3,36E-6	6,78E-6	5,17E-4	2,59E-4	5,27E-5	5,27E-4	8,62E-5	4,32E-5	8,77E-6	8,78E-5	
dez	1,93E-4	2,36E-4	1,17E-4	6,87E-5	3,46E-5	3,22E-5	3,93E-5	1,95E-5	1,14E-5	5,76E-6	5,60E-6					9,33E-7				
Σ											26,4E-6					4,38E-6				

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average(Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993).

Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

Σ RC = Somatório do Risco de câncer para benzeno (B)

Tabela 28. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em mulheres frentistas durante o período seco associados a vários órgãos nacionais e internacionais.

CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 40 anos de exposição ocupacional					CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 5 anos de exposição ocupacional					Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Benzeno					Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Benzeno					
B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	
P1					P1					P1					P1					
set	3,19E-4	7,14E-4	3,69E-4	2,31E-4	1,04E-4	5,32E-5	1,19E-4	6,14E-5	3,85E-5	1,73E-5	9,26E-6	6,03E-4	3,03E-4	6,15E-5	6,15E-4	1,54E-6	1,01E-4	5,04E-5	1,02E-5	1,02E-4
out	2,13E-4	2,84E-4	1,01E-4	6,84E-5	3,02E-5	3,54E-5	4,74E-5	1,68E-5	1,14E-5	5,04E-6	6,16E-6					1,02E-6				
nov	1,63E-4	3,19E-4	1,22E-4	6,72E-5	2,83E-5	2,72E-5	5,32E-5	2,04E-5	1,12E-5	4,72E-6	4,73E-6					7,88E-7				
dez	9,83E-5	1,13E-4	4,51E-5	3,81E-5	2,16E-5	1,64E-5	1,88E-5	7,51E-6	6,35E-6	3,61E-6	2,85E-6					4,75E-7				
Σ											23,0E-6					3,82E-6				
P2					P2					P2					P2					
set	7,03E-4	8,91E-4	4,08E-4	2,50E-4	1,03E-4	1,17E-4	1,49E-4	6,80E-5	4,16E-5	1,72E-5	2,04E-5	6,03E-4	3,03E-4	6,15E-5	6,15E-4	3,39E-6	1,01E-4	5,04E-5	1,02E-5	1,02E-4
out	2,92E-4	4,05E-4	2,37E-4	1,35E-4	4,75E-5	4,87E-5	6,75E-5	3,96E-5	2,25E-5	7,96E-6	8,47E-6					1,41E-6				
nov	2,55E-4	5,23E-4	2,28E-4	1,40E-4	2,09E-5	4,25E-5	8,72E-5	3,80E-5	2,34E-5	3,48E-6	7,40E-6					1,23E-6				
dez	2,30E-4	2,60E-4	1,29E-4	7,63E-5	3,35E-5	3,84E-5	4,34E-5	2,14E-5	1,27E-5	5,58E-6	6,68E-6					1,11E-6				
Σ											42,9E-6					7,14E-6				
P3					P3					P3					P3					
set	3,62E-4	8,06E-4	3,91E-4	2,43E-4	9,47E-5	6,04E-5	1,34E-4	6,52E-5	4,05E-5	1,58E-5	1,05E-5	6,03E-4	3,03E-4	6,15E-5	6,15E-4	1,75E-6	1,01E-4	5,04E-5	1,02E-5	1,02E-4
out	1,43E-4	2,16E-4	1,16E-4	7,19E-5	3,16E-5	2,38E-5	3,59E-5	1,93E-5	1,20E-5	5,27E-6	4,14E-6					6,89E-7				
nov	2,44E-4	1,64E-4	8,17E-5	4,53E-5	2,11E-5	4,07E-5	2,73E-5	1,36E-5	7,55E-6	3,51E-6	7,09E-6					1,18E-6				
dez	2,02E-4	2,46E-4	1,22E-4	7,18E-5	3,61E-5	3,37E-5	4,10E-5	2,04E-5	1,20E-5	6,02E-6	5,86E-6					9,76E-7				
Σ											27,6E-6					4,59E-6				

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993).

Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

Σ RC = Somatório do Risco de câncer para benzeno (B)

6.3.2 Período chuvoso

6.3.2.1 Níveis de concentração de BTEX

As concentrações médias mensais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão, faixa de concentração, faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) de BTEX realizadas durante o período chuvoso (fevereiro-abril/2010) nos postos de gasolina participantes do estudo são mostradas na Tabela 29. Nesta, podemos verificar que os meses de fevereiro e março apresentaram as maiores médias mensais de concentração de BTEX durante o período de amostragem, enquanto que o mês de abril apresentou os menores níveis. A grande amplitude dos resultados verificada ao longo dos meses pode ser atribuída as diferentes condições de amostragem como: venda de gasolina, fluxo de veículos nos postos, temperatura ambiente, velocidade do vento, umidade relativa e vias de tráfego próximo aos postos (Oliveira et al., 2007).

A análise de variância (ANOVA one way) mostrou que os níveis de concentração de BTEX para os diferentes meses de amostragem são significativamente diferentes para um nível de confiança de 94% para o posto P1, 99% para posto P2 e 90% para o posto P3.

As faixas de concentrações observadas para o mês de fevereiro variaram de 52,70-115,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para benzeno; 111,50 -138,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para tolueno; 60,77-67,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para etilbenzeno; 37,41- 47,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para p,m-Xileno e 18,01-17,89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o-Xileno, os quais se mostraram abaixo dos limites ocupacionais estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais para uma jornada de trabalho de 8h.

Os valores médios mensais de benzeno para uma jornada de trabalho de 8h em todos os meses durante o período chuvoso foram abaixo dos resultados obtidos por Jo e Song (2001), que observaram níveis de benzeno de 206,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($29,4^{\circ}\text{C}$) em frentistas de postos de gasolina, em contra partida, valores abaixo deste estudo foram verificados por Karakitsios et al., (2007); Navasumrit et al., (2005) e Carrieri et al., (2006) os quais encontraram valores de 41-17,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(13°C); 26,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Vale ressaltar que uma comparação direta entre os diferentes trabalhos é difícil, haja vista à utilização de diferentes condições experimentais, métodos de amostragem e análise.

Uma comparação direta entre os postos de gasolina e os níveis de concentração mensais de BTEX no ar revelou que o posto 2 apresentou os maiores níveis de concentração em todos os meses estudados seguido pelo posto 3 e posto 1 com os menores níveis. Este resultado é consequência do volume de gasolina comercializado nos postos que mostra uma relação direta com os níveis de concentração, além do menor de nível reações fotoquímicas e radicalares, durante a estação chuvosa (Hoque, et al., 2008). A Figura 29 mostra a comparação entre os postos de gasolina e as concentrações mensais de BTEX no ar durante o período chuvoso para uma jornada de trabalho de 8h.

Tabela 29. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração mínima e máxima ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) máx. e min. de BTEX durante os meses de Fevereiro-Abril/2010 para os postos P1, P2 e P3.

Composto	P1				P2				P3			
	Fevereiro				Fevereiro				Fevereiro			
	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%
Benzeno	28,87 \pm 4,754	23,39-31,88	28,2-36,1	76-42	71,87 \pm 26,29	52,68-101,8	25,6-35,6	85-54	60,89 \pm 12,85	50,81-75,36	27,0-34,7	75-49
Tolueno	41,10 \pm 6,536	33,67-45,99			102,54 \pm 35,95	80,97-144,0			66,04 \pm 14,23	56,66-82,42		
Etilbenzeno	44,88 \pm 5,397	41,49-51,11			117,0 \pm 14,42	104,8-132,9			33,11 \pm 5,238	27,66-38,10		
p,m-Xileno	19,75 \pm 2,037	18,06-22,02			38,42 \pm 10,25	26,60-45,01			17,32 \pm 4,056	14,89-22,00		
o-Xileno	9,21 \pm 1,044	8,43-10,40			19,37 \pm 4,209	14,52-21,49			7,48 \pm 2,011	5,715-9,672		
	Março				Março				Março			
Benzeno	15,78 \pm 5,593	6,038-15,78	28,1-35,6	79-58	140,5 \pm 68,65	79,91-215,1	24,7-32,9	88-55	102,2 \pm 37,25	62,80-136,8	25,6-35,2	87-79
Tolueno	23,32 \pm 8,312	9,476-25,59			151,2 \pm 80,23	94,27-243,0			138,4 \pm 63,12	83,54-207,4		
Etilbenzeno	12,41 \pm 4,687	4,809-14,05			103,92 \pm 102,2	41,82-48,01			95,87 \pm 41,17	66,44-142,9		
p,m-Xileno	7,401 \pm 1,751	4,825-8,326			44,26 \pm 33,13	23,24-82,46			41,90 \pm 15,14	30,80-59,16		
o-Xileno	3,980 \pm 0,6925	2,758-3,981			23,18 \pm 17,89	12,20-43,83			19,44 \pm 7,038	14,82-27,54		
	Abril				Abril				Abril			
Benzeno	21,75 \pm 9,490	5,679-23,73	28,3-36,6	67-44	72,76 \pm 28,57	26,97-83,60	28,3-36,9	75-43	17,17 \pm 1,980	13,93-17,82	27,5-35,2	72-47
Tolueno	47,31 \pm 21,73	10,11-12,60			114,5 \pm 45,32	38,07-124,8			31,58 \pm 3,019	26,83-32,85		
Etilbenzeno	11,84 \pm 1,788	9,037-12,60			68,94 \pm 28,74	19,57-72,70			23,48 \pm 4,854	14,35-23,48		
p,m-Xileno	6,955 \pm 1,185	5,332-7,681			40,51 \pm 16,18	13,30-44,40			15,36 \pm 3,081	9,662-15,36		
o-Xileno	3,903 \pm 0,1213	3,763-3,973			18,39 \pm 7,398	6,465-21,09			7,074 \pm 1,289	4,552-7,074		

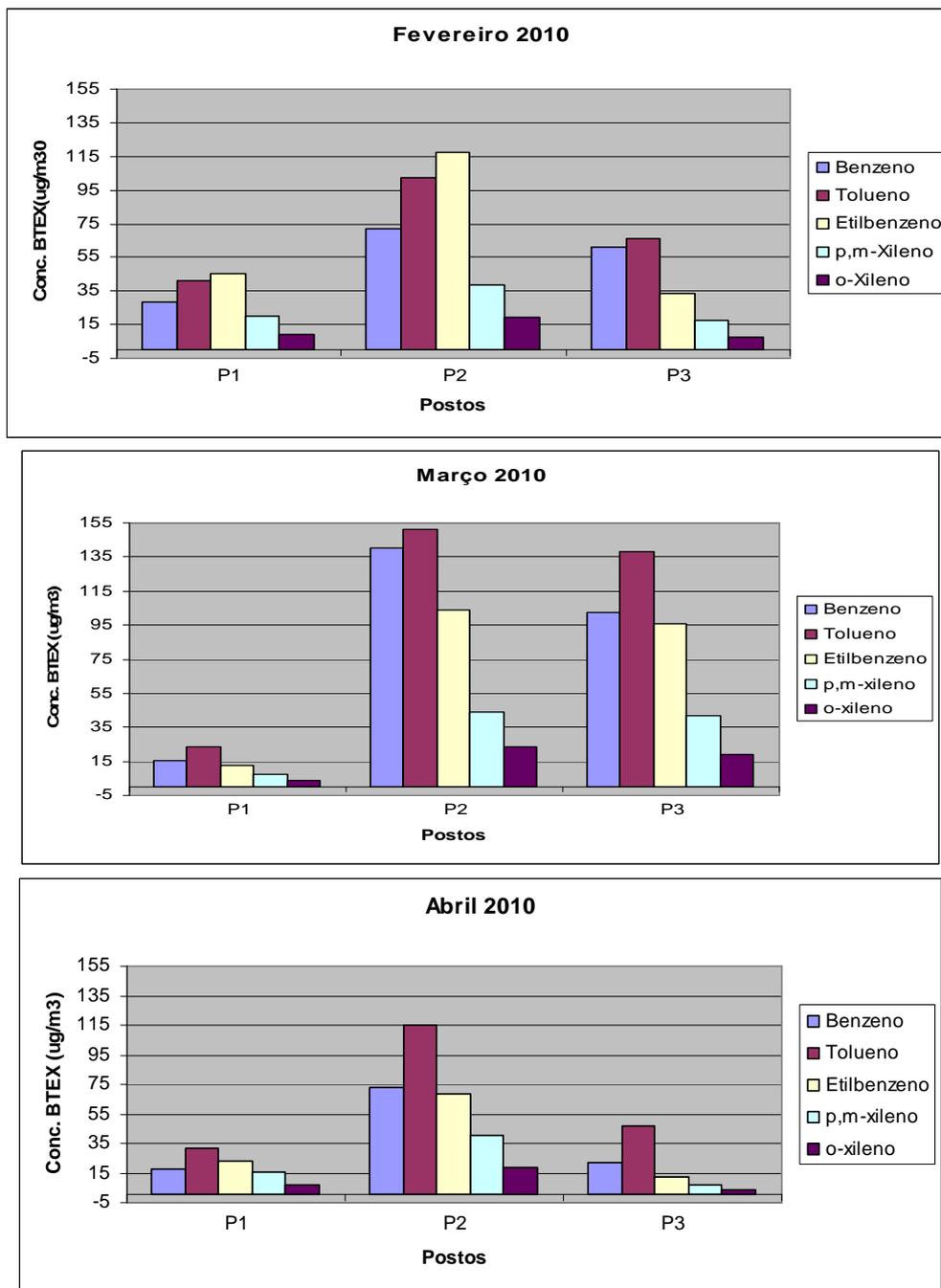


Figura 29. Comparação entre os postos de gasolina (P1, P2 e P3) e as concentrações mensais de BTEX no ar durante o período chuvoso para uma jornada de trabalho de 8h.

6.3.2.2 Razão de emissões

Para avaliar a procedência da poluição de BTEX durante o período chuvoso utilizou-se as razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), como indicativo de emissão da evaporação de combustíveis, mas que também reflete a contribuição de tráfego de automóveis e a queima de biomassa (Bravo et al., 2002; Hoque et al., 2008).

Os resultados das razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), obtidas durante os meses de fevereiro-abril/2010, bem como o coeficiente de correlação entre os compostos são mostrados na Tabela 28.

Nesta, podemos verificar que a razão B/T variou de 0,54-0,70 no P1; 0,63-0,92 no P2 e 0,46-0,92 no P3. Estes valores indicam que as emissões de BTEX em postos de combustíveis são oriundas das emissões evaporativas de combustíveis, uma vez que as razões B/T para fontes móveis (exaustão de carros) variam de 0,3-0,5 (Fernandes et al., 2002; Barletta et al., 2005).

As razões de emissões de BTEX obtidas durante o período chuvoso foram comparadas com alguns trabalhos que avaliaram os níveis de BTEX em postos de gasolina com temperatura semelhante (Periago et al., 1997; Jo e Song, 2001; Periago and Prado, 2005). Estas mostraram valores coerentes com os registrados pela literatura, apesar de ser difícil uma comparação direta. Os baixos valores observados para algumas razões p,m-X/B e o-X/B mostram que os níveis de benzeno nos postos de combustíveis são bastante elevados e que muitas espécies reativas (xilenos) foram expostas a degradação fotoquímica (Hoque et al., 2008).

Muitos trabalhos têm realizado análises de correlação para elucidar as possíveis fontes de BTEX. Uma boa correlação mútua entre as espécies indica que estas podem ser primariamente originadas de uma mesma fonte (veículos a gasolina e postos de combustíveis) (Wang et al., 1993; Baldasano et al., 1998). Uma análise dos coeficientes de correlação linear entre as espécies, revelou que os valores de R ficaram acima de 0,82, indicando uma boa relação linear entre as espécies. Exceto, a relação E/B para posto P2, que registrou uma baixa

relação com R igual a 0,242. Este baixo valor observado de R, no posto 2, indica que outras fontes adicionais, além das emissões evaporativas, podem estar contribuindo para os níveis de E/B (Hoque et al., 2008). A boa relação linear verificada em quase todos os postos de gasolina é uma clara indicação de que os BTEX têm a mesma origem (emissões evaporativas) (Murena, 2007; Buczynska et al., 2009).

Tabela 30. Razões benzeno/tolueno (B/T), etilbenzeno/benzeno (E/B); p,m-xileno/benzeno (p,m-X/B) e o-xileno/benzeno (o-X/B), para os meses de fevereiro-abril/2010, bem como o coeficiente de correlação (R) entre os compostos.

Razões	Fev	Abr	Mar	R	Periago et al., 1997	Periago et al., 1997	Jo e Song, 2001	Periago e Prado, 2005
					14-15°C	28-30°C	29,4°C	28-30°C
P1 (28,1-36,3°C)								
Benzeno/Tolueno	0,702	0,676	0,543	0,926	0,839	0,634	0,661	0,630
Etilbenzeno/ Benzeno	1,55	0,786	1,36	0,970	-	-	0,221	-
p,m-Xileno/ Benzeno	0,684	0,469	0,894	0,829	0,346	0,637	0,357	0,721
o-Xileno/ Benzeno	0,319	0,252	0,411	0,862			0,334	
P2 (24,7-36,7°C)								
Benzeno/Tolueno	0,700	0,929	0,635	0,974	0,839	0,634	0,661	0,630
Etilbenzeno/ Benzeno	1,63	0,739	0,947	0,242	-	-	0,221	-
p,m-Xileno/ Benzeno	0,534	0,314	0,556	0,939	0,346	0,637	0,357	0,721
o-Xileno/ Benzeno	0,269	0,165	0,252	0,978			0,334	
P3 (25,6-36,2°C)								
Benzeno/Tolueno	0,922	0,738	0,460	0,951	0,839	0,634	0,661	0,630
Etilbenzeno/ Benzeno	0,543	0,937	0,544	0,965	-	-	0,221	-
p,m-Xileno/ Benzeno	0,284	0,409	0,319	0,977	0,346	0,637	0,357	0,721
o-Xileno/ Benzeno	0,123	0,190	0,179	0,959			0,334	

6.3.2.3 Dose Potencial (DP_i)

A dose Potencial expressa como DP_i para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo é mostrado na Tabela 29 de acordo com o cenário de exposição mostrado no item 6.3.1.5. De acordo com esta, os níveis de exposição pessoal para os frentistas durante uma jornada de trabalho de 8 horas/dia, se mostraram abaixo dos limites estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais como NR-15 (26030,4 μ g/dia), NIOSH (2652 μ g/dia), ACGIH (13056 μ g/dia) e OSHA (26520 μ g/dia). Embora, o posto 2 apresente a maior exposição potencial para os tabalhadores frentistas durante os todos os meses de amostragem. No caso do benzeno, reconhecido como carcinógeno em humanos, os valores de dose potencial obtidos para todos os postos ficaram bem abaixo dos limites preconizados pelas agências, inclusive para National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) que estabelece os limites mais rígidos de exposição (Figura 30).

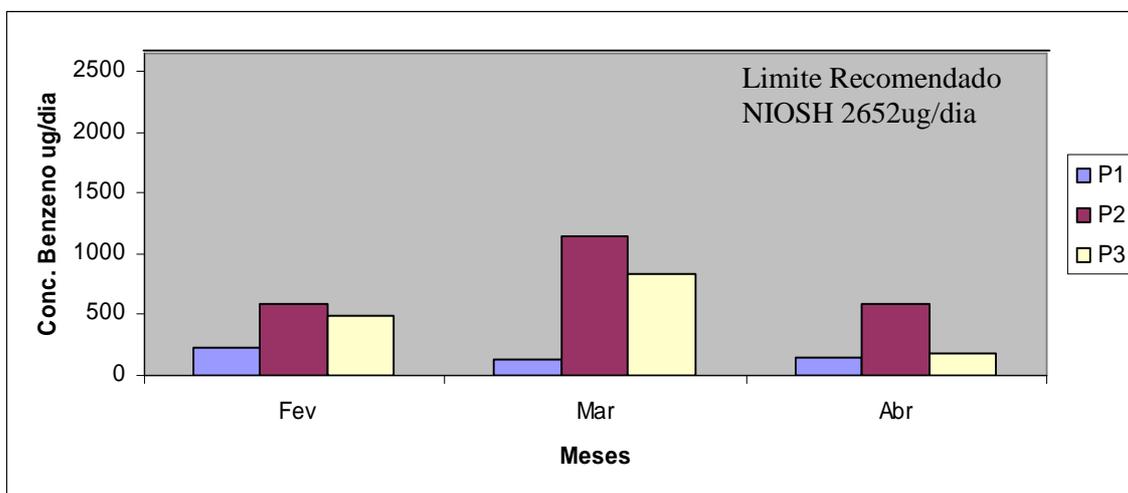


Figura 30. Dose de exposição pessoal (DPi) em μ g/dia para o benzeno para os postos participantes do estudo durante os meses de Fev-Abr/2010.

Tabela 31. Dose de exposição pessoal, expressa como DP_i para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo e órgãos nacionais e internacionais em $\mu\text{g}/\text{dia}$ durante o período chuvoso.

Compostos	Fev	Mar	Abr	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
	P1($\mu\text{g}/\text{dia}$)			Benzeno ($\mu\text{g}/\text{dia}$)			
Benzeno	235,60	128,76	140,13				
Tolueno	335,39	190,32	257,73				
Etilbenzeno	366,27	101,31	191,59	26030,4	2652	13056	26520
p,m-Xileno	161,21	60,39	125,33				
o-Xileno	75,21	32,47	57,72				
	P2($\mu\text{g}/\text{dia}$)						
Benzeno	586,47	1147,16	593,74				
Tolueno	836,78	1234,57	934,33				
Etilbenzeno	955,05	848,02	562,60	26030,4	2652	13056	26520
p,m-Xileno	313,55	361,19	330,59				
o-Xileno	158,09	189,16	150,09				
	P3($\mu\text{g}/\text{dia}$)						
Benzeno	496,90	834,52	177,55				
Tolueno	538,90	1129,90	386,06				
Etilbenzeno	270,23	782,37	96,64	26030,4	2652	13056	26520
p,m-Xileno	141,37	341,96	56,75				
o-Xileno	61,09	158,62	31,84				

O DP_i foi estimado para um período de 8 h (de exposição) e um IR de $1,02 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (inalação média p adulto) utilizado, conforme sugerido no *Exposure factors handbook* (USEPA, 1997).

6.3.2.4 Ingestão crônica diária (CDI_d)

A ingestão crônica diária (CDI_d) e a ingestão crônica anual (CDI_a) para homens e mulheres foram calculadas mediante o cenário de exposição observados nos postos de gasolina participantes do estudo como mostra as Tabelas 30-31. Nestas, podemos verificar que a dose de ingestão diária (CDI_d) via inalação de BTEX nos postos de gasolina é mais acentuada no posto 2, seguido pelo posto 3 e posto 1. Esse perfil era esperado, uma vez que o volume de gasolina comercializado no posto 2 é maior. Os níveis de ingestões diários inalados pelas mulheres se mostraram maiores que os dos homens, o que indica que esta população é a mais sensível e a mais afetada nos postos de gasolina. Isso mostra que uma maior atenção e prioridade deveria ser dada a este público para resguardar sua saúde. A ingestão crônica anual (CDI_a), apresentou tendência semelhante a observada pela ingestão crônica diária (CDI_d).

Tabela 32. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $mg\ Kg^{-1}d^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Homens durante o período chuvoso.

Meses	Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	P1					P2					P3				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
Fev	3,37E-3	4,79E-3	5,23E-3	2,30E-3	1,07E-3	8,38E-3	1,20E-2	1,36E-2	4,48E-3	2,26E-3	7,10E-3	7,70E-3	3,86E-3	2,02E-3	8,73E-4
Mar	1,84E-3	2,72E-3	1,45E-3	8,63E-4	4,64E-4	1,64E-2	1,76E-2	1,21E-2	5,16E-3	2,70E-3	1,19E-2	1,61E-2	1,12E-2	4,89E-3	2,27E-3
Abr	2,00E-3	3,68E-3	2,74E-3	1,79E-3	8,25E-4	8,48E-3	1,33E-2	8,04E-3	4,72E-3	2,14E-3	2,54E-3	5,52E-3	1,38E-3	8,11E-4	4,55E-4
	Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
Fev	2,00E-2	2,85E-2	3,11E-2	1,37E-2	6,38E-3	4,98E-2	7,10E-2	8,10E-2	2,66E-2	1,34E-2	4,22E-2	4,57E-2	2,29E-2	1,20E-2	5,18E-3
Mar	1,09E-2	1,61E-2	8,60E-3	5,12E-3	2,76E-3	9,73E-2	1,05E-1	7,19E-2	3,06E-2	1,60E-2	7,08E-2	9,59E-2	6,64E-2	2,90E-2	1,35E-2
Abr	1,19E-2	2,19E-2	1,63E-2	1,06E-2	4,90E-3	5,04E-2	7,93E-2	4,77E-2	2,80E-2	1,27E-2	1,51E-2	3,28E-2	8,20E-3	4,82E-3	2,70E-3

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

Tabela 33. Ingestão crônica diária CDI_d e ingestão crônica anual CDI_a em $mg\ Kg^{-1}d^{-1}$ para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo para Mulheres durante o período chuvoso.

Meses	Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica diária CDI_d ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	P1					P2					P3				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
Fev	3,39E-3	5,59E-3	6,10E-3	2,69E-3	1,25E-3	9,77E-3	1,39E-2	1,59E-2	5,23E-3	2,63E-3	8,28E-3	8,98E-3	4,50E-3	2,36E-3	1,02E-3
Mar	2,15E-3	3,17E-3	1,69E-3	1,01E-3	5,41E-4	1,91E-2	2,06E-2	1,41E-2	6,02E-3	3,15E-3	1,39E-2	1,88E-2	1,30E-2	5,70E-3	2,64E-3
Abr	2,34E-3	4,30E-3	3,19E-3	2,09E-3	9,62E-4	9,90E-3	1,56E-2	9,38E-3	5,51E-3	2,50E-3	2,96E-3	6,43E-3	1,61E-3	9,46E-4	5,31E-4
	Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)					Ingestão crônica anual CDI_a ($mg\ Kg^{-1}d^{-1}$)				
	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X
Fev	2,00E-2	2,85E-2	3,11E-2	1,37E-2	6,38E-3	4,98E-2	7,10E-2	8,10E-2	2,66E-2	1,34E-2	4,22E-2	4,57E-2	2,29E-2	1,20E-2	5,18E-3
Mar	1,09E-2	1,61E-2	8,60E-3	5,12E-3	2,76E-3	9,73E-2	1,05E-1	7,19E-2	3,06E-2	1,60E-2	7,08E-2	9,59E-2	6,64E-2	2,90E-2	1,35E-2
Abr	1,19E-2	2,19E-2	1,63E-2	1,06E-2	4,90E-3	5,04E-2	7,93E-2	4,77E-2	2,80E-2	1,27E-2	1,51E-2	3,28E-2	8,20E-3	4,82E-3	2,70E-3

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

6.3.2.5 Quociente de risco (HQ)

Os resultados obtidos de HQ e HI para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas são mostrados na Tabela 32. Nesta, podemos verificar que todos os compostos apresentaram um quociente de risco abaixo de 1 ($HQ < 1$), indicando que nenhum efeito adverso a saúde dos frentistas será observado durante o tempo de exposição. Em contrapartida, o benzeno apresentou elevados valores de HQ ($HQ > 1$), indicando que são prováveis os efeitos adversos à saúde dos frentistas devido a este composto e que ações mitigadoras são necessárias.

A análise do índice de risco (HI) para os BTEX em todos os meses estudados excedeu o valor limite de segurança ($HI \leq 1$). Este resultado indica que a exposição acumulativa a BTEX pode causar algum efeito crônico à saúde dos frentistas ao longo do período de exposição. Os resultados obtidos na Tabela 32 mostram que o posto 2 apresenta os maiores níveis de HI, seguido pelo posto 3 e posto 1. Em todos os postos o benzeno foi o maior contribuidor para os elevados índices de risco (HI) para o cenário de exposição apresentado.

É importante ressaltar que o quociente de risco (HQ) não é uma medida de risco, mas apenas um ponto de partida para estimar o risco (Rodrickus, 1992).

Tabela 34. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de BTEX medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas durante o período chuvoso.

Meses	HQ HOMEM-MULHER					HI	HQ HOMEM-MULHER					HI	HQ HOMEM-MULHER					HI
	P1						P2						P3					
	B	T	E	p,m-X	o-X		BTEX	B	T	E	p,m-X		o-X	BTEX	B	T	E	
Fev	2,332	0,1990	0,1087	0,1596	0,0319	2,831	5,806	0,4965	0,2833	0,3104	0,0671	6,963	4,919	0,3197	0,0802	0,1400	0,0259	5,548
Abr	1,274	0,1129	0,0301	0,0598	0,0138	1,491	11,356	0,7325	0,2516	0,3576	0,0802	12,77	8,261	0,6704	0,2321	0,3385	0,0673	9,569
Mar	1,387	0,1529	0,0568	0,1241	0,0245	1,745	5,878	0,5543	0,1669	0,3273	0,0637	6,990	1,757	0,2291	0,0287	0,0562	0,0135	2,085

6.3.2.6 Avaliação do risco de câncer (RC)

A estimativa do risco de câncer foi avaliada utilizando um *slope factor* de 0,029 ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{Kg} \cdot \text{dia}$) para o benzeno de acordo com o sistema IRIS (USEPA, 1998) e de acordo com o cenário de exposição mostrado no item 6.3.1.5. A Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e o risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em homens e mulheres frentistas durante o período chuvoso foi comparado aos limites estabelecidos por vários órgãos nacionais e internacionais como mostra as Tabelas 33 e 34.

Os resultados obtidos mostraram que o posto 2 apresentou o maior risco de câncer para benzeno entre os postos estudados, dado o maior volume de gasolina comercializado neste posto, o que leva a um maior nível de exposição ocupacional. A probabilidade de risco de câncer para homens ao longo de 30 e 5 anos de exposição durante os meses de amostragem ficou acima do limite estabelecido como seguro pela USEPA (1992a, b), que estabelece um limite de $1,0 \text{ E-6}$ (1 caso de câncer a cada 1000000 indivíduos). Em contrapartida, apenas o posto 1 apresentou risco menor que o limite recomendado pela USEPA para um período de exposição de 5 anos.

Assumindo que o efeito carcinogênico é aditivo, o risco de câncer acumulado para homens durante um período de exposição de 30 anos nos postos de combustíveis foi de $10,4\text{E-6}$ no P1; $48,3\text{E-6}$ no P2 e $31,2\text{E-6}$ no P3, respectivamente. Enquanto que para um período de exposição de 5 anos de $1,74\text{E-6}$ no P1; $8,04\text{E-6}$ no P2 e $5,21\text{E-6}$ no P3, respectivamente. Estes resultados mostram que o risco é máximo em todos os postos, devido estes valores estarem de bastante acima do limite seguro estabelecido pela USEPA, mostrando que medidas devem ser tomadas para minimização destes riscos.

A mesma tendência foi observada para as mulheres frentistas, entretanto este grupo constitui o de maior risco (de acordo com a Eq.10), quando comparados com os homens, pois os valores de risco total para 30 e 5 anos de exposição ocupacional se mostraram maiores. O risco de câncer acumulado para mulheres durante um período de 30 e 5 anos de exposição ocupacional foi de $10,9\text{E-6}$ e $1,82\text{E-6}$ no P1; $50,5\text{E-6}$ e $8,40\text{E-6}$ no P2 e $32,7\text{E-6}$ e $5,44\text{E-6}$ no P3, respectivamente.

Resultados semelhantes foram relatados por Neé Som et al., (2008), estudando os riscos a saúde de trabalhadores em bombas de petróleo em Kolkata, Índia. Este verificou um risco de câncer para benzeno por um período de exposição de 40 anos de $96,6E-6$. Yimrungruang et al., (2008), também avaliando os riscos à saúde de trabalhadores frentistas em nove postos de gasolina verificou uma faixa de risco de $60,2-177,0E-6$ para um tempo de exposição de 2 anos.

Estes resultados nos indicam que uma mudança de ambiente ocupacional entre os frentistas ou sistemas de purificação ou neutralização destes vapores são necessárias para a redução dos riscos ocupacionais acumulativos nos postos de gasolina participantes do estudo.

É importante ressaltar que os resultados aqui apresentados jamais devem ser interpretados como absolutos, embora sejam adequados para estimar os riscos de câncer em homens e mulheres frentistas em postos de gasolina na cidade de Fortaleza e que estudos mais longos são necessários para melhorar a representatividade espacial e temporal dos riscos de câncer e das concentrações de BTEX no ar.

Tabela 35. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em homens frentistas durante o período chuvoso associados a vários órgãos nacionais e internacionais.

CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional					CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 5 anos de exposição ocupacional					Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Benzeno					Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Benzeno					
B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	
P1					P1					P1					P1					
fev	1,68E-4	2,40E-4	2,62E-4	1,15E-4	5,37E-5	2,80E-5	3,99E-5	4,36E-5	1,92E-5	8,95E-6	4,88E-6	5,17E-4	2,59E-4	2,27E-5	5,27E-4	8,13E-7	8,62E-5	4,32E-5	8,77E-6	8,78E-5
mar	9,20E-5	1,36E-4	7,24E-5	4,32E-5	2,32E-5	1,53E-5	2,26E-5	1,20E-5	7,19E-6	3,86E-6	2,67E-6					4,44E-7				
abr	1,00E-4	1,84E-4	1,37E-4	8,96E-5	4,12E-5	1,66E-5	3,07E-5	2,28E-5	1,49E-5	6,87E-6	2,90E-6					4,84E-7				
Σ											10,4E-6					1,74E-6				
P2					P2					P2					P2					
fev	4,19E-4	5,98E-4	6,83E-4	2,24E-4	1,13E-4	6,99E-5	9,97E-5	1,14E-4	3,74E-5	1,88E-5	1,22E-5	5,17E-4	2,59E-4	2,27E-5	5,27E-4	2,03E-6	8,62E-5	4,32E-5	8,77E-6	8,78E-5
mar	8,20E-4	8,82E-4	6,06E-4	2,58E-4	1,35E-4	1,37E-4	1,47E-4	1,01E-4	4,30E-5	2,25E-5	2,38E-5					3,96E-6				
abr	4,24E-4	6,68E-4	4,02E-4	2,36E-4	1,07E-4	7,07E-5	1,11E-4	6,70E-5	3,94E-5	1,79E-5	1,23E-5					2,05E-6				
Σ											48,3E-6					8,04E-6				
P3					P3					P3					P3					
fev	3,55E-4	3,85E-4	1,93E-4	1,01E-4	4,37E-5	5,92E-5	6,42E-5	3,22E-5	1,68E-5	7,28E-6	1,03E-5	5,17E-4	2,59E-4	2,27E-5	5,27E-4	1,72E-6	8,62E-5	4,32E-5	8,77E-6	8,78E-5
mar	5,96E-4	8,08E-4	5,59E-4	2,44E-4	1,13E-4	9,94E-5	1,35E-4	9,32E-5	4,07E-5	1,89E-5	1,73E-5					2,88E-6				
abr	1,27E-4	2,76E-4	6,91E-5	4,06E-5	2,28E-5	2,11E-5	4,60E-5	1,15E-5	6,76E-6	3,79E-6	3,68E-6					6,13E-7				
Σ											31,2E-6					5,21E-6				

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993).

Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

Σ RC = Somatório do Risco de câncer para benzeno (B)

Tabela 36. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o benzeno em mulheres frentistas durante o período chuvoso associados a vários órgãos nacionais e internacionais.

CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional					CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 5 anos de exposição ocupacional					Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Benzeno					Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Benzeno					
B	T	E	p,m-X	o-X	B	T	E	p,m-X	o-X	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	B	NR-15	ACGIH	NIOSH	OSHA	
P1					P1					P1					P1					
fev	1,76E-4	2,51E-4	2,74E-4	1,20E-4	5,62E-5	2,93E-5	4,17E-5	4,56E-5	2,00E-5	9,36E-5	5,11E-6	6,03E-4	3,03E-4	6,15E-5	6,15E-4	8,50E-7	1,01E-4	5,04E-5	1,02E-5	1,02E-4
mar	9,62E-5	1,42E-4	7,57E-5	4,51E-5	2,43E-5	1,60E-5	2,37E-5	1,26E-5	7,52E-6	4,04E-6	2,79E-6					4,65E-7				
abr	1,05E-4	1,93E-4	1,43E-4	9,37E-5	4,31E-5	1,74E-5	3,20E-5	2,38E-5	1,56E-5	7,18E-6	3,04E-6					5,06E-7				
Σ											10,9E-6					1,82E-6				
P2					P2					P2					P2					
fev	4,38E-4	6,25E-4	7,14E-4	2,34E-4	1,18E-4	7,30E-5	1,04E-4	1,19E-4	3,90E-5	1,97E-5	1,27E-5	6,03E-4	3,03E-4	6,15E-5	6,15E-4	2,12E-6	1,01E-4	5,04E-5	1,02E-5	1,02E-4
mar	8,57E-4	9,22E-4	6,34E-4	2,70E-4	1,41E-4	1,43E-4	1,54E-4	1,06E-4	4,50E-5	2,36E-5	2,49E-5					4,14E-6				
abr	4,44E-4	6,98E-4	4,20E-4	2,47E-4	1,12E-4	7,39E-5	1,16E-4	7,01E-5	4,12E-5	1,87E-5	1,29E-5					2,14E-6				
Σ											5,05E-5					8,40E-6				
P3					P3					P3					P3					
fev	3,71E-4	4,03E-4	2,02E-4	1,06E-4	4,57E-5	6,19E-5	6,71E-5	3,37E-5	1,76E-5	7,61E-6	1,08E-5	6,03E-4	3,03E-4	6,15E-5	6,15E-4	1,79E-6	1,01E-4	5,04E-5	1,02E-5	1,02E-4
mar	6,24E-4	8,44E-4	5,85E-4	2,56E-4	1,19E-4	1,04E-4	1,41E-4	9,74E-5	4,26E-5	1,98E-5	1,81E-5					3,01E-6				
abr	1,33E-4	2,88E-4	7,22E-4	4,24E-5	2,38E-5	2,21E-5	4,81E-5	1,20E-5	7,07E-6	3,97E-6	3,85E-6					6,41E-7				
Σ											32,7E-6					5,44E-6				

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993).

Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

B= Benzeno; T= Tolueno; E = Etilbenzeno; p,m-X = para-xileno e meta-xileno; o-X = orto-Xileno

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3

Σ RC = Somatório do Risco de câncer para benzeno (B)

6.4 Variação sazonal de BTEX

Os níveis das concentrações de BTEX em postos de gasolina na cidade de Fortaleza durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) foram comparados a fim de traçar um perfil dos riscos ocupacionais destes compostos nestes ambientes como mostra a Figura 31.

Os resultados obtidos mostraram que durante o período chuvoso as concentrações de BTEX foram maiores para os postos P2 e P3. Em contrapartida, para o posto P1 os níveis de BTEX foram levemente maiores no verão. As altas concentrações de BTEX verificadas durante os meses de inverno são consistentes com a diminuição dos efeitos de reações fotoquímicas, conhecidos por reduzir os níveis de hidrocarbonetos aromáticos, especialmente no verão (Hagerman et al., 1997). Além disso, as calmas condições e alta estabilidade da atmosfera impedem que os poluentes atmosféricos se dissipem mais rapidamente.

Estudos de avaliações sazonais de BTEX em cidades mostraram que existe um acréscimo dos níveis de concentração de BTEX durante o inverno (Cheng et al., 1997; Na e Kim, 2001; Mohamed et al., 2002; Nguyena et al., 2009).

Os níveis altos de BTEX verificados no posto P1 durante o verão mostraram que os padrões sazonais de COVs aromáticos são geralmente caracterizados por picos no verão, devido sua alta volatilidade (Na e Kim, 2001). Além disso, o posto P1 é caracterizado pelo baixo volume de gasolina comercializado entre os postos participantes do estudo, o que leva a níveis menores de concentração no inverno devido a baixa volatilização.

Estas tendências sazonais de COVs observada são normalmente explicadas pelos efeitos combinados de diversos fatores que refletem as mudanças ocorridas ao longo das estações, tais como: (i) tipos de fontes e intensidade de emissão; (ii) variações na abundância de radicais $\bullet\text{OH}$; (iii) condições meteorológica reguladoras da dispersão dos poluentes; (iv) vendas de gasolina (Singh and Zimmerman, 1992 apud Kim and Kim, 2002).

Embora, os postos P2 e P3 mostrem uma tendência sazonal maior no inverno e o posto P1 no verão, maiores estudos se fazem necessário dada a

complexidade dos diversos fatores envolvidos para uma explicação consistente.

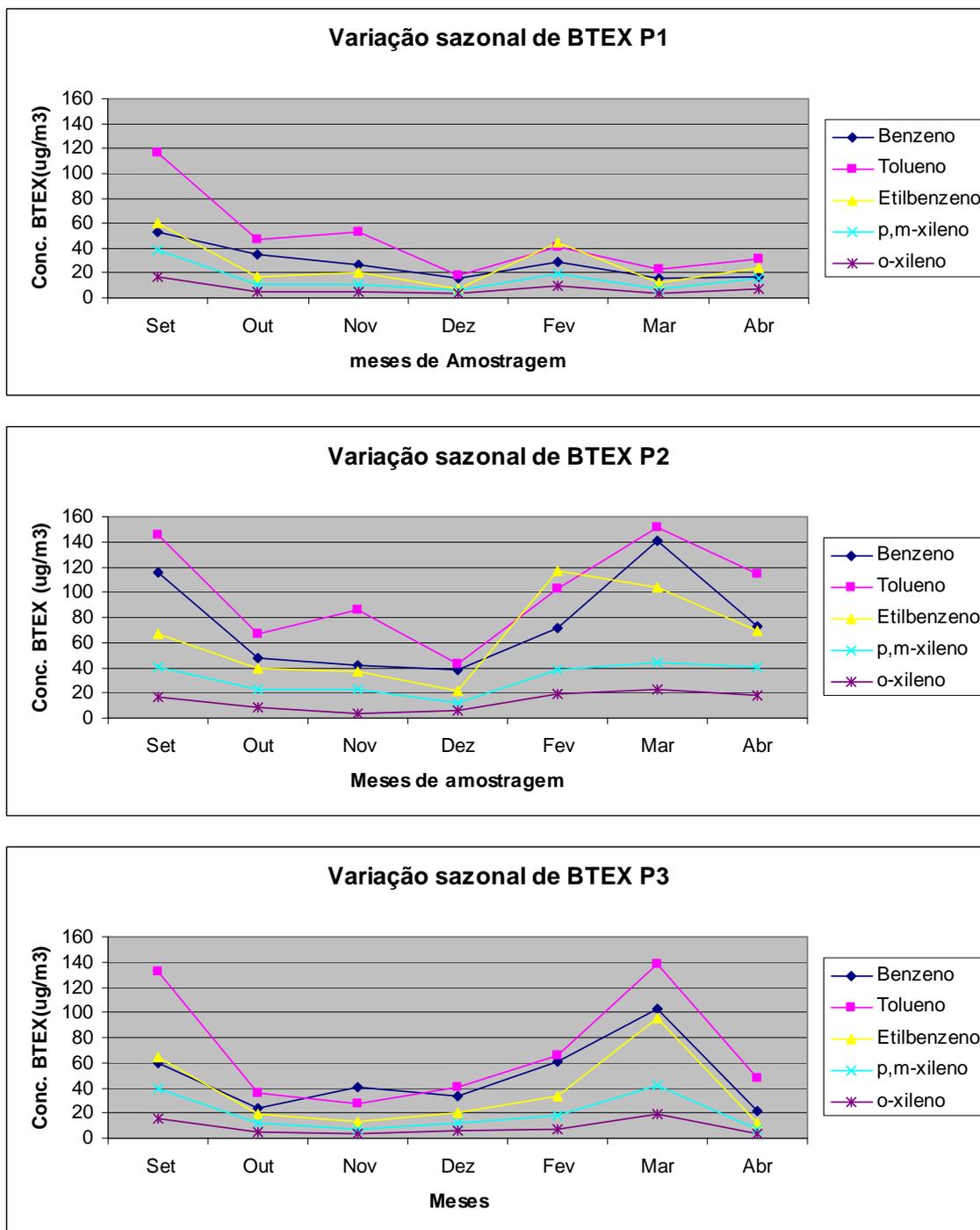


Figura 31. Comparação entre as concentrações de BTEX durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) nos postos de gasolina na cidade de Fortaleza.

6.5 Fator de emissão de BTEX (E)

Ao abastecer um veículo num posto de gasolina, a corrente de ar saturada com vapor de gasolina é evacuada do tanque de combustível do automóvel. Onde, o volume de ar é exatamente igual ao volume de gasolina abastecida. Por esta razão, o volume de gasolina vendida durante um expediente de trabalho pode ter uma influência decisiva na contaminação do ar próximo à zona de respiração dos frentistas expostos e na atmosfera do posto de gasolina (Souza, 2004; Periago e Prado, 2007).

A partir da estimativa do volume médio de gasolina comercializado durante o primeiro turno de trabalho (6-14h) foi possível chegar ao fator de emissão de BTEX a partir da Equação 15 (Corrêa e Arbilla, 2011):

$$E = \frac{C_{BTEX} \times Volume_{Gasolina}}{Exp.} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde, E é o fator de emissão de BTEX em mg/h; C_{BTEX} é a concentração média de BTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); $V_{Gasolina}$ é o volume de gasolina comercializado em m^3 ; Exp. é o expediente diário (8h).

Os resultados obtidos para a determinação da emissão de BTEX nos postos de gasolina participantes do estudo durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) na cidade de Fortaleza são mostrados na Tabela 37. Nesta, podemos observar que o posto 2 tem um fator de emissão de BTEX ao longo do dia maior que todos os postos, tanto no período seco (17,50–148,22 μg BTEX/dia) como no período chuvoso (113,13-266,37 μg BTEX/dia), contribuindo enormemente para redução da qualidade do ar neste posto e aumentando os riscos ocupacionais. Em contrapartida, nos postos 3 e 1, os valores de emissão de BTEX se mostraram abaixo deste.

Considerando-se que o efeito tóxico é aditivo, o risco acumulado para homens e mulheres durante um período de exposição de uma semana nos postos de combustíveis para um expediente diário de 8h foi de 14,57 – 178,92 μg BTEX/semana para posto 1; de 105,02 – 889,31 μg BTEX/semana para posto 2 e de 35,95 – 178,92 μg BTEX/semana para posto 3 no período seco, em contrapartida, no período chuvoso de 26,65 – 94,93 para posto 1; de 678,77- 1598,22 μg BTEX/semana para posto 2 e de 53,03 – 823,79 μg

BTEX/semana para o posto 3. Isto nos leva a concluir que a massa de BTEX nestes postos de gasolina é bastante elevada, constituindo um risco potencial para frentistas e usuários.

Tabela 37. Estimativa da emissão de BTEX em $\mu\text{g BTEX}/\text{dia}$ e $\mu\text{g BTEX}/\text{semana}$ em nos postos de gasolina participantes do estudo durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) na cidade de Fortaleza.

Parâmetros	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Fevereiro	Março	Abril
P1							
Estimativa do Vol. de gasolina ($\text{m}^3/8\text{h}$)	0,837	0,533	0,566	0,374	0,880	0,565	0,640
ΣBTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	284,81	114,21	114,85	51,84	143,83	62,90	94,67
Emissão/dia ($\mu\text{g BTEX}/\text{dia}$)	29,82	7,620	8,140	2,430	15,82	4,440	7,570
Emissão/semana ($\mu\text{g BTEX}/\text{semana}$)	178,92	45,74	48,82	14,57	94,93	26,65	45,44
P2							
Estimativa do Vol. de gasolina ($\text{m}^3/8\text{h}$)	3,068	1,750	1,781	1,171	2,666	4,600	2,872
ΣBTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	386,38	183,11	191,46	119,57	349,26	463,25	315,12
Emissão/dia ($\mu\text{g BTEX}/\text{dia}$)	148,22	40,07	42,64	17,50	116,39	266,37	113,13
Emissão/semana ($\mu\text{g BTEX}/\text{semana}$)	889,31	240,42	255,87	105,02	698,35	1598,22	678,77
P3							
Estimativa do Vol. de gasolina ($\text{m}^3/8\text{h}$)	1,221	0,5062	0,8059	0,7904	1,147	2,760	0,7704
ΣBTEX ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	311,50	94,713	91,24	111,25	184,86	397,96	91,77
Emissão/dia ($\mu\text{g BTEX}/\text{dia}$)	47,97	5,993	9,191	10,992	26,51	137,30	8,840
Emissão/semana ($\mu\text{g BTEX}/\text{semana}$)	284,98	35,95	55,14	65,95	159,03	823,79	55,03

6.6 Análise Qualitativa

A presença de outros compostos orgânicos voláteis no ar dos postos de combustíveis participantes do estudo no momento da coleta foi verificada mediante a análise qualitativa das amostras pelo modo SCAN. Foram analisadas as amostras referentes aos dias de amostragem 01/02/10 para o posto 1; 22/03/10 para o posto 2 e 16/04/10 para o posto 3. Para identificação das substâncias foi utilizada apenas a biblioteca interna do GC/MS QP2010 Plus(NIST05.LIB e NIST05s.LIB).

Os resultados das análises qualitativas dos compostos orgânicos voláteis presentes no ar dos postos de combustíveis são mostrados na Tabela 38. Esta, mostra a presença de alguns compostos orgânicos voláteis dentre os quais destacam-se: bromo-diclorometano; 1,3-dicloropropeno; 1,3-dicloropropano; dibromometano; metilbenzeno; bromobenzeno; 1-cloro-4-metilbenzeno; 1,3-diclorobenzeno; 1-metil-4-propilbenzeno, etc. A presença ou ausência de alguns compostos orgânicos voláteis nos postos participantes do estudo pode ser atribuída a diferentes cenários de amostragem como: venda de gasolina, fluxo de veículos nos postos, temperatura ambiente, velocidade do vento, umidade relativa e vias de tráfego próximo aos postos e outras fontes potenciais, além da modo de varredura escolhido(SCAN) (Oliveira et al., 2007),.

A presença destes compostos no ar ambiente dos postos de gasolina indica que a exposição dos trabalhadores frentistas aos compostos orgânicos voláteis não se limita apenas ao grupo dos BTEX e sim a uma gama bem maior de compostos orgânicos. Entretanto, é importante relatar que a presença destes compostos no ar ambiente destes postos pode ser oriunda de diversas fontes e um estudo mais detalhado é necessário para indicar as possíveis fontes.

Tabela 38. Análise qualitativa de compostos orgânicos voláteis presentes no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo pelo modo SCAN.

Composto orgânico	POSTO1	POSTO 2	POSTO 3
3-cloropropino	-	X	X
Benzeno	X	X	X
Bromo-diclorometano	X	X	X
1,3-dicloropropeno	X	X	X
Tolueno	X	X	X
1,3-dicloropropano	X	X	X
dibromometano	X	X	X
Tetracloroetano	-	X	-
Etilbenzeno	X	X	X
P,m-xileno	X	X	X
o-xileno	X	X	X
Metilbenzeno	X	X	X
Bromobenzeno	X	X	X
Cloro-3-metilbenzeno	-	X	X
1-cloro-4-metilbenzeno	-	X	X
1,3-diclorobenzeno	-	X	X
1-metil-4-propilbenzeno	-	X	X
1-metil-2-isopropilbenzeno	-	X	X
Butilbenzeno	-	X	X

x-presença do composto; (-) ausência do composto

6.7 Comparação entre os diferentes tipos de amostragem de BTEX

Utilizando os resultados obtidos e mostrados na Tabela 17 uma comparação entre os diversos tipos de metodologias de amostragem para BTEX foi realizada como mostra a Tabela 38. Nesta, podemos verificar que todas as metodologias listadas usam em comum técnicas manuais, ou seja, técnicas que coletam as amostras em campo e transportam para o laboratório para execução das análises. Dentre as principais técnicas manuais apresentadas na Tabela 39 destacam-se: amostragem em canisters e a amostragem em sólidos adsorventes (amostragem ativa e passiva). A literatura relata que a amostragem em canisters tem como principal vantagem a possibilidade de analisar uma única amostra várias vezes, embora seu alto custo no transporte, necessidade de equipamentos sofisticados, condições severas nos procedimentos de limpeza, adsorção do analito nas paredes do cilindro, seja suas principais desvantagens (Dewulf e Langenhove, 1997). Em contrapartida, a Tabela 38 mostra que a grande maioria dos trabalhos utiliza amostragem em sólidos adsorventes (amostragem ativa) para determinação de BTEX no ar ambiente. A principal vantagem desta metodologia é a precisão dos resultados produzidos, uma vez que o volume de ar que passa pelo cartucho é conhecido, pois o tempo e a vazão de ar são medidos durante a coleta. Já amostragem passiva, verificada em dois trabalhos mostrados na Tabela 38 tem como principal vantagem a possibilidade de obter dados de poluição do ar em grande escala e com alta resolução espacial, devido seu baixo custo (Gheleri, 2003).

Entretanto, podemos verificar que uma comparação direta entre os diversos métodos de amostragem de BTEX no ar ambiente de postos de combustíveis é bastante difícil, devido os diferentes cenários de amostragem como: venda de gasolina, fluxo de veículos nos postos, temperatura ambiente, velocidade do vento, umidade relativa e vias de tráfego próximo aos postos, dentre outras fontes potenciais (Oliveira et al., 2007).

Tabela 39. Sumário de diferentes metodologias de análise de BTEX no ar ambiente de postos de gasolina comparado com o presente trabalho.

Compostos	Concentração (µg/m ³)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Fluxo (mL/min)	Tempo de amostragem (h)	Número de Amostras (N)	Tipo de amostragem	Referência		
P1 Setembro										
Benzeno	52,34	27,2-34,7	70-47	400-600	8	3	Amostragem ativa (tubos de carvão 100/50mg)	Presente Trabalho		
Tolueno	117,1									
etilbenzeno	60,45									
p,m-xilenos	37,92									
o-xileno	16,99									
P2 Setembro										
Benzeno	115,3	28,3-35,4	72,34	400-600	8	3				
Tolueno	146,14									
etilbenzeno	66,96									
p,m-xilenos	40,97									
o-xileno	16,95									
P3 Setembro										
Benzeno	59,43	27,2-33,1	73-44	400-600	8	3				
Tolueno	132,2									
etilbenzeno	64,15									
p,m-xilenos	39,80									
o-xileno	15,54									
Benzeno	255,2	-	-	100-500	4-8	19	Amostragem ativa (tubos de carvão 100/50mg)	Hartle, 1993		
Março-manhã										
Benzeno	551	14-15	50-90	-	6-6,5	10	Passiva (amostradores difusivos pessoais)	Periago et al., 1997		
Tolueno	656	14-15	50-90	-	6-6,5	10				
xilenos	191	14-15	50-90	-	6-6,5	10				
Março-Tarde										
Benzeno	472	14-15	49-52	-	6-7,5	11				
Tolueno	621	14-15	49-52	-	6-7,5	11				
xilenos	184	14-15	49-52	-	6-7,5	11				

Julho-manhã								
Benzeno	726	28-30	34-66	-	6-7,5	11		
Tolueno	1145	28-30	34-66	-	6-7,5	11		
xilenos	463	28-30	34-66	-	6-7,5	11		
Benzeno	26,6	-	-	20	-	10	Amostragem ativa (canisters de aço)	Jo e Song, 2001
Tolueno	40,2	-	-	20	-	10		
etilbenzeno	6,1	-	-	20	-	10		
p,m-xilenos	9,5	-	-	20	-	10		
o-xileno	8,9	-	-	20	-	10		
Benzeno	159,5	-	-	150	16		Amostragem ativa(tubos de carvão 100/50mg)	Lee et al., 2002
Benzeno	175,19	34,3-39,7	41,4-57,2	20	2	18	Amostragem ativa (canisters de aço)	Keprasertsup et al., 2003
Tolueno	148,44	34,3-39,7	41,4-57,2	20	2	18		
etilbenzeno	23,83	34,3-39,7	41,4-57,2	20	2	18		
xilenos	17,03	34,3-39,7	41,4-57,2	20	2	18		
Postos de gasolina 1-5								
Benzeno	3,19	-	-	160	2	18	Amostragem ativa (tubos de carvão 150/50mg)	Cruz-Nunes et al., 2003
Benzeno	3,10	-	-	160	2	18		
Benzeno	4,10	-	-	160	2	18		
Benzeno	3,46	-	-	160	2	18		
Benzeno	4,28	-	-	160	2	18		
Tolueno	198,30	-	-	160	2	18		
Tolueno	214,13	-	-	160	2	18		
Tolueno	247,56	-	-	160	2	18		
Tolueno	202,87	-	-	160	2	18		
Tolueno	188,33	-	-	160	2	18		
xilenos	211,18	-	-	160	2	18		
xilenos	198,74	-	-	160	2	18		
xilenos	552,50	-	-	160	2	18		
xilenos	121,80	-	-	160	2	18		
xilenos	295,18	-	-	160	2	18		
Benzeno	736	28-30	-	-	-	21	Passiva (amostradores difusivos pessoais)	Periago e prado, 2005

Tolueno	1168	28-30	-	-	-	21		
xilenos	531	28-30	-	-	-	21		
Benzeno	241	30-31	-	-	-	28		
Tolueno	580	30-31	-	-	-	28		
xilenos	216	30-31	-	-	-	28		
Benzeno	163	35-36	-	-	-	19		
Tolueno	753	35-36	-	-	-	19		
xilenos	316	35-36	-	-	-	19		
Benzeno	402	-	-	1000	6	-		
Tolueno	412	-	-	1000	6	-		
etilbenzeno	55	-	-	1000	6	-		
p,m-xilenos	85	-	-	1000	6	-		
o-xileno	115	-	-	1000	6	-		
Benzeno	144,5	-	-	-	-	6	Amostragem ativa (canisters de aço)	Oliveira et al., 2007
Tolueno	157,0	-	-	-	-	6		
etilbenzeno	35,8	-	-	-	-	6		
p,m-xilenos	123,2	-	-	-	-	6		
o-xileno	46,7	-	-	-	-	6		
Benzeno	137,5	-	-	100	8	-	Amostragem ativa (tubos de carvão 150/50mg)	Neé Som, et al., 2008
Tolueno	643,6	-	-	100	8	-		
etilbenzeno	118,0	-	-	100	8	-		
p,m-xilenos	209,7	-	-	100	8	-		
o-xileno	68,2	-	-	100	8	-		

6.8 Compostos Carbonílicos (CCs)

6.8.1 Análise cromatográfica de CCs

Para analisar os CCs coletados no ar dos postos de gasolina, foi utilizado o método cromatográfico descrito por Cavalcante *et al.*, (2005; 2006) e Sousa *et al.*, (2011), visto na seção 5.4.7. Este método permitiu quantificar e separar os CCs adsorvido nos cartuchos de amostragem.

A Figura 32 mostra o cromatograma de uma mistura padrão de CCs (2 μ g/mL) e uma amostra coletada no posto P1 com seus respectivos tempos de retenção em minutos. Esta mostra que utilizando os tempos de retenção dos padrões o método cromatográfico utilizado é adequado para determinação de CCs no ar dos postos de gasolina.

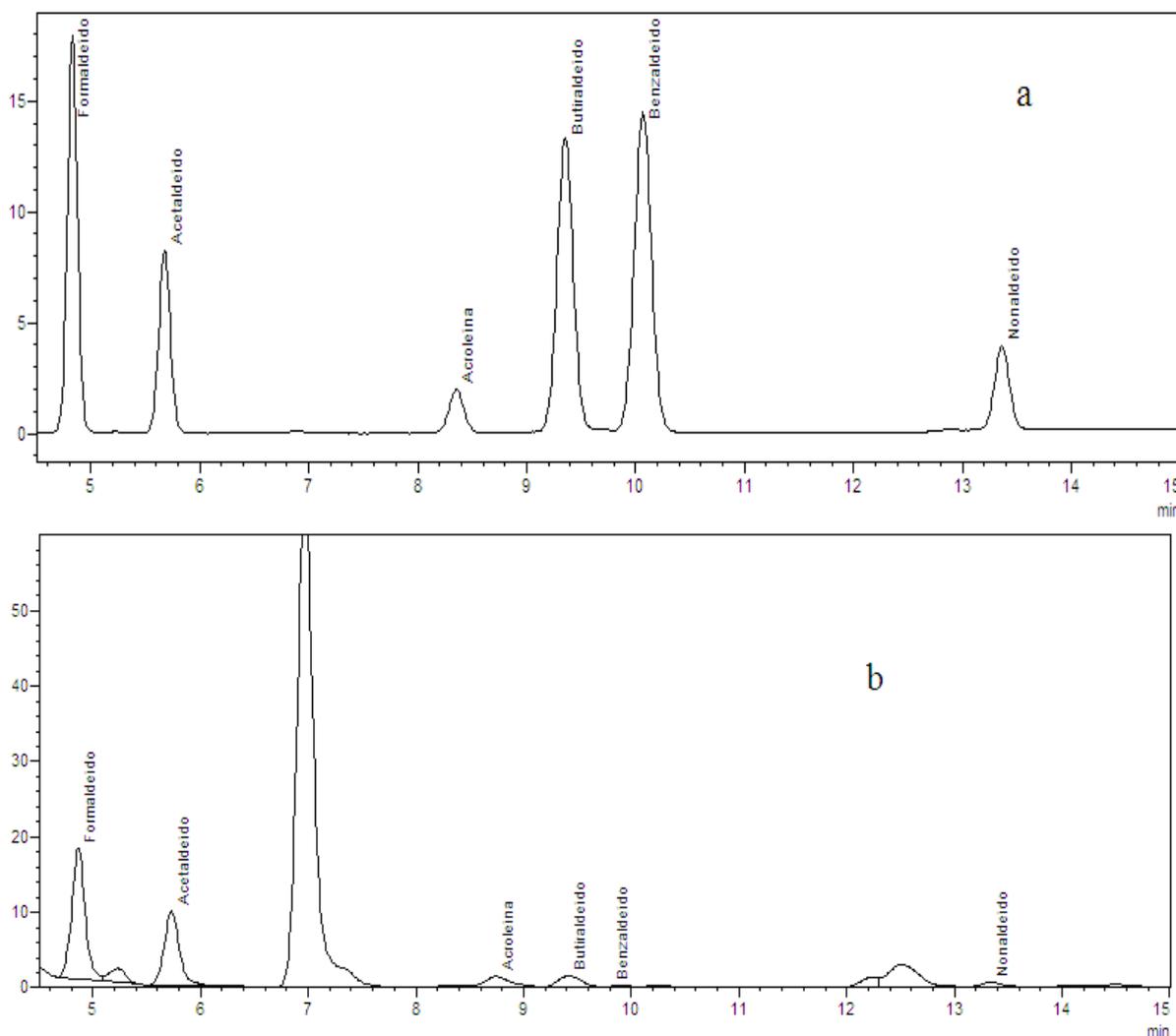


Figura 32. Cromatograma da solução padrão de CCs 2 μ g/mL (a).

Cromatograma de uma amostra de CCs coletada no Posto 1 (b). Tempo de retenção: formaldeído 4,919min; acetaldeído 5,789min; acroleína 8,59min; butiraldeído 9,66min; benzaldeído 10,44min; nonaldeído 13,67min.

6.8.2 Avaliação dos parâmetros de análise

6.8.2.1 Linearidade

A linearidade do método de CCs em produzir uma resposta diretamente proporcional a concentração do analito na amostra, foi avaliada através do seu coeficiente de correlação (R) obtidos a partir das curvas analíticas de CCs estudados como mostra a Tabela 40. Os resultados mostraram que o coeficiente de correlação apresentou valores acima de 0,995, indicando boa linearidade do método para CCs de acordo com as normas da ANVISA, (2003). Assim, a linearidade obtida para CCs foi aceita na faixa de estudo para CCs.

Tabela 40. Parâmetros das curvas analíticas de CCs ($y = ax + b$) obtidas por padronização externa.

Compostos	Equação da reta	Coefficiente de determinação (R^2)	Coefficiente de correlação (R)
Formaldeído	$y = 55086x - 766,8$	0,999	0,999
Acetaldeído	$y = 28900x - 562,2$	0,999	0,999
Acroleína	$y = 17456x - 234,9$	0,997	0,998
Butiraldeído	$y = 62978x + 300,3$	0,998	0,998
Benzaldeído	$y = 76811x - 720,5$	0,998	0,998
Nonaldeído	$y = 9570,4x - 95,99$	0,992	0,995

A linearidade do método analítico também foi verificada através de uma análise de variância, comparando os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} obtidos das curvas de calibração. Através do teste de variância foi verificado quantas vezes a variação do fator (concentração de CCs) é maior do que a variação provocada pelo acaso. Os resultados obtidos mostraram que os compostos apresentaram boa linearidade para o método proposto, pois os valores de F_c foram maiores que F_t (Tabela 41). Além disso, as regressões obtidas para as curvas analíticas de CCs listadas na Tabela 40, mostraram ser estatisticamente

significativas no nível de confiança 95%.

Tabela 41. Resultados da análise de variância das curvas analíticas de BTEX obtidas por padronização externa ($gl_1=1$ e $gl_2=6$).

Compostos	SQ_R	MQ_R	SQ_r	MQ_r	F_c	F_t
Formaldeído	$3,98.10^{10}$	$3,98.10^{10}$	$2,60.10^7$	$5,19.10^6$	7669,1	6,608
Acetaldeído	$1,23.10^{10}$	$1,23.10^{10}$	$9,95.10^6$	$1,66.10^6$	7394,4	5,987
Acroleína	$3,92.10^9$	$3,92.10^9$	$1,07.10^7$	$2,14.10^6$	1828,1	6,608
Butiraldeído	$5,83.10^{10}$	$5,83.10^{10}$	$1,06.10^8$	$1,52.10^7$	3839,5	5,591
Benzaldeído	$8,67.10^{10}$	$8,67.10^{10}$	$1,73.10^8$	$2,47.10^7$	3509,8	5,591
Nonaldeído	$1,07.10^9$	$1,07.10^9$	$8,24.10^6$	$2,06.10^6$	520,45	7,709

SQ_R=soma quadrática devido à regressão; gl_1 grau de liberdade de SQ_R; MQ_R média quadrática devido a regressão; SQ_r soma quadrática residual; gl_2 grau de liberdade de SQ_r; MQ_r média quadrática residual; $F_c = MQ_R / MQ_r$; F_t ponto de percentagem da distribuição F em nível de 95% de confiança.

6.8.2.2 Precisão do método

A avaliação da repetibilidade do método proposto foi calculada através dos coeficientes de variação dos ensaios feitos com soluções padrões teste de CCs, em um total de 8 repetições. A Tabela 42 mostra as concentrações médias obtidas, desvio-padrão e o coeficiente de variação para verificação da precisão.

Os resultados obtidos para o desvio padrão relativo (%CV) das soluções padrões teste de CCs ficaram abaixo de 10%, e de acordo com Hubber (1998), métodos de análise traços são aceitos %CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Podemos assim concluir que o método apresenta precisão para determinação de CCs no ar de postos de gasolina.

Tabela 42. Média das concentrações(x)(µg/mL), desvio-padrão (sd) e coeficiente de variação (%CV) do teste de precisão em função da repetitividade.

Compostos	Teste 1(N=8)		Teste 2(N=8)		Teste 3(N=8)	
	x ± s	%CV	x ± s	%CV	x ± s	%CV
Formaldeído	0,0604±0,002	3,233	2,04±0,073	3,608	4,24±0,213	5,030
Acetaldeído	0,0629±0,002	3,326	2,05±0,079	3,892	4,12±0,162	3,943
Acroleína	0,0434±0,001	2,361	1,99±0,081	4,076	4,11±1,84	4,479
Butiraldeído	0,0422±0,002	5,045	2,10±0,076	3,655	4,17±1,32	3,178
Benzaldeído	0,0507±0,003	5,152	2,01±0,075	3,736	4,12±0,203	3,753
Nonaldeído	0,0432±0,002	4,717	1,89±0,056	2,991	4,09±1,96	4,961

6.8.2.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação do método foram estabelecidos como descrito no item 5.8.4 e 5.8.5. Os resultados obtidos para determinação do LD e LQ para CCs são mostrados na Tabela 43. Nesta, os valores de LD e LQ mostraram boa detectabilidade no sistema de HPLC.

Tabela 43. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método analítico para CCs.

Compostos	LD (µg/mL)	LQ (µg/mL)
Formaldeído	0,0022	0,022
Acetaldeído	0,0044	0,044
Acroleína	0,0023	0,023
Butiraldeído	0,0020	0,020
Benzaldeído	0,0015	0,015
Nonaldeído	0,0035	0,035

6.8.3 Avaliação da concentração de CCs nos postos de gasolina

6.8.3.1 Período Seco

As concentrações médias mensais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão, faixa de concentração, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa do ar (%) de CCs realizados nos horários de 8-9h e 9-10h para os meses de setembro-dezembro de 2009 nos postos de gasolina são mostradas nas Tabelas 44-45. Nesta, podemos verificar que entre todos os CCs amostrados, formaldeído, acetaldeído e nonaldeído, foram de longe as principais carbonilas detectadas em todos os meses.

É importante salientar que a presença do benzaldeído e nonaldeído nas amostras de ar dos postos de gasolina podem estar condicionadas a ausência de uma armadilha de ozônio. De acordo com Pires e Carvalho (1998), mais de 80% do benzaldeído, pentanal e hexanal amostrados em cartuchos de C18 são artificialmente formados. Quanto ao nonaldeído os autores relatam que a presença deste composto no ar de amostras urbanas é bastante surpreendente, especialmente na fase gasosa, devido sua baixa pressão de vapor.

As faixas de concentrações observadas ao longo dos meses de estudo para formaldeído variaram de 3,219–62,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 4,796–70,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h); acetaldeído de 2,994–31,38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 4,181-24,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h) e nonaldeído de 0,5258-5,192 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 0,4974-3,150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h), enquanto que acroleína, butiraldeído e benzaldeído exibiram os menores níveis de concentração. Todos os níveis de concentrações verificados ao longo dos quatro meses de amostragem ficaram abaixo dos limites ocupacionais estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais para uma jornada de trabalho de 8h/dia, exceto o formaldeído para os meses de outubro, que apresentou valores acima do limite estabelecido pelo NIOSH (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A análise de variância (ANOVA one way) mostrou que os níveis de concentração de CCs para os diferentes meses de amostragem são significativamente diferentes para um nível de confiança de 95% para todos os postos de gasolina.

A grande amplitude dos resultados verificadas ao longo dos meses e

horários pode ser atribuída a muitos fatores tais como: as fontes diretas e indiretas (principalmente exaustão veicular e foto-oxidação de hidrocarbonetos), temperatura ambiente, velocidade do vento, umidade relativa, reações com OH e O₃ e deposição seca e úmida (Mu e Pang, 2006; Moussa *et al.*, 2006).

Os valores médios mensais de formaldeído e acetaldeído verificados para os horários de 8-9h e 9-10h, ficaram em sua maioria, abaixo dos resultados obtidos por Née Som *et al.*, (2008), em estudos de avaliação dos níveis de concentração de CCs em bombas de petróleo na Índia com valores médios de 27,8µg/m³ (faixa 11,6-55,5µg/m³) para formaldeído e média de 18,3µg/m³ para acetaldeído. Em contrapartida, em ambientes urbanos, Dutta *et al.*,(2009); Moussa *et al.*, (2006); Mu e Pang (2006), verificaram níveis de formaldeído e acetaldeído de 23,93µg/m³ (faixa 3,64-61,84µg/m³) e 18,67 µg/m³ (7,13-24,81µg/m³); 0,1-15,3µg/m³ e 0,2-9,5 µg/m³ e 15,8 µg/m³(3,7-45,6 µg/m³) e 16,2 µg/m³ (2,8-30,4 µg/m³), respectivamente.

Uma comparação direta entre os postos de gasolina amostrados constatou-se que os níveis de CCs foram ligeiramente maiores no horário de 9-10h que 8-9h. A literatura relata que o aumento da radiação solar eleva as reações de foto-oxidação de hidrocarbonetos e conseqüentemente o aumento da concentração de CCs (Mu e Pang, 2006). A baixa amplitude dos resultados obtidos é resultado do pequeno intervalo de tempo entre uma amostragem e outra.

6.8.3.2 Razão de concentração formaldeído/acetaldeído

Frequentemente a razão de concentração formaldeído/acetaldeído é usada para indicar as possíveis fontes de compostos carbonílicos. Os resultados obtidos mostraram que as faixas de razão form/acet para os meses de set-dez/2009 variaram de 0,1633-2,634 (8-9h) e 0,1965-3,682(9-10h) para o posto P1; de 0,6615-10,07(8-9h) e 0,7703-9,943(9-10h) para o posto P2 e 0,8640-3,227(8-9h) e 0,9143-3,958(9-10h) para o posto P3. A literatura relata que em áreas urbanas as faixas de razões form/acet entre 1-2, indicam que fontes primárias antropogênicas, tais como as emissões veiculares e queima de combustíveis, predominam, enquanto que para faixa de razões acima de 1-2

sugerem que a formação de aldeídos é governada por processos fotoquímicos ou outras fontes (Monteiro et al., 2001).

Valores similares de razões form/acet foram observados em ambientes urbanos por Mu e Pang, (2006); Moussa et al., (2006); e Ceron et al., (2007), 1,94; 2,7 e 1,07, respectivamente, indicando que a participação de hidrocarbonetos antropogênicos também foram importantes na produção de carbonilas.

Tabela 44. Concentração média mensal \times ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de setembro-dezembro/2009 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 8-9h.

Composto	P1				P2				P3			
	Setembro				Setembro				Setembro			
	x \pm sd	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	x \pm sd	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	x \pm sd	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%
Formaldeído	5,126 \pm 1,504	3,167- 6,824	30,5-30,9	58-59	10,83 \pm 6,532	3,423-19,31	29,9-31,3	64-55	15,63 \pm 0,7627	14,61-16,44	28,9-29,0	63-60
Acetaldeído	31,38 \pm 12,74	30,76 – 47,29			16,37 \pm 5,970	11,52-24,78			18,09 \pm 6,513	12,65-27,25		
Acroleína	0,6961 \pm 0,2228	0,3773 - 0,8716			0,5655 \pm 0,1640	0,3644-0,7663			0,9993 \pm 0,4519	0,4705-1,574		
Butiraldeído	0,8993 \pm 0,7255	0,1433- 46,65			2,197 \pm 1,628	0,5475-4,414			2,683 \pm 0,2366	2,505-3,018		
Benzaldeído	0,3060 \pm 0,1272	0,1867- 0,4824			0,5210 \pm 0,2937	0,2399-0,9264			0,2487 \pm 0,1110	0,1055-0,3761		
Nonaldeído	5,192 \pm 3,749	1,467 – 10,32			1,615 \pm 0,7943	0,9906-2,736			2,185 \pm 2,071	0,6974-5,115		
	Outubro				Outubro				Outubro			
Formaldeído	22,31 \pm 3,952	17,44-27,12	28,8-29,4	70-60	62,62 \pm 44,22	9,893-118,12	29,3-34	66-56	46,96 \pm 14,35	28,82-63,91	28,9-29,4	63-61
Acetaldeído	8,469 \pm 4,923	3,678-15,24			6,214 \pm 1,099	4,743-7,386			21,92 \pm 13,00	9,499-39,87		
Acroleína	0,4494 \pm 0,2357	0,2595-0,7816			1,106 \pm 0,2729	0,8176-1,472			3,509 \pm 4,361	0,4064-9,678		
Butiraldeído	3,945 \pm 13,44	2,206-5,480			1,694 \pm 0,1689	1,464-1,864			1,335 \pm 0,3643	0,9100-1,799		
Benzaldeído	0,6464 \pm 0,5186	0,0146-1,285			0,0834 \pm 0,0635	0,0268-0,1722			0,836 \pm 0,0585	0,0068-0,1489		
Nonaldeído	0,6706 \pm 0,4955	0,2629-1,368			0,6492 \pm 0,1910	0,4468-0,9054			0,5258 \pm 0,3213	0,2796-0,9798		
	Novembro				Novembro				Novembro			
Formaldeído	30,01 \pm 4,482	23,72-33,81	28,6-30,2	66-56	14,51 \pm 2,744	10,87-17,50	28,2-30,8	69-60	13,95 \pm 7,367	6,951-24,13	28,7-29,9	73-62
Acetaldeído	12,94 \pm 0,9307	11,78-14,06			8,576 \pm 3,209	5,731-13,06			5,029 \pm 1,572	3,313-7,111		
Acroleína	1,235 \pm 0,1365	1,043-1,347			0,7746 \pm 0,3002	0,5122-1,194			0,6388 \pm 0,1384	0,4653-0,8041		
Butiraldeído	2,373 \pm 0,2572	2,152-2,734			1,505 \pm 0,4509	0,9959-2,092			1,355 \pm 0,2934	1,089-1,762		
Benzaldeído	0,0707 \pm 0,0113	0,0556-0,0829			0,2577 \pm 0,1982	0,0746-0,5332			0,0912 \pm 0,0422	0,0345-0,1357		
Nonaldeído	2,360 \pm 0,3787	1,963-2,248			2,113 \pm 1,276	0,6169-3,737			0,8572 \pm 0,3104	0,5165-1,267		
	Dezembro				Dezembro				Dezembro			
Formaldeído	3,219 \pm 0,2250	3,000-3,528	29,4-29,8	73-63	7,553 \pm 1,265	6,557-9,339	29,2-29,8	68-61	16,35 \pm 6,339	11,06-25,26	28,5-29,0	73-63
Acetaldeído	5,256 \pm 0,5592	4,615-5,977			2,994 \pm 0,0950	2,906-3,126			5,066 \pm 0,9714	4,359-6,439		
Acroleína	3,794 \pm 2,407	0,6506-6,498			4,407 \pm 2,761	0,5380-6,797			4,615 \pm 3,355	0,0945-7,845		
Butiraldeído	1,876 \pm 0,5538	1,119-2,428			0,8646 \pm 0,6097	0,3276-1,717			0,6071 \pm 0,3092	0,2926-1,027		
Benzaldeído	0,2307 \pm 0,0945	0,0972-0,3035			1,189 \pm 0,8858	0,5125-2,440			0,5377 \pm 0,470	0,4935-0,6029		
Nonaldeído	1,911 \pm 0,6749	1,071-2,724			2,281 \pm 1,301	0,4886-3,539			2,360 \pm 0,4487	1,787-2,883		

Tabela 45. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de setembro-dezembro/2009 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 9-10h.

Composto	P1				P2				P3			
	Setembro				Setembro				Setembro			
	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$x \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%
Formaldeído	4,796 \pm 2,082	3,035- 7,721	30,5-32,3	60-55	11,54 \pm 10,34	3,794-26,17	30,7-31,3	54-52	11,75 \pm 4,506	5,394-15,24	30,3-31,2	57-55
Acetaldeído	24,40 \pm 3,687	19,80 – 28,83			14,98 \pm 2,226	13,26-18,13			12,85 \pm 4,143	7,114-16,75		
Acroleína	0,2306 \pm 0,1084	0,0863 - 0,3477			0,8663 \pm 0,3306	0,5669-1,327			0,9823 \pm 0,2486	0,6684-1,276		
Butiraldeído	0,6163 \pm 0,1403	0,4349- 0,7768			2,128 \pm 1,547	0,5463-4,228			2,272 \pm 0,4902	1,632-2,823		
Benzaldeído	0,2379 \pm 0,301	0,2041- 0,2772			1,833 \pm 2,335	0,1283-5,135			0,2894 \pm 0,1924	0,1067-0,5555		
Nonaldeído	3,150 \pm 0,9132	1,860 – 3,846			2,076 \pm 1,912	0,3449-4,740			1,671 \pm 0,8586	0,6787-2,773		
	Outubro				Outubro				Outubro			
Formaldeído	22,31 \pm 3,952	17,44-27,12	30,3-32,2	63-48	70,38 \pm 53,50	11,42-140,93	29,8-32,0	73-46	59,80 \pm 16,69	46,09-83,30	30,3-31,2	57-55
Acetaldeído	6,059 \pm 1,794	3,678-8,009			7,078 \pm 1,171	5,575-8,433			15,82 \pm 4,141	10,59-20,72		
Acroleína	0,3939 \pm 0,2784	0,1405-0,7816			1,071 \pm 0,3747	0,5501-1,415			0,7101 \pm 0,2589	0,3596-0,9771		
Butiraldeído	4,070 \pm 1,184	2,582-5,480			2,570 \pm 0,7524	1,537-3,309			1,726 \pm 0,7514	0,9173-2,727		
Benzaldeído	0,7233 \pm 0,4286	0,2451-1,285			0,3047 \pm 0,1349	0,1139-0,4001			0,4005 \pm 0,5241	0,0069-1,141		
Nonaldeído	0,4974 \pm 0,0694	0,4266-0,5917			0,9371 \pm 0,3961	0,3870-1,303			0,5091 \pm 0,1341	0,3355-0,6623		
	Novembro				Novembro				Novembro			
Formaldeído	44,60 \pm 22,30	14,42-67,65	29,9-32,0	60-54	23,04 \pm 12,80	8,333-39,54	29,7-30,9	69-53	13,74 \pm 4,667	8,086-19,51	30,3-31,1	64-54
Acetaldeído	14,29 \pm 4,008	9,576-19,37			8,862 \pm 1,393	7,027-10,40			4,268 \pm 0,8169	3,126- 4,991		
Acroleína	1,008 \pm 0,0820	0,9908-1,919			0,8113 \pm 0,2509	0,4920-1,105			0,5613 \pm 0,1370	0,4635-0,7551		
Butiraldeído	2,403 \pm 0,4346	1,789-2,719			1,658 \pm 0,2699	1,279-1,887			1,212 \pm 0,1465	1,089-1,418		
Benzaldeído	0,0879 \pm 0,0366	0,0500-0,1375			0,0864 \pm 0,0502	0,0186-0,1387			0,0614 \pm 0,0334	0,0210-0,1030		
Nonaldeído	1,785 \pm 0,1399	1,597-1,933			1,266 \pm 0,5840	0,8185-2,091			0,8145 \pm 0,4636	0,4601-1,469		
	Dezembro				Dezembro				Dezembro			
Formaldeído	6,919 \pm 1,396	5,917- 8,894	30,4-30,8	63-59	16,78 \pm 2,428	13,67- 17,07	30,0-30,7	64-56	17,90 \pm 4,975	11,34-23,39	29,2-30,4	71-61
Acetaldeído	6,325 \pm 1,827	4,193-6,127			4,181 \pm 0,8612	2,988-4,990			4,522 \pm 1,009	3,126-5,477		
Acroleína	3,767 \pm 2,169	0,8424-6,030			2,438 \pm 2,746	0,4645-6,322			1,187 \pm 0,2984	0,9617-1,068		
Butiraldeído	2,283 \pm 0,5383	1,585-2,368			0,9663 \pm 0,7387	0,2263-1,974			0,3983 \pm 0,0841	0,3168- 0,5141		
Benzaldeído	0,2146 \pm 0,0574	0,1630-0,2947			1,415 \pm 0,7324	0,5180-2,312			0,3713 \pm 0,0947	0,2959-0,5050		
Nonaldeído	2,505 \pm 1,064	1,107- 3,686			2,425 \pm 0,8953	1,692-3,685			3,040 \pm 0,6148	2,233-3,724		

6.8.4 Estimativa da exposição

O cálculo de dose potencial (DP_i), ingestão crônica por tempo de vida (CDI), quociente de risco (HQ), índice de risco (HI) e risco de câncer (RC) foram estimados de acordo com a seção 4.7.3 a 4.7.7. Para avaliação destes parâmetros, certos valores foram assumidos de acordo com a USEPA, (1997a, b), e IBGE, (2010) para a formação de um cenário de exposição (seção 6.3.1.5).

Porém, a literatura relata que muitas incertezas científicas inerentes de cada etapa do processo de estimativa da exposição estão incluídas. Kim *et al.*, (2002) e USEPA (2004), relataram que as variações de concentração do dia-a-dia, as incertezas de exposição e os cenários incertos devem ser levadas em consideração. Logo, aos valores obtidos, estão acrescidos valores incertos que dão uma margem substancial de segurança no cálculo de DP_i , CDI, HQ, HI e RC (Williams *et al.*, 2000).

6.8.4.1 Dose Potencial (DP_i)

Os resultados de dose Potencial (DP_i) para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo são mostrados na Tabela 46. De acordo com esta, os níveis de exposição pessoal para os frentistas durante uma jornada de trabalho de 8 horas/dia, se mostraram em sua maioria abaixo dos limites estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais como NR-15, NIOSH, ACGIH e OSHA. No caso do formaldeído, reconhecido como carcinógeno em humanos, os valores de dose potencial obtidos para todos os postos ficaram abaixo dos limites preconizados pelas agências, exceto para os meses de outubro e novembro que apresentaram valores acima dos limites preconizados pelo National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

Tabela 46. Dose de exposição pessoal, expressa como DPi para os níveis de CCs medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo em µg/dia durante o período seco.

Compostos	Set				Out				Nov				Dez				Valores de referência (DPi µg/dia)							
	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA				
	P1(µg/dia) (8-9)								P1(µg/dia) (9-10)															
Formaldeído	41,82	182,0	244,8	26,26	39,13	182,0	363,9	56,45	18768	163,2	3019,2	7507,2	18768	163,2	3019,2	7507,2	18768	163,2	3019,2	7507,2				
Acetaldeído	256,0	69,10	105,5	42,88	199,1	49,44	116,6	51,61	1142400	264384	367200	2937600	1142400	264384	367200	2937600	1142400	264384	367200	2937600				
Acroleína	5,680	3,667	10,07	30,95	1,881	3,214	8,225	30,73	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040				
Butiraldeído	7,338	32,19	19,36	15,30	5,029	33,21	19,60	18,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Benzaldeído	2,496	5,274	0,5769	1,882	1,941	5,902	0,7172	1,751	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Nonaldeído	42,36	5,472	19,25	15,59	25,70	4,058	14,56	20,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	P2(µg/dia) (8-9)								P2(µg/dia) (9-10)															
Formaldeído	88,37	510,9	115,9	61,63	94,16	574,3	188,0	136,9	18768	163,2	3019,2	7507,2	18768	163,2	3019,2	7507,2	18768	163,2	3019,2	7507,2				
Acetaldeído	133,5	50,70	69,98	24,43	122,2	57,75	72,31	34,11	1142400	264384	367200	2937600	1142400	264384	367200	2937600	1142400	264384	367200	2937600				
Acroleína	4,614	9,024	6,320	35,96	7,069	8,739	6,620	19,89	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040				
Butiraldeído	17,92	9,542	12,28	7,055	17,36	20,97	13,52	7,885	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Benzaldeído	4,251	0,6805	2,102	9,702	14,95	2,486	0,7050	11,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Nonaldeído	13,17	5,297	17,24	18,61	16,94	7,646	10,33	19,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	P3(µg/dia) (8-9)								P3(µg/dia) (9-10)															
Formaldeído	127,5	383,1	113,8	133,4	95,88	487,9	112,1	146,0	18768	163,2	3019,2	7507,2	18768	163,2	3019,2	7507,2	18768	163,2	3019,2	7507,2				
Acetaldeído	147,6	178,8	41,03	41,33	104,8	129,0	34,82	36,89	1142400	264384	367200	2937600	1142400	264384	367200	2937600	1142400	264384	367200	2937600				
Acroleína	8,154	28,63	5,212	37,65	8,015	5,794	4,580	9,685	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040	1876,8	2040				
Butiraldeído	21,89	10,89	11,05	4,953	18,53	14,08	9,889	3,250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Benzaldeído	2,029	6,821	0,7441	4,387	2,361	3,268	0,5010	3,029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Nonaldeído	17,82	4,290	6,994	19,25	13,63	4,154	6,646	24,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

O DPi foi estimado para um período de 8 h (de exposição) e um IR de 1,02 m³.h⁻¹ (inalação média para adulto) utilizado, conforme sugerido no Exposure factors handbook (USEPA, 1997).

6.8.4.2 Quociente de risco (HQ)

Os resultados obtidos de HQ e HI para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas são mostrados na Tabela 47. Nesta, podemos verificar que o butiraldeído e benzaldeído, apresentaram em todos os meses de estudo um quociente de risco abaixo de 1 ($HQ < 1$), indicando que nenhum efeito adverso à saúde dos frentistas será observado durante o tempo de exposição. Em contrapartida, o formaldeído, acetaldeído e acroleína apresentaram elevados valores de HQ ($HQ > 1$), indicando que são prováveis os efeitos adversos à saúde dos frentistas devido a este composto e que ações mitigadoras são necessárias.

A análise do índice de risco (HI) para os CCs em todos os meses estudados excedeu o valor limite de segurança ($HI \leq 1$). Este resultado indica que a exposição acumulativa a CCs, pode causar algum efeito crônico à saúde dos frentistas ao longo do período de exposição. Os resultados obtidos na Tabela 47 mostraram que o formaldeído foi o maior contribuidor para os elevados índices de risco (HI) para o cenário de exposição apresentado.

É importante ressaltar que o quociente de risco (HQ) não é uma medida de risco, mas apenas um ponto de partida para estimar o risco (Rodrickus, 1992).

Tabela 47. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas durante o período seco.

CCs	HQ HOMEM-MULHER				HQ HOMEM-MULHER				HQ HOMEM-MULHER			
	P1(8-9)				P2(8-9)				P3(8-9)			
	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez
Formaldeído	1,245	5,419	7,289	0,7819	2,630	15,21	3,451	1,834	3,796	11,40	3,388	3,971
Acetaldeído	8,453	2,281	3,485	1,415	4,409	1,673	2,310	0,8065	4,873	5,904	1,354	1,364
Acroleína	0,9638	0,622	1,710	5,253	0,7830	1,531	1,072	6,102	1,383	4,858	0,8845	6,390
Butiraldeído	0,0104	0,0455	0,0274	0,0216	0,0254	0,0135	0,017	0,0100	0,0310	0,0154	0,0156	0,0070
Benzaldeído	0,0021	0,0045	0,0005	0,016	0,0036	0,0006	0,0018	0,0082	0,0017	0,0058	0,0006	0,0037
HI	10,67	8,372	12,51	7,487	7,851	18,42	6,851	8,760	10,06	22,18	5,642	11,73
	P1(9-10)				P2(9-10)				P3(9-10)			
Formaldeído	1,165	5,419	10,83	1,680	2,803	17,09	5,596	4,076	2,854	14,52	3,337	4,348
Acetaldeído	6,572	1,632	3,849	1,703	4,035	1,906	2,387	1,126	3,461	4,261	1,149	1,218
Acroleína	0,319	0,5454	1,395	5,215	1,199	1,483	1,123	3,375	1,360	0,983	0,7772	1,643
Butiraldeído	0,0071	0,0470	0,0277	0,0263	0,0246	0,0297	0,0191	0,0111	0,0262	0,0199	0,0140	0,0046
Benzaldeído	0,0016	0,0050	0,0006	0,0015	1,0127	0,0021	0,0006	0,0098	0,0020	0,0028	0,0004	0,0026
HI	8,064	7,648	16,10	8,625	9,074	20,51	9,125	8,597	7,703	19,78	5,277	7,216

Nota: HQ e HI não foram calculados para o nonaldeído, devido a ausência de valores estabelecidos de dose de referência (RfD).

6.8.4.3 Avaliação do risco de câncer (RC)

A estimativa do risco de câncer foi avaliada utilizando um *slope factor* de $0,0455(\text{mg/Kg.dia})^{-1}$ para o formaldeído e $0,0077(\text{mg/Kg.dia})^{-1}$ para acetaldeído de acordo com o sistema IRIS (USEPA, 1992a, b; 1996b; 2004) e de acordo com o cenário de exposição mostrado no item 6.3.1.5. A Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e o risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens e mulheres frentistas durante o período seco foi comparado aos limites estabelecidos por vários órgãos nacionais e internacionais como mostra as Tabelas 48-51.

Os resultados obtidos mostraram que o posto P2 apresentou o maior risco de câncer para formaldeído entre os postos estudados, enquanto que o posto P1 apresentou um elevado risco para acetaldeído. Uma comparação direta entre os postos de gasolina amostrados constatou-se que risco de câncer para formaldeído e acetaldeído foram ligeiramente maiores no horário de 9-10h que 8-9h. De acordo com literatura o aumento do risco de câncer está relacionado com o aumento da radiação solar no horário de 9-10, que eleva as reações de foto-oxidação de hidrocarbonetos e conseqüentemente o aumento da concentração de CCs (Mu e Pang, 2006).

A probabilidade de risco de câncer para homens e mulheres ao longo de 30 anos de exposição durante os meses e horários de amostragem ficou acima do limite estabelecido como seguro pela USEPA (1992a, b) para o formaldeído, que estabelece um limite de $1,0\text{E-}6$ (1 caso de câncer a cada 1000000 indivíduos). Em contrapartida, a probabilidade de risco de câncer para homens e mulheres ao longo de 5 anos de exposição, apresentou risco menor que o limite recomendado pela USEPA e outras agências.

A probabilidade de risco de câncer observada para as mulheres frentistas, de acordo com a equação linear de risco (Eq. 10), é maior que a dos homens, para um cenário de exposição de 30 e 5 anos, indicando que o risco é significativo para esta população.

Resultados semelhantes foram relatados por Neé Som et al., (2008), estudando os riscos a saúde de trabalhadores em bombas de petróleo em Kolkata, Índia. Este verificou um risco de câncer para formaldeído e

acetaldeído por um período de exposição de 40 anos de $35,2E-6$ e $4,03E-6$, respectivamente. Em contrapartida, Sousa *et al.*, (2011) estudando os riscos a saúde de trabalhadores em ambientes hospitalares, verificou uma faixa de risco de câncer para formaldeído e acetaldeído por um período de exposição de 40 anos de $8,76-21,6E-6$ e $2,84-13,6E-6$, respectivamente.

Estes resultados indicam que a presença de CCs no ar ambientes dos postos de gasolina participantes do estudo necessita da implantação de sistemas de purificação ou neutralização destes vapores para a redução dos riscos ocupacionais acumulativos.

É importante ressaltar que os resultados aqui apresentados jamais devem ser interpretados como absolutos, embora sejam adequados para estimar os riscos de câncer em homens e mulheres frentistas em postos de gasolina na cidade de Fortaleza e que estudos mais longos são necessários para melhorar a representatividade espacial e temporal dos riscos de câncer e das concentrações de CCs no ar.

Tabela 48. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional				Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído									
	P1				P1								P1									
	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,99E-5	1,30E-4	1,75E-4	1,88E-5	1,36E-6	5,92E-6	7,96E-6	8,54E-7	16,0E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	2,27E-7	9,87E-7	1,33E-6	1,42E-7	26,8E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	1,83E-4	4,94E-5	7,55E-5	3,07E-5	1,41E-6	3,80E-7	5,81E-7	2,36E-7	2,60E-6	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	2,35E-7	6,34E-8	9,68E-8	3,93E-8	4,34E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	4,06E-6	2,62E-6	7,20E-6	2,21E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	5,24E-6	2,30E-5	1,38E-5	1,09E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,78E-6	3,77E-6	4,12E-7	1,35E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	3,03E-5	3,91E-6	1,38E-5	1,11E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2				P2								P2									
For	6,32E-5	3,65E-4	8,29E-5	4,40E-5	2,87E-6	1,66E-5	3,77E-6	2,00E-6	25,2E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	4,79E-7	2,77E-6	6,28E-7	3,34E-7	42,1E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	9,55E-5	3,62E-5	5,00E-5	1,75E-5	7,35E-7	2,79E-7	3,85E-7	1,34E-7	1,53E-6	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	1,23E-7	4,65E-8	6,42E-8	2,24E-8	2,56E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	3,30E-6	6,45E-6	4,52E-6	2,57E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,28E-5	6,82E-6	8,78E-6	5,04E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,04E-6	4,86E-7	1,50E-6	6,93E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	9,42E-6	3,79E-6	1,23E-5	1,33E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3				P3								P3									
For	9,12E-5	2,74E-4	8,14E-5	9,54E-5	4,15E-6	1,25E-5	3,70E-6	4,34E-6	24,7E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	6,91E-7	2,08E-6	6,17E-7	7,23E-7	41,1E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	1,06E-4	1,28E-4	2,93E-5	2,95E-5	8,12E-7	9,84E-7	2,26E-7	2,27E-7	2,49E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	1,35E-7	1,64E-7	3,76E-8	3,79E-8	3,74E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	5,83E-6	2,05E-5	3,73E-6	2,69E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,56E-5	7,79E-6	7,90E-6	3,54E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,45E-6	4,88E-6	5,32E-7	3,14E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,27E-5	3,07E-6	5,00E-6	1,38E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

Tabela 49. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)				Risco de câncer (RC)									Risco de câncer (RC)								
	30 anos de exposição ocupacional				30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído									5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								
	P1				P1									P1								
	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,80E-5	1,30E-4	2,60E-4	4,04E-5	1,27E-6	5,92E-6	1,18E-5	1,84E-6	20,8E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	2,12E-7	9,87E-7	1,97E-6	3,06E-7	34,7E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	1,42E-4	3,53E-5	8,33E-5	3,69E-5	1,10E-6	2,72E-7	6,42E-7	2,84E-7	2,29E-6	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	1,83E-7	4,53E-8	1,07E-7	4,73E-8	3,82E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	1,34E-6	2,30E-6	5,88E-6	2,20E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	3,59E-6	2,37E-5	1,40E-5	1,33E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,39E-6	4,22E-6	5,13E-7	1,25E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,84E-5	2,90E-6	1,04E-5	1,46E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2				P2									P2								
For	6,73E-5	4,10E-4	1,34E-4	9,79E-5	3,06E-6	1,87E-5	6,11E-6	4,45E-6	32,3E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	5,10E-7	3,11E-6	1,02E-6	7,42E-7	53,8E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	8,74E-5	4,13E-5	5,17E-5	2,44E-5	6,73E-7	3,18E-7	3,98E-7	1,88E-7	1,57E-6	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	1,12E-7	5,30E-8	6,63E-8	3,13E-8	2,62E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	5,05E-6	6,25E-6	4,73E-6	1,42E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,24E-5	1,50E-5	9,67E-6	5,64E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,07E-5	1,78E-6	5,04E-7	8,25E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,21E-5	5,47E-6	7,38E-6	1,41E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3				P3									P3								
For	6,85E-5	3,49E-4	8,01E-5	1,04E-4	3,12E-6	1,59E-5	3,65E-6	4,75E-6	27,4E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	5,20E-7	2,64E-6	6,08E-7	7,92E-7	45,6E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	7,49E-5	9,23E-5	2,49E-5	2,64E-5	5,77E-7	7,10E-7	1,92E-7	2,03E-7	1,68E-6	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	9,62E-8	1,18E-7	3,19E-8	3,38E-8	2,79E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	5,73E-6	4,14E-6	3,27E-6	6,92E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,33E-5	1,01E-5	7,07E-6	2,32E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,69E-6	2,34E-6	3,58E-7	2,17E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	9,75E-6	2,97E-6	4,75E-6	1,77E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

Tabela 50. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)				Risco de câncer (RC)									Risco de câncer (RC)								
	30 anos de exposição ocupacional				30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído									5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								
	P1				P1									P1								
	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	3,13E-5	1,36E-4	1,83E-4	1,96E-5	1,42E-6	6,19E-6	8,33E-6	8,93E-7	16,8E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	2,37E-7	1,03E-6	1,39E-6	1,49E-7	28,0E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	1,91E-4	5,16E-5	7,89E-5	3,20E-5	1,47E-6	3,98E-7	6,08E-7	2,47E-7	2,72E-6	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	2,46E-7	6,63E-8	1,01E-7	4,11E-8	4,54E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	4,24E-6	2,74E-6	7,53E-6	2,31E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	5,48E-6	2,41E-5	1,45E-5	1,14E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,87E-6	3,94E-6	4,31E-7	1,41E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	3,17E-5	4,09E-6	1,44E-5	1,17E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2				P2									P2								
For	6,60E-5	3,82E-4	8,66E-5	4,61E-5	3,00E-6	1,74E-5	3,94E-6	2,10E-6	26,4E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	5,01E-7	2,90E-6	6,57E-7	3,49E-7	4,40E-6	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	9,98E-5	3,79E-5	5,23E-5	1,83E-5	7,69E-7	2,92E-7	4,03E-7	1,41E-7	1,60E-6	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,28E-7	4,86E-8	6,71E-8	2,34E-8	2,67E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	3,45E-6	6,74E-6	4,72E-6	2,69E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,34E-5	7,13E-6	9,18E-6	5,27E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,18E-6	5,09E-7	1,57E-6	7,25E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	9,85E-6	3,96E-6	1,29E-5	1,39E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3				P3									P3								
For	9,53E-5	2,86E-4	8,51E-5	9,97E-5	4,34E-6	1,30E-5	3,87E-6	4,54E-6	25,7E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	7,23E-7	2,17E-6	6,45E-7	7,56E-7	42,9E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	1,10E-4	1,34E-4	3,07E-5	3,09E-5	8,49E-7	1,06E-6	2,36E-7	2,38E-7	2,38E-6	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,42E-7	1,72E-7	3,94E-8	3,96E-8	3,93E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	6,09E-6	2,14E-5	3,89E-6	2,81E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,64E-5	8,14E-6	8,26E-6	3,70E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,52E-6	5,10E-6	5,56E-7	3,28E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,33E-5	3,21E-6	5,23E-6	1,44E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

Tabela 51. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período seco para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹)				Risco de câncer (RC)									Risco de câncer (RC)								
	30 anos de exposição ocupacional				30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído									5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								
	P1				P1									P1								
	Set	Out	Nov	Dez	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	Set	Out	Nov	Dez	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,92E-5	1,36E-4	2,72E-4	4,22E-5	1,33E-6	6,19E-6	1,24E-5	1,92E-6	21,8E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	2,22E-7	1,03E-6	2,06E-6	3,20E-7	36,3E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	1,49E-4	3,69E-5	8,71E-5	3,86E-5	1,15E-6	2,84E-7	6,71E-7	2,97E-7	24,0E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,91E-7	4,74E-8	1,12E-7	4,95E-8	3,99E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	1,41E-6	2,40E-6	6,15E-6	2,30E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	3,76E-6	2,48E-5	1,47E-5	1,39E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,45E-6	4,41E-6	5,36E-7	1,31E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,92E-5	3,03E-6	1,09E-5	1,53E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2				P2									P2								
For	7,04E-5	4,29E-4	1,40E-4	1,02E-4	3,20E-6	1,95E-5	6,39E-6	4,66E-6	33,7E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	5,34E-7	3,25E-6	1,07E-6	7,76E-7	56,3E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	9,13E-5	4,32E-5	5,40E-5	2,55E-5	7,02E-7	3,32E-7	4,16E-7	1,96E-7	16,4E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,17E-7	5,54E-8	6,39E-8	3,27E-8	2,69E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	5,28E-6	6,53E-6	4,95E-6	1,49E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,30E-5	1,57E-5	1,01E-5	5,89E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,12E-5	1,86E-6	5,27E-7	8,63E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,27E-5	5,71E-6	7,72E-6	1,48E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3				P3									P3								
For	7,16E-5	3,65E-4	8,38E-5	1,09E-4	3,26E-6	1,66E-5	3,81E-6	4,97E-6	28,6E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	5,43E-7	2,76E-6	6,35E-7	8,28E-7	47,6E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	7,83E-5	9,65E-5	2,60E-5	2,76E-5	6,03E-7	7,43E-7	2,00E-7	2,12E-7	17,5E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,01E-7	1,24E-7	3,34E-8	3,54E-8	2,93E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	5,99E-6	4,33E-6	3,42E-6	7,24E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,39E-5	1,05E-5	7,39E-6	2,43E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,76E-6	2,44E-6	3,74E-7	2,26E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,02E-5	3,10E-6	4,97E-6	1,85E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

6.8.5 Período Chuvoso

6.8.5.1 Níveis de concentração de CCs

As concentrações médias mensais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão, faixa de concentração, temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa do ar (%) de CCs realizados nos horários de 8-9h e 9-10h para os meses de fev-abr de 2010 nos postos de gasolina são mostradas nas Tabelas 52-53. Nesta, podemos verificar que entre todos os CCs amostrados, formaldeído, acetaldeído, acroleína e nonaldeído, foram de longe as principais carbonilas detectadas em todos os meses.

É importante salientar que a presença do benzaldeído e nonaldeído nas amostras de ar dos postos de gasolina podem estar condicionadas a ausência de uma armadilha de ozônio. De acordo com Pires e Carvalho (1998), mais de 80% do benzaldeído, pentanal e hexanal amostrados em cartuchos de C18 são artificialmente formados. Quanto ao nonaldeído os autores relatam que a presença deste composto no ar de amostras urbanas é bastante surpreendente, especialmente na fase gasosa, devido sua baixa pressão de vapor.

As faixas de concentrações observadas ao longo dos meses de estudo para formaldeído variaram de 3,183– 7,074 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 2,963–9,941 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h); acetaldeído de 3,875–13,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 3,161-13,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h); acroleína de 0,717-2,596 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 0,8732-3,076 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h) e nonaldeído de 2,068- 3,744 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-9h) e 1,907-3,548 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (9-10h), enquanto que butiraldeído e benzaldeído exibiram os menores níveis de concentração. Todos os níveis de concentrações verificados ao longo dos meses de amostragem ficaram abaixo dos limites ocupacionais estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais para uma jornada de trabalho de 8h/dia.

A análise de variância (ANOVA one way) mostrou que os níveis de concentração de CCs para os diferentes meses de amostragem são significativamente diferentes para um nível de confiança de 95% para todos os postos de gasolina.

Os valores médios mensais de formaldeído e acetaldeído verificados para os horários de 8-9h e 9-10h, ficaram em sua maioria, abaixo dos resultados obtidos por Née Som *et al.*, (2008), em estudos de avaliação dos níveis de

concentração de CCs em bombas de petróleo na Índia com valores médios de $27,8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (faixa $11,6\text{-}55,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) para formaldeído e média de $18,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ para acetaldeído. Em contrapartida, em ambientes urbanos, Grosjean et al., (2002); Muller et al., (2006); Dutta *et al.*,(2009), verificaram níveis de formaldeído e acetaldeído de $10,8\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $10,4\mu\text{g}/\text{m}^3$; $13,68\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $8,33\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $23,93\mu\text{g}/\text{m}^3$ (faixa $3,64\text{-}61,84\mu\text{g}/\text{m}^3$) e $18,67\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($7,13\text{-}24,81\mu\text{g}/\text{m}^3$), respectivamente.

Uma comparação direta entre os postos de gasolina amostrados constatou-se que os níveis de CCs diurnos para os horários de 8-9h e 9-10h foram relativamente similares. Esta similaridade pode ser atribuída a fontes diretas e indiretas (principalmente exaustão veicular e foto-oxidação de hidrocarbonetos), temperatura ambiente, velocidade do vento, umidade relativa, reações com OH e deposição seca e úmida (Mu e Pang, 2006; Moussa *et al.*, 2006).

6.8.5.2 Razão de concentração formaldeído/acetaldeído

Frequentemente a razão de concentração formaldeído/acetaldeído é usada para indicar as possíveis fontes de compostos carbonílicos. Os resultados obtidos mostraram que as faixas de razão form/acet para os meses de fev-abr/2010 variaram de 0,5440-1,382 (8-9h) e 0,5310-1,149(9-10h) para o posto P1; de 0,2956-1,063(8-9h) e 0,4765-0,7912(9-10h) para o posto P2 e 0,2317-1,825(8-9h) e 0,3854-3,002(9-10h) para o posto P3. A literatura relata que em áreas urbanas as faixas de razões form/acet entre 1-2, indicam que fontes primárias antropogênicas, tais como as emissões veiculares e queima de combustíveis, predominantes, enquanto que para faixa de razões acima de 1-2 sugerem que a formação de aldeídos é governada por processos fotoquímicos ou outras fontes (Monteiro et al., 2001).

Valores similares de razões form/acet foram observados em ambientes urbanos por Mu e Pang, (2006); Moussa et al., (2006); Yu et al., (2007) e Ceron et al., (2007), 0,86; 2,2; 1,59 e 1,4, respectivamente, indicando que a participação de hidrocarbonetos antropogênicos foram importantes na produção de carbonilas.

Tabela 52. Concentração média mensal \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de fev-abr/2010 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 8-9h.

Composto	P1				P2				P3			
	Fevereiro				Fevereiro				Fevereiro			
	$\bar{x} \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$\bar{x} \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	$\bar{x} \pm \text{sd}$	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%
Formaldeído	4,003 \pm 2,460	2,149-7,480	29,4-30,5	58-59	3,854 \pm 2,173	2,019-6,907	30,6-31,2	71-65	3,183 \pm 0,2022	3,004-3,465	29,7-29,8	63-60
Acetaldeído	7,943 \pm 0,4561	7,390-8,507			13,03 \pm 1,445	11,52-14,98			13,73 \pm 2,708	11,60-17,55		
Acroleína	2,705 \pm 0,1259	2,533-2,830			0,7171 \pm 0,0982	0,6148-0,8497			2,596 \pm 2,351	0,8815-5,921		
Butiraldeído	0,2830 \pm 0,1097	0,1288-0,3748			0,3957 \pm 0,1626	0,1927-0,5910			0,3375 \pm 0,4956	0,2552-0,9593		
Benzaldeído	0,3403 \pm 0,0131	0,3249-0,3571			0,5709 \pm 0,1003	0,4671-0,7066			0,5081 \pm 0,1338	0,3630-0,6859		
Nonaldeído	2,247 \pm 0,2571	1,948-2,576			2,715 \pm 0,5083	2,046-3,277			3,744 \pm 0,4756	3,166-4,331		
	Março				Março				Março			
Formaldeído	4,772 \pm 0,4386	4,161-5,172	29,6-31,2	68-63	4,895 \pm 1,480	2,802-5,964	27,6-29,5	81-78	3,411 \pm 0,1210	3,282-3,376	27,0-30,1	85-68
Acetaldeído	8,409 \pm 3,306	5,607-13,05			5,507 \pm 0,5854	4,897-6,296			7,158 \pm 0,8972	6,409-8,419		
Acroleína	0,9852 \pm 0,2388	0,6487-1,180			1,222 \pm 0,1478	1,035-1,396			1,131 \pm 0,3284	0,6878-1,472		
Butiraldeído	0,3176 \pm 0,0313	0,2924-0,3618			0,2749 \pm 0,0354	0,2298-0,3162			0,2655 \pm 0,0977	0,1410-0,3797		
Benzaldeído	0,4202 \pm 0,0094	0,4070-0,4289			0,6123 \pm 0,0469	0,5500-0,6632			0,4665 \pm 0,0766	0,4026-0,5743		
Nonaldeído	2,548 \pm 0,1774	0,2309-2,734			2,867 \pm 0,3299	2,606-3,333			2,421 \pm 0,1288	2,430-2,258		
	Abril				Abril				Abril			
Formaldeído	6,495 \pm 2,376	4,221-9,775	28,4-30,6	80-72	5,535 \pm 0,0832	5,427-5,629	28,5-28,8	81-79	7,074 \pm 0,8620	5,878-7,876	27,7-29,0	85-74
Acetaldeído	4,699 \pm 0,2777	4,343-5,020			5,206 \pm 1,930	2,487-6,774			3,875 \pm 0,6345	3,359-4,769		
Acroleína	0,5130 \pm 0,3313	0,2386-0,9792			1,090 \pm 0,4305	0,9451-1,675			1,265 \pm 0,2907	1,046-1,676		
Butiraldeído	0,3052 \pm 0,1135	0,1995-0,4628			0,1903 \pm 0,0828	0,1228-0,3070			0,2140 \pm 0,0420	0,1787-0,2731		
Benzaldeído	0,4458 \pm 0,2485	0,1072-0,6970			0,4729 \pm 0,0864	0,3823-0,5893			0,4583 \pm 0,0322	0,4304-0,5035		
Nonaldeído	2,068 \pm 0,2987	1,705-2,434			2,266 \pm 0,2154	1,991-2,518			2,340 \pm 0,2596	1,998-2,627		

Tabela 53. Concentração média mensal x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), desvio-padrão (sd), concentração min. e máx., faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) min. e máx. de CCs durante os meses de fev-abr/2010 para os postos P1, P2 e P3 para o horário de 9-10h.

Composto	P1				P2				P3			
	Fevereiro				Fevereiro				Fevereiro			
	x \pm sd	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	x \pm sd	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%	x \pm sd	Min-Max	T($^{\circ}\text{C}$)	%
Formaldeído	4,260 \pm 2,544	2,071- 7,829	29,4-32,2	69-58	4,409 \pm 2,169	2,086-7,306	31,1-31,6	64-61	6,536 \pm 4,260	2,925-12,51	30,3-32,0	64-62
Acetaldeído	8,023 \pm 0,5985	7,408 – 8,834			9,252 \pm 0,9510	7,920-10,08			13,74 \pm 1,608	12,05-15,90		
Acroleína	3,076 \pm 0,2676	2,874 – 3,454			0,8732 \pm 0,2567	0,6190-1,224			1,538 \pm 0,5646	0,9033-2,275		
Butiraldeído	0,3886 \pm 0,0550	0,3379- 0,4651			0,2510 \pm 0,0435	0,1961-0,3026			0,2310 \pm 0,3733	0,2135-0,6548		
Benzaldeído	0,3987 \pm 0,1200	0,2869- 0,5653			0,4299 \pm 0,0542	0,3860-0,5063			0,5874 \pm 0,2574	0,3158-0,9332		
Nonaldeído	2,330 \pm 0,0527	2,283 – 2,403			2,509 \pm 0,4805	2,142-3,182			3,548 \pm 1,078	2,023- 4,359		
	Março				Março				Março			
Formaldeído	5,267 \pm 0,8428	4,527-6,446	32,1-32,0	58-57	3,865 \pm 0,0820	3,749-3,923	27,2-30,0	84-63	2,963 \pm 0,3448	2,497-3,319	30,2-32,4	80-58
Acetaldeído	7,228 \pm 0,9189	6,113-8,363			5,598 \pm 0,5361	5,120-6,347			7,690 \pm 0,4915	7,036-8,222		
Acroleína	1,147 \pm 0,2136	0,8494-1,341			1,096 \pm 0,2215	0,8254-1,368			1,063 \pm 0,1389	0,9215-1,251		
Butiraldeído	0,2159 \pm 0,0439	0,1844-0,2781			0,2839 \pm 0,0672	0,2120-0,3738			0,2975 \pm 0,0822	0,1836-0,3746		
Benzaldeído	0,5128 \pm 0,0486	0,4639-0,5786			0,4959 \pm 0,1534	0,2788-0,6044			0,4602 \pm 0,0018	0,4580-0,4626		
Nonaldeído	2,806 \pm 0,1862	2,553-2,997			2,388 \pm 0,5574	1,600-2,782			2,375 \pm 0,0749	2,365-2,471		
	Abril				Abril				Abril			
Formaldeído	4,946 \pm 0,9954	4,040-6,332	29,7-32,5	78-64	4,115 \pm 0,1841	3,880-4,330	30,0-30,9	72-63	9,491 \pm 0,3517	9,221-9,987	28,1-31,8	81-66
Acetaldeído	4,303 \pm 0,6070	3,445-4,767			5,201 \pm 1,174	3,540-6,045			3,161 \pm 0,0649	3,110- 3,252		
Acroleína	0,9236 \pm 0,1349	0,7985-1,110			1,038 \pm 0,2481	0,6975-1,280			1,212 \pm 0,1082	1,069-1,331		
Butiraldeído	0,2330 \pm 0,0405	0,1757-0,2639			0,1909 \pm 0,0453	0,1355-0,2467			0,2926 \pm 0,0439	0,2321-0,3353		
Benzaldeído	0,3119 \pm 0,1116	0,3309-0,4381			0,6556 \pm 0,1515	0,4414-0,7665			0,3340 \pm 0,0145	0,3143-0,3487		
Nonaldeído	1,907 \pm 0,0236	1,881-1,938			2,381 \pm 0,3895	1,865-2,806			2,133 \pm 0,5959	1,292-2,592		

6.8.6 Estimativa da exposição

6.8.6.1 Dose Potencial (DP_i)

Os resultados de dose Potencial (DP_i) para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo durante os meses de fev-abr/2009 são mostrados na Tabela 54. De acordo com esta, os níveis de exposição pessoal para os frentistas durante uma jornada de trabalho de 8 horas/dia, ficaram abaixo dos limites estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais como NR-15, NIOSH, ACGIH e OSHA. Os resultados obtidos mostram que a dose potencial é mínima no período chuvoso quando comparado ao período seco, indicando que durante os meses mais quentes o risco é maior para alguns compostos.

Tabela 54. Dose de exposição pessoal, expressa como DPi para os níveis de CCs medidos no ar ambiente para os postos de combustíveis participantes do estudo em µg/dia durante o período chuvoso.

Compostos	fev			mar			abr			Valores de referência (DPi µg/dia)			
	P1(µg/dia) (8-9)			P1(µg/dia) (9-10)			NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA			
Formaldeído	32,66	38,94	53,00	34,76	42,98	40,36	18768	163,2	3019,2	7507,2			
Acetaldeído	64,81	68,62	38,35	65,46	58,98	35,11	1142400	264384	367200	2937600			
Acroleína	22,08	8,039	4,186	25,10	9,360	7,536	1876,8	2040	1876,8	2040			
Butiraldeído	2,310	2,592	2,491	3,171	1,762	1,90	-	-	-	-			
Benzaldeído	2,777	3,429	3,638	3,254	4,185	2,545	-	-	-	-			
Nonaldeído	18,33	20,79	16,87	19,01	22,90	15,56	-	-	-	-			
	P2(µg/dia) (8-9)			P2(µg/dia) (9-10)									
Formaldeído	31,44	39,94	45,17	35,97	31,54	33,58	18768	163,2	3019,2	7507,2			
Acetaldeído	106,39	44,93	42,48	75,49	45,68	42,44	1142400	264384	367200	2937600			
Acroleína	5,852	9,978	8,900	7,125	8,947	8,478	1876,8	2040	1876,8	2040			
Butiraldeído	3,228	2,243	1,553	2,048	2,317	1,557	-	-	-	-			
Benzaldeído	4,658	4,997	3,859	3,508	4,046	5,350	-	-	-	-			
Nonaldeído	22,15	23,40	18,49	20,47	19,49	19,43	-	-	-	-			
	P3(µg/dia) (8-9)			P3(µg/dia) (9-10)									
Formaldeído	25,97	27,83	57,72	53,33	24,18	77,44	18768	163,2	3019,2	7507,2			
Acetaldeído	112,0	58,41	31,62	112,1	62,75	25,79	1142400	264384	367200	2937600			
Acroleína	21,18	9,235	10,32	12,55	8,675	9,891	1876,8	2040	1876,8	2040			
Butiraldeído	2,754	2,166	1,746	1,884	2,428	3,880	-	-	-	-			
Benzaldeído	4,146	3,807	3,740	4,793	3,755	2,725	-	-	-	-			
Nonaldeído	30,55	19,75	19,09	28,95	19,38	17,41	-	-	-	-			

O DPi foi estimado para um período de 8 h (de exposição) e um IR de 1,02 m³.h⁻¹ (inalação média para adulto) utilizado, conforme sugerido no Exposure factors handbook (USEPA, 1997).

6.8.6.2 Quociente de risco (HQ)

Os resultados obtidos de HQ e HI para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas são mostrados na Tabela 55. Nesta, podemos verificar que o butiraldeído e benzaldeído, apresentaram em todos os meses de estudo um quociente de risco abaixo de 1 ($HQ < 1$), indicando que nenhum efeito adverso a saúde dos frentistas será observado durante o tempo de exposição. Em contrapartida, o formaldeído, acetaldeído e acroleína apresentaram elevados valores de HQ ($HQ > 1$), indicando que são prováveis os efeitos adversos à saúde dos frentistas devido a este composto e que ações mitigadoras são necessárias.

A análise do índice de risco (HI) para os CCs em todos os meses estudados excedeu o valor limite de segurança ($HI \leq 1$). Este resultado indica que a exposição acumulativa a CCs, pode causar algum efeito crônico à saúde dos frentistas ao longo do período de exposição. Os resultados obtidos mostraram que o formaldeído, acetaldeído e acroleína foram os maiores contribuidores para os elevados índices de risco (HI) para o cenário de exposição apresentado.

Os resultados de índice de risco (HI) obtidos durante o período chuvoso foram menores que o período seco indicando que a exposição acumulativa é mais severa nos períodos seco que chuvosos.

É importante ressaltar que o quociente de risco (HQ) não é uma medida de risco, mas apenas um ponto de partida para estimar o risco (Rodrickus, 1992).

Tabela 55. Cálculo do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para os níveis de CCs medidos no ar ambiente dos postos de combustíveis participantes do estudo para homens e mulheres frentistas durante o período chuvoso.

CCs	HQ HOMEM-MULHER			HQ HOMEM-MULHER			HQ HOMEM-MULHER		
	P1(8-9)			P2(8-9)			P3(8-9)		
	fev	mar	abr	fev	mar	abr	fev	mar	abr
Formaldeído	0,9725	1,159	1,578	0,9362	1,189	1,344	0,7732	0,8286	1,718
Acetaldeído	2,139	2,265	1,266	3,512	1,483	1,402	3,700	1,928	1,043
Acroleína	3,746	1,364	0,7104	0,9930	1,693	1,510	3,594	1,567	1,752
Butiraldeído	0,0033	0,0037	0,0035	0,0046	0,0032	0,0022	0,0039	0,0031	0,0025
Benzaldeído	0,0024	0,0029	0,0031	0,0040	0,0042	0,0033	0,0035	0,0032	0,0032
HI	6,863	4,794	3,561	5,449	4,369	4,261	8,074	4,329	4,518
	P1(9-10)			P2(9-10)			P3(9-10)		
Formaldeído	1,035	1,279	1,201	1,071	0,9390	0,9997	1,587	0,7200	2,305
Acetaldeído	2,161	1,947	1,159	2,492	1,508	1,401	3,701	2,071	0,8515
Acroleína	4,260	1,58	1,278	1,209	1,518	1,438	2,130	1,472	1,678
Butiraldeído	0,0045	0,0025	0,0027	0,0029	0,0033	0,0022	0,0027	0,0034	0,0034
Benzaldeído	0,0028	0,0036	0,0022	0,0030	0,0034	0,0045	0,0047	0,0032	0,0023
HI	7,463	4,812	3,642	4,777	3,971	3,845	7,425	4,269	4,840

Nota: HQ e HI não foram calculados para o nonaldeído, devido a ausência de valores estabelecidos de dose de referência (RfD).

6.8.6.3 Avaliação do risco de câncer (RC)

A estimativa do risco de câncer foi avaliada utilizando um *slope factor* de $0,0455(\text{mg/Kg.dia})^{-1}$ para o formaldeído e $0,0077(\text{mg/Kg.dia})^{-1}$ para acetaldeído de acordo com o sistema IRIS (USEPA, 1992a, b; 1996b; 2004) e de acordo com o cenário de exposição mostrado no item 6.3.1.5. A Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e o risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens e mulheres frentistas durante o período chuvoso foi comparado aos limites estabelecidos por vários órgãos nacionais e internacionais como mostra as Tabelas 56-59.

Os resultados de risco de câncer obtidos nos postos de gasolina durante o período chuvoso mostraram uma tendência bastante similar entre os valores observados. A literatura relata que a ausência de um padrão e a similaridade nos valores de risco, pode está relacionada a baixa intensidade de radiação solar e a instabilidade meteorológica que diminui a fotodecomposição de hidrocarbonetos durante o período chuvoso (Mu e Pang, 2006).

A probabilidade de risco de câncer para homens e mulheres ao longo de 30 anos de exposição durante os meses e horários de amostragem ficou acima do limite estabelecido como seguro pela USEPA (1992a, b) para o formaldeído, que estabelece um limite de $1,0\text{E-}6$ (1 caso de câncer a cada 1000000 indivíduos) e, em contrapartida, abaixo dos limites estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais como NR-15, NIOSH, ACGIH e OSHA. Assumindo que o efeito carcinogênico é aditivo para diferentes compostos, o risco de câncer acumulado para homens e mulheres apresentou a mesma tendência.

A probabilidade de risco de câncer observada para as mulheres frentistas, de acordo com a equação linear de risco (Eq. 10), é maior que a dos homens, para um cenário de exposição de 30 e 5 anos, indicando que o risco é significativo para esta população.

Resultados semelhantes foram relatados por Li *et al.*, (2008), estudando os riscos a saúde de trabalhadores em diferentes ambientes ocupacionais, na China. Este verificou que o risco de câncer para o formaldeído em homens e mulheres em escritórios foi de $1,44\text{E-}4$ e $1,25\text{E-}4$, respectivamente. Dutta *et al.*, (2009), avaliou o risco de câncer a formaldeído e acetaldeído para um cenário de exposição de 15anos em diferentes sítios em Kalkota, Índia. Este verificou

valores de risco de $1,73E-5$, $1,19E-5$ e $2,14E-5$ para o formaldeído e $2,14E-6$, $1,25E-6$ e $2,26E-6$ para o acetaldeído.

Os resultados obtidos para o cenário proposto nos postos de gasolina, indicam que a presença de CCs no ar ambientes dos postos participantes do estudo necessita da implantação de sistemas de purificação ou neutralização destes vapores para a redução dos riscos ocupacionais acumulativos.

É importante ressaltar que os resultados aqui apresentados jamais devem ser interpretados como absolutos, embora sejam adequados para estimar os riscos de câncer em homens e mulheres frentistas em postos de gasolina na cidade de Fortaleza e que estudos mais longos são necessários para melhorar a representatividade espacial e temporal dos riscos de câncer e das concentrações de CCs no ar.

Tabela 56. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional			Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído							Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								
	P1			P1							P1								
	fev	mar	abr	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,33E-5	2,78E-5	3,79E-5	1,06E-6	1,27E-6	1,72E-6	4,05E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	1,77E-7	2,11E-7	2,87E-7	6,75E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	4,63E-5	4,90E-5	2,74E-5	3,57E-7	3,78E-7	2,11E-7	9,46E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	5,95E-8	6,29E-8	3,52E-8	1,57E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	1,58E-5	5,75E-6	2,99E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,65E-6	1,85E-6	1,78E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	1,99E-6	2,45E-6	2,60E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,31E-5	1,49E-5	1,21E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2			P2							P2								
For	2,25E-5	2,86E-5	3,23E-5	1,02E-6	1,30E-6	1,47E-6	3,79E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	1,70E-7	2,17E-7	2,45E-7	6,32E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	7,60E-5	3,21E-5	3,04E-5	5,86E-7	2,47E-7	2,34E-7	10,6E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	9,76E-8	4,12E-8	3,90E-8	1,77E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	4,18E-6	7,13E-6	6,36E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	2,31E-6	1,60E-6	1,11E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,33E-6	3,57E-6	2,76E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,58E-5	1,67E-5	1,32E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3			P3							P3								
For	1,86E-5	1,99E-5	4,13E-5	8,45E-7	9,05E-7	1,88E-6	3,63E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	1,41E-7	1,51E-7	3,13E-7	6,05E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	8,01E-5	4,17E-5	2,26E-5	6,17E-7	3,21E-7	1,74E-7	11,1E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	1,03E-7	5,36E-8	2,90E-8	1,89E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	1,51E-5	6,60E-6	7,38E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,97E-6	1,55E-6	1,25E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	2,96E-6	2,72E-6	2,67E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	2,18E-5	1,41E-5	1,36E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

Tabela 57. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em homens frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional			Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído							
	P1			P1								P1							
	fev	mar	abr	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,48E-5	3,07E-5	2,88E-5	1,13E-6	1,40E-6	1,31E-6	3,84E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	1,88E-7	2,33E-7	2,19E-7	6,40E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	4,68E-5	4,22E-5	2,51E-5	3,60E-7	3,25E-7	1,93E-7	8,78E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	6,00E-8	5,41E-8	3,22E-8	1,46E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	1,79E-5	6,69E-6	5,39E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	2,27E-6	1,26E-6	1,36E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	2,33E-6	2,99E-6	1,82E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,36E-5	1,64E-5	1,11E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2			P2								P2							
For	2,57E-5	2,25E-5	2,40E-5	1,17E-6	1,03E-6	1,09E-6	3,29E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	1,95E-7	1,71E-7	1,82E-7	5,48E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	5,40E-5	3,27E-5	3,03E-5	4,15E-7	2,51E-7	2,34E-7	9,00E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	6,92E-8	4,19E-8	3,89E-8	1,50E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	5,09E-6	6,39E-6	6,06E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,46E-6	1,66E-6	1,11E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	2,51E-6	2,89E-6	3,82E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,46E-5	1,39E-5	1,39E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3			P3								P3							
For	3,81E-5	1,73E-5	5,54E-5	1,73E-6	7,86E-7	2,52E-6	3,47E-6	6,10E-4	5,31E-6	2,44E-4	9,82E-5	2,89E-7	1,31E-7	4,20E-7	8,40E-7	1,02E-4	8,85E-7	4,07E-5	1,64E-5
Ace	8,01E-5	4,48E-5	1,84E-5	6,17E-7	3,45E-7	1,42E-7	11,04E-7	6,29E-3	1,45E-3	1,62E-2	2,02E-3	1,03E-7	5,76E-8	2,37E-8	1,84E-7	1,05E-3	2,42E-4	2,69E-3	3,37E-4
Acr	8,97E-6	6,20E-6	7,07E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,35E-6	1,74E-6	1,71E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,43E-6	2,68E-6	1,95E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	2,07E-5	1,39E-5	1,24E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

Tabela 58. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 8-9h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional			Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído							
	P1			P1								P1							
	fev	mar	abr	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,44E-5	2,91E-5	3,96E-5	1,11E-6	1,32E-6	1,80E-6	4,23E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	1,85E-7	2,21E-7	3,00E-7	7,06E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	4,84E-5	5,13E-5	2,87E-5	3,73E-7	3,95E-7	2,21E-7	9,98E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	6,22E-8	6,58E-8	3,68E-8	1,64E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	1,65E-5	6,01E-6	3,13E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,73E-6	1,94E-6	1,86E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	2,08E-6	2,56E-6	2,72E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,37E-5	1,55E-5	1,26E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2			P2								P2							
For	2,35E-5	2,98E-5	3,38E-5	1,07E-6	1,36E-6	1,54E-6	3,97E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	1,78E-7	2,26E-7	2,56E-7	6,60E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	7,95E-5	3,36E-5	3,17E-5	6,12E-7	2,59E-7	2,44E-7	11,5E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,02E-7	4,31E-8	4,07E-8	1,85E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	4,37E-6	7,46E-6	6,65E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	2,41E-6	1,68E-6	1,16E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,48E-6	3,73E-6	2,88E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,66E-5	1,75E-5	1,38E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3			P3								P3							
For	1,94E-5	2,08E-5	4,31E-5	8,83E-7	9,46E-7	1,96E-6	3,78E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	1,47E-7	1,58E-7	3,27E-7	6,32E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	8,38E-5	4,36E-5	2,36E-5	6,45E-7	3,36E-7	1,82E-7	11,6E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,07E-7	5,60E-8	3,03E-8	1,93E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	1,58E-5	6,90E-6	7,72E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	2,06E-6	1,62E-6	1,31E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,10E-6	2,84E-6	2,79E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	2,28E-5	1,48E-5	1,43E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

Tabela 59. Ingestão crônica por tempo de vida (CDI) e risco de câncer (RC) para 30 e 5 anos de exposição ocupacional para o formaldeído e acetaldeído em mulheres frentistas durante o período chuvoso para os postos P1, P2 e P3 no horário de 9-10h.

CCs	CDI (mg Kg ⁻¹ d ⁻¹) 30 anos de exposição ocupacional			Risco de câncer (RC) 30 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído								Risco de câncer (RC) 5 anos de exposição ocupacional para Formaldeído e Acetaldeído							
	P1			P1								P1							
	fev	mar	abr	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA	fev	mar	abr	∑	NR-15	NIOSH	ACGIH	OSHA
For	2,60E-5	3,21E-5	3,02E-5	1,18E-6	1,46E-6	1,37E-6	4,01E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	1,97E-7	2,44E-7	2,29E-7	6,70E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	4,89E-5	4,41E-5	2,62E-5	3,77E-7	3,39E-7	2,02E-7	9,18E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	6,28E-8	5,66E-8	3,37E-8	1,53E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	1,89E-5	6,99E-6	5,63E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	2,37E-6	1,32E-6	1,42E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	2,43E-6	3,13E-6	1,90E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,42E-5	1,71E-5	1,16E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P2			P2								P2							
For	2,69E-5	2,36E-5	2,51E-5	1,22E-6	1,07E-6	1,14E-6	3,43E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	2,04E-7	1,79E-7	1,90E-7	5,73E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	5,64E-5	3,41E-5	3,17E-5	4,34E-7	2,63E-7	2,44E-7	9,41E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	7,24E-7	4,38E-8	4,07E-8	8,08E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	5,32E-6	6,69E-6	6,33E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,53E-6	1,73E-6	1,16E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	2,62E-6	3,02E-6	4,00E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	1,53E-5	1,46E-5	1,45E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P3			P3								P3							
For	3,99E-5	1,81E-5	5,79E-5	1,81E-6	8,22E-7	2,63E-6	5,26E-6	6,38E-4	5,55E-6	2,55E-4	1,03E-4	3,02E-7	1,37E-7	4,39E-7	8,78E-7	1,06E-4	9,25E-7	4,25E-5	1,71E-5
Ace	8,38E-5	4,69E-5	1,93E-5	6,45E-7	3,61E-7	1,48E-7	11,5E-7	6,57E-3	1,52E-3	1,69E-2	2,11E-3	1,08E-7	6,02E-8	2,47E-8	1,92E-7	1,10E-3	2,54E-4	2,82E-3	3,52E-4
Acr	9,38E-6	6,48E-6	7,39E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
But	1,41E-6	1,81E-6	1,78E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ben	3,58E-6	2,81E-6	2,04E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Non	2,16E-5	1,45E-5	1,30E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Formaldeído (For); Acetaldeído (Ace); Acroleína (Acr); Butiraldeído (But); Benzaldeído (Ben); Nonaldeído (Non).

LT-MPT = Limite de tolerância-Média ponderada pelo tempo (NR-15, 1978); TLV-TWA= Limite de tolerância - Time Weighted Average (Média Ponderada no Tempo)(ACGIH, 2003); REL = Nível de exposição recomendado(NIOSH, 2003); PEL = Nível de exposição permitido(OSHA, 1993). Nota: O risco de câncer não foi calculado para os compostos que não possuem *slope factor* estabelecidos.

P1= posto 1; P2= posto 2; P3 = posto 3.

∑ RC = Somatório do Risco de câncer para Formaldeído (For) e Acetaldeído (Ace).

6.9 Variação sazonal de CCs

Os níveis das concentrações de CCs em postos de gasolina na cidade de Fortaleza durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) foram comparados a fim de traçar um perfil dos riscos ocupacionais destes compostos nestes ambientes como mostra as Figuras 33-34.

Os resultados obtidos mostraram que durante o período seco as concentrações de CCs foram relativamente maiores que no período chuvoso para todos os postos estudados. Os elevados níveis de CCs verificados durante o período seco, sugerem fortemente que a fotólise e a foto-oxidação de hidrocarbonetos pode ser a principal fonte destes compostos nos postos de gasolina. Mu e Pang, (2006); Ceron *et al.*, (2007) e Dutta *et al.*, (2009), relataram que o aumento da radiação solar e da temperatura durante o período seco favorece a foto-oxidação e a fotodecomposição de hidrocarbonetos aromáticos (especialmente BTEX) aumentando os níveis destes compostos no ar ambiente.

Estudos de avaliações sazonais de CCs em cidades mostraram que os níveis de carbonilas são fortemente influenciados pelas estações do ano e que a abundancia relativa segue a seguinte tendência: verão > outono > inverno (Mu e Pang, 2006; Moussa *et al.*, 2006; Ceron *et al.*, 2007; Dutta *et al.*, 2009).

Embora, os postos P2 e P3 mostrem uma tendência sazonal maior no inverno e o posto P1 no verão, maiores estudos se fazem necessário dada a complexidade dos diversos fatores envolvidos para uma explicação consistente.

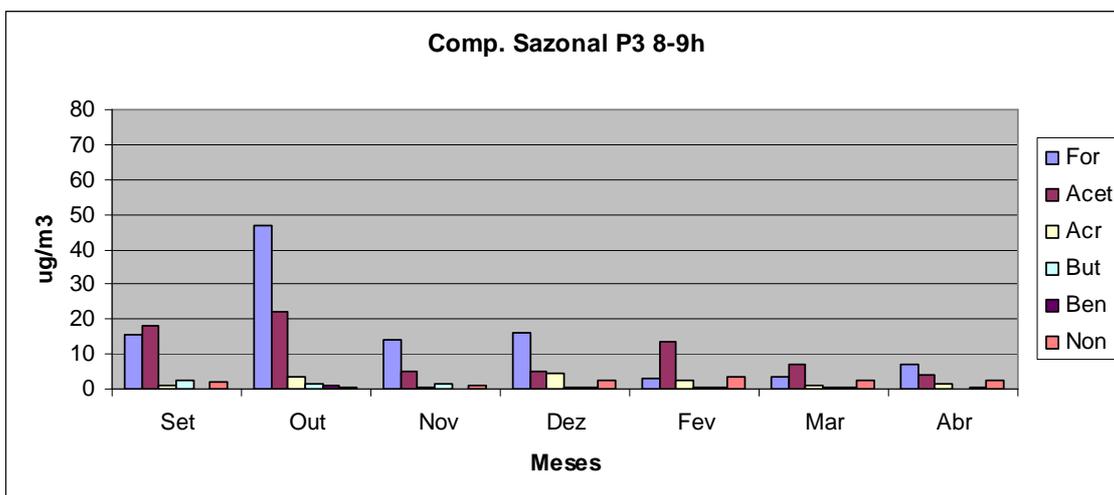
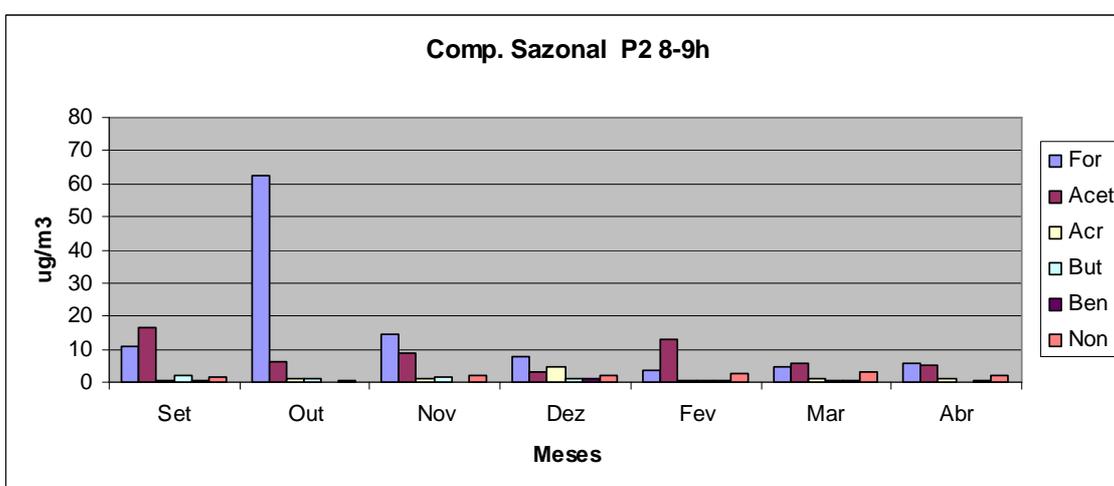
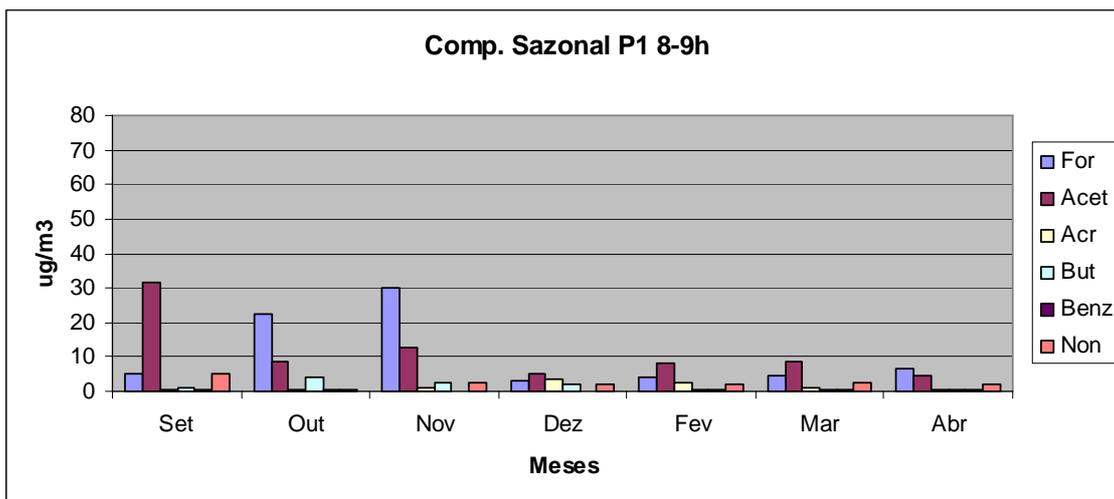


Figura 33. Comparação entre as concentrações de CCs durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) nos postos de gasolina na cidade de Fortaleza para o horário 8-9h.

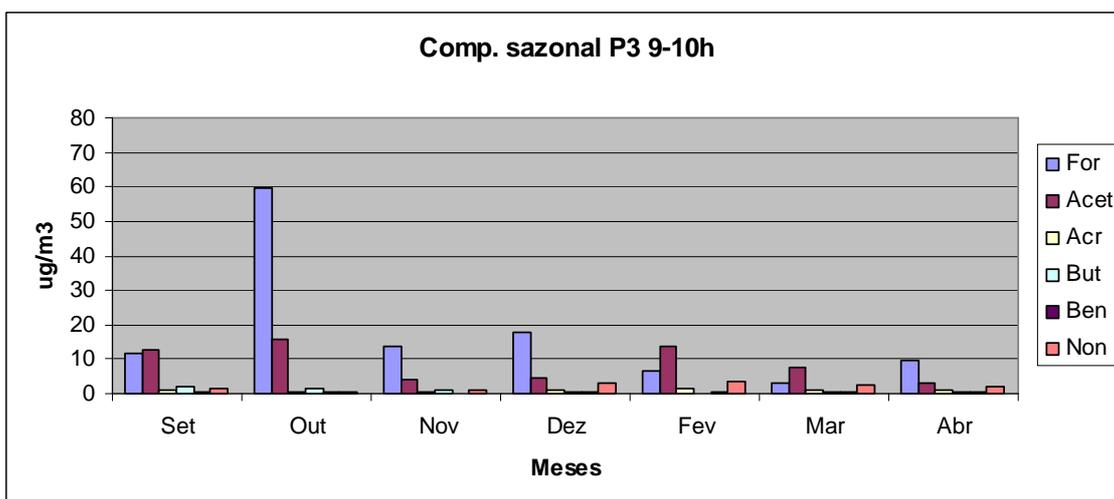
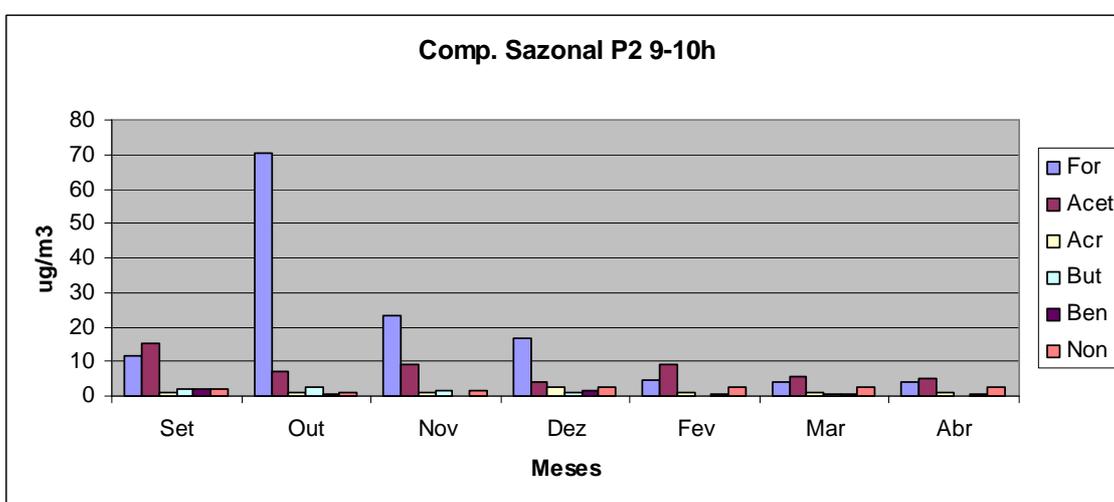
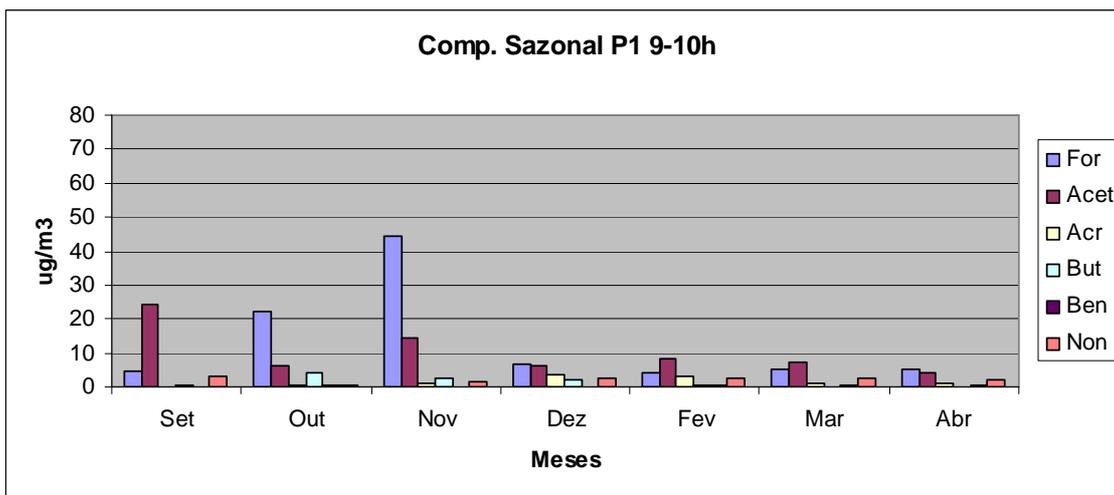


Figura 34. Comparação entre as concentrações de CCs durante o período seco (set-dez/2009) e chuvoso (fev-abr/2010) nos postos de gasolina na cidade de Fortaleza para o horário 9-10h.

7.0 CONCLUSÕES

Diante dos resultados observados ao longo desta pesquisa, soluções técnicas devem ser implementadas para a redução dos riscos ocupacionais a BTEX e CCs nas operações de abastecimento nos postos revendedores de combustíveis (PRCs) para proteção da saúde dos trabalhadores frentistas. Sistemas como: recuperação de vapor, sistemas de filtração utilizando carvão ativo, sistemas de biofiltros podem ser instalados nos PRCs para redução destas emissões, uma vez que alguns destes compostos são reconhecidamente carcinogênicos.

Os vários resultados e discussões gerados no presente trabalho espera ter contribuído como uma fonte de dados até então inexistente a respeito dos níveis de BTEX e CCs nos PRCs na cidade de Fortaleza, e espera sobretudo, contribuir para o desenvolvimento de pesquisas futuras na área de exposição ocupacional em nosso estado e região Nordeste.

É importante salientar que os resultados observados ao longo desta pesquisa devem ser encarados como indicativos e não conclusivos, pois um monitoramento maior se faz necessário para que conclusões definitivas possam ser elaboradas.

8.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade, otimização e ampliação da pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões:

1. Realizar um monitoramento mais amplo com no mínimo dois anos de amostragem para uma gama maior de compostos orgânicos voláteis (VOCs).
2. Realizar um monitoramento usando armadilhas de ozônio para determinar carbonilas de alto peso molecular.
3. Realizar um monitoramento em todas as bombas de combustíveis para verificar a contribuição de cada uma.
4. Realizar estudos dos perfis verticais e horizontais de concentração de VOCs.
5. Realizar estudos dos níveis de concentração dos gases CO, CO₂, NO_x, SO_x, O₃, radiação solar e material particulado e sua influência nos níveis de VOCs nos postos de gasolina.
6. Realizar estudos das contribuições das vias de tráfego próximas aos postos de combustíveis e vias adjacentes que funcionem como controle.
7. Realizar palestras para frentistas e gerentes sobre os riscos ocupacionais e as principais medidas de minimização dos riscos.
8. Propor mini-cursos sobre mudanças de hábitos para redução dos riscos ocupacionais a frentistas e gerentes de postos de combustíveis.

9.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American conference of governmental industrial hygienist (ACGIH). TLV e BEIs baseados na documentação dos limites de exposição (TLV) para substâncias Químicas, agentes e índices biológicos de exposição (BEI). ABHO-Associação brasileira de Higienistas ocupacionais (Trad.), SP, p. 219, 2003.

Andrade, M. V. A.S. Oxidantes fotoquímicos no ar: Compostos carbonílicos, ozônio e PAN. Tese de doutorado. Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil, p.194, 2001.

Ayoko, G. A. Volatile Organic Compounds in Indoor Environments. The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 4, Part F), p.1–35, 2004.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução Nº 899, de 29/05/2003. Disponível em: www.anvisa.gov.br/legis/.../2003/re/899_03re.htm. Acessado em: 14/12/2010

Abrantesa, R.; Assunção, J.V.; Hiraia E. Y. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. Rev Saúde Pública, 39(3), 479-85, 2005.

Azevedo, L. C. Estudo de compostos carbonílicos e os respectivos ácidos hidroxialquilsulfônicos em vinhos. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia. Brasil, 2007

Andrade, M. V. A. S.; Pinheiro, H. L. C.; Pereira, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: Fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. Química Nova, Vol. 25, N. 6B, 1117-1131, 2002.

Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment 34, 2063–2101, 2000.

Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L. Química Orgânica, Editora Guanabara dois, 2th, Rio de Janeiro, Brasil, Cap. 8, p. 155-182, 1978.

Almeida, A. A. Ensaio de um Motor ICE a Álcool com Dupla Ignição. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, p.7-8, 2005.

Agência nacional do petróleo (ANP). PORTARIA ANP Nº 309, DE 27.12.2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, 2001. Disponível em:

<http://www.fecombustiveis.org.br/juridico-portarias/anp/portaria-anp-n-309-de-27.12.2001-dou-28.12.2001.html>. Acessado dia 25/09/2010.

Agência nacional do petróleo (ANP). Vendas, pelas distribuidoras associadas ao Sindicom e Mercado ANP, dos derivados Combustíveis de Petróleo e Etanol Hidratado- 2000-2010 (m³), 2010. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=4236>. Acessado dia 20/09/2010.

Agency for Toxic Substances and Disease registry (ATSDR). Toxicological Profile for Acrolein, 1990. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp124.html>> Acessado em 05/11/2010.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for xylene. Update. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Ga, 2007. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp71.pdf> Acessado em 29/11/2010.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for toluene. Update. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Ga, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles>. Acessado em 14/12/2010.

Agency for Toxic Substances and Disease registry (ATSDR). Toxicological Profile for Formaldehyde, 1990. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111.html>> Acessado em 05/11/2010.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for ethylbenzene. Update. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Ga, 2010. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp110.pdf> . Acessado em 29/11/2010.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for benzene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Ga, 1997.

Bravo, H.; Sosa, R.; Slanchez, P.; Bueno, E.; Gonzalez, L. Concentrations of benzene and toluene in the atmosphere of the southwestern area at the Mexico City Metropolitan Zone. *Atmospheric Environment* 36, 3843–3849, 2002.

Barletta, B.; Meinardi, S.; Rowland, F. S.; Chan, C.Y.; Wang, X.; Zou, S.; Chan, L. Y.; Blake, D. R. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment* 39, 5979–5990, 2005.

Barros, N. B.; Scarmino, I. S.; Brunos, R. E.; Como fazer experimentos. 2 ed., Ed. Unicamp, Campinas/SP, 2002.

Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M.; A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para redução e controle das emissões e tendências. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 472 – 482, 2003.

Barros, D.; Oliveira, V.; Santana, M. F. E.; Carvalho, D. D. Caracterização ambiental dos postos de revenda de combustíveis no rio de janeiro. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Natal-RN, 2008.

Baldasano JM, Delgado R, Calbó J. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain). Environ Sci Technol, 32, 405–12, 1998.

Brito, N. M.; Junior, O.P.A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. Rev. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, v. 13, p. 129-146, 2003.

Brugnone, F.; Perbellini L, Romeo L. Environmental exposure and blood levels of benzene in gas station attendants. Comparison with the general population. Med Lav; 88: 134–47, 1997.

Buczynska, A. J.; Krata, A.; Stranger, M.; Godoi, A. F. L.; Kontozova, V. D.; Bencs, L.; Naveau, I.; Roekens, E.; Grieken, R. V. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. Atmospheric Environment. 43, 311–318, 2009.

Cavalcante, R.M.; Seyffert, B. H; D’oca, M. G. M.; Nascimento, R. F.; Campelo, C. S.; Pinto, I. S.; Anjos, F. B.; Costa, A. H. R.: Exposure Assessement for Formaldehyde and Acetaldehyde in the Workplace, Indoor Built Environ. 14,2: 165-172, 2005.

Cavalcante, R.M.; Campelo, C. S; Barbosa M.J.; Silveira, E. R.; Carvalho, T. V.; Nascimento, R. F.: Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil. Atmos. Environ, 40; 5701-5711, 2006.

Carrieri, M.; Bonfiglio, E.; Scapellato, M. L.; Macc`a, I.; Tranfo, G.; Faranda, P.; Paci, E.; Bartolucci, G. B. Comparison of exposure assessment methods in occupational exposure to benzene in gasoline filling-station attendants.

Toxicology Letters 162, 146–152, 2006.

Carvalho, B. A. Compostos carbonílicos no ar em ambientes de trabalho de carvoarias na Bahia. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil. p. 234, 2005.

Caetano, T. Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP-SP), Brasil, p. 40, 2003.

Cheng, L., Fu, L., Angle, R. P. & Sandhu, H. S. Seasonal variation of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment*. 31: 239-246, 1997.

Ceron, R. M.; Ceron, J. G.; Muriel, M. Diurnal and seasonal trends in carbonyls levels in a semi-urban coastal site in the gulf of Campeche, Mexico. *Atmospheric Envir.* 41, 63-71, 2007.

Corrêa, S. M.; Martins, E. M.; Arbillá, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric environment*, 37, 23-29, 2003.

Corrêa, S. M.; Arbillá, G. Emissões evaporativas de BTEX em postos de gasolina. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Paraná-Curitiba, 2011.

Conselho nacional do meio ambiente (CONAMA), Resolução CONAMA 273 de 29/11/2000. <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.htm>. Acessado dia 17/01/2011.

Cruz-Núñez, X.; Hernández-Solís, J. M.; Ruiz-Suárez, L. G. Evaluation of vapor recovery systems efficiency and personal exposure in service stations in Mexico City. *Science of Total Environment*, Vol. 309, 1-3, 59-68. 2003.

Department of Environmental Protection (DEP). Indoor air sampling and evaluating guide. U.S A., Boston, MA, p. 84-98, 2002.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). List of MAK and BAT values 1996. Germany. VCH Verlagsgesellschaft, p. 202-202, 1996. (Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compound in the Work Area. Report N° 32).

Dewulf, J.; Langenhove, H. V. Analytical Techniques for the determination and measurement data of chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons in remote air

masses: an overview. *Atmospheric environment*, v. 31, n.20, p.3291-3307, 1997.

Departamento nacional de trânsito do ceará – DETRAN-CE (2010). Disponível em: <http://www.detran.ce.gov.br/site/arquivos/estatisticas/pdf>. Acessado em 26/09/2010.

Dutta, C.; Som, D.; Chatterjee, A.; Mukherjee, A. K.; Jana, T. K.; Sen, S. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environ Monit Assess* (2009) 148:97–107.

Esteves, A. A.; Borges, S. V.; Abrantes, S.; Silveira, M. G.; Souza, C. M. O. C. Validação em Laboratório de Método Analítico Para Determinação do Teor de Adipato e Ftalato de Di-(2-Etil-Hexila) Utilizados Como Plastificantes Em Filmes Flexíveis de PVC. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 219-223, 2007.

Freitas, A. L. P.; Suett, W. B. Modelo para avaliação de riscos em ambientes de trabalho: um enfoque em postos revendedores de combustíveis automotivos. XXVI ENEGEP - Fortaleza, CE, Brasil, 2006.

Fernandes, M. B.; Brickus, L. S.R.; Moreira, J.C.; Cardoso, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, 47, 417–425, 2002.

Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes (FECOMBUSTÍVEIS). Relatório anual da revenda de combustíveis 2010. Disponível em: www.fecombustiveis.org.br. Acessado em 10/01/2011.

Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do trabalho (Fundacentro). Acordo e legislação sobre o benzeno: 10 anos. 1 ed. São Paulo, p. 60, 2005.

Gheleri, L. C. Amostragem passiva de benzeno presente na atmosfera. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil, 2003.

Gioda, A.; Aquino Neto, F. R. Poluição Química Relacionada ao Ar de Interiores no Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 3, 359-365, 2003.

Grosjean, D.; Grosjean, E.; Moreira, L. F. R. Speciated ambient carbonyl compounds in Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sc. And Technology*, 36, 1389-1395, 2002.

Grosjean, E.; Grosjean, D.; Fraser, M.P.; Cass, G.R.; Air quality Model

Avaluation data for organics 2 C₁ – C₁₄ Carbonyls in Los Angeles air. Environ. Sci. Technol. [S.I.], v. 30, p. 2687-2703, 1996.

Grosjean, E.; Rasmussen, R. A.; Grosjean, D. Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. A tmospheris Enviroment. Vol. 32, N°20, P.3371-3379, 1998.

Gomes, R.; Meek, M. E.; Eggleton, M. Concise international chemical assessment document 43. Acrolein, Geneva: WHO, p.52, 2002.

Godish, T. Air Quality. 2^o ed. Lewis Publishers, Inc. 1991.

Guo H.; Lee, S.C.; Li, W.M.; Cao, J.J. Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. Atmospheric Environment, 37, 73–82, 2003.

Guo H.; Lee, S.C.; Chan, L.Y.; Li, W.M. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. Environmental Research, 94, 57–66, 2004.

Harper, C.; Liccione, J. J. Toxicological profile for gasoline. U. S. Department of Health and human services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.

Hagerman, L. M., Aneja, V. P. & Lonneman, W. A. Characterization of nonmethane hydrocarbons in the rural Southeast United States. Atmospheric Environment. 31: 4017-4038, 1997.

Halek, F. S.; Shirazi, H. K.; Mohamadi, M. M. The Contribution of Gasoline to Indoor Air Pollution in Tehran, Iran. Indoor and Built Environment, 13; 295, 2004.

Hartle, R. Exposure to Methyl tert-Butyl Ether and Benzene among Service Station Atlendants and Operators. Environmental Health Perspectives Supplements 101 (Suppl 6): 23-26 ,1993.

Hoddinott, K. B.; Lee, A. P. The use of environmetal risk assessment methodologies for an indoor air quality investigation. Chemosphere 41, p. 77-84, 2000.

Hoque, R. R.; Khillare, P.S. Agarwal, T.; Shridhar, V.; Balachandran, S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, Índia. Science of total environment, 392, 30-40, 2008.

Huber, L. Validation of analytical methods: review and strategy. LC/GC

International, 11, 96-105, 1998.

Instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE), 2010. Observações sobre a evolução da mortalidade no Brasil: o passado, o presente e perspectivas.

Disponível em:

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/tabuadevida/2009/notastecnicas.pdf>. Acessado em: 29/11/2010.

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM, 1986).

Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc52.htm>.

Acessado em 14/12/2010

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM, 1997).

Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc190.html>

Acessado em 29/11/2010.

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM). Benzene,

1993. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc150.htm>.

Acessado em 03/01/2011

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM, 1996).

Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc186.htm>.

Acessado em 29/11/2010.

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM, 2002).

Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v14je17.htm>

Acessado em 09/11/2010.

International Programme on Chemical Safety (IPCS/INCHEM). Benzaldehyde,

2005. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/icsc/eics0102.htm>.

Acessado em 09/11/2010

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE- 008, 2003.

International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Suppl. 4, Chemicals, Industrial Processes and Industries Associated with Cancer in Humans, Vol. 1- 29, Lyon, 1982.

International Agency for Research on Cancer (IARC), Monograph on the evaluation of carcinogenic risks to human and their supplements: A complete

list, 2004. Disponível em: <http://www-cie.iarc.fr/monoeval/crthall.html>. Acessado em 05/11/2010.

International Agency for Research on Cancer (IARC): The IARC Monographs Series. Overall evaluations of carcinogenicity to humans, acetaldehyde [75-07-0] (Vol. 71, 1999) and formaldehyde [50-00-0] (Vol. 88, 2004b). Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/monoeval/grlist.html>.

International Agency for Research on Cancer (IARC). The IARC Monographs Series – IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans – press release N. 153, 15, 2004a.

International Agency for Research on Cancer (IARC). The IARC Monographs Series – Overall evaluations of carcinogenicity to human, 2004b. Disponível em: <http://www.monographs.iarc.fr/monoeval/grlist.html>. Acessado dia 19/09/10

International Agency for Research on Cancer (IARC). Formaldehyde, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, International Agency for Research on Cancer, vol. 62, pp. 217-375, 1995.

International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Some Industrial Chemicals, (IARC Monographs, Volumes 77), Lyon, France, 2000. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77.pdf>. Acessado em 04/01/2011.

Jo W-K, Song K-B. Exposure to volatile organic compounds for individuals with occupations associated with potential exposure to motor vehicle exhaust and/or gasoline vapor emissions. *Sci Total Environ.* 269, 1–3, p. 25-37, 2001.

Jones, A. P. Indoor air quality and health. *Atmospheric environment.* N. 33, p. 4535-4564, 1999.

Karakitsios, S. P.; Papaloukas, C.L.; b, Kassomenos, P. A.; Pilidis, G. A. Assessment and prediction of exposure to benzene of filling station employees. *Atmospheric Environment*, 41, 9555–9569, 2007.

Keprasertsup, C.; Bashkin, V.; Wangwongwatana, S.; Pokethitiyook, P.; Adsavakulchai, S.; Towprayoon, S. Concentrations of MTBE, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene in ambiente air at gas station and traffic area in Bangkok. 2^o Regional conference on energy technology towards a clean environment, Phunket, Thailand, 2003.

Kim, Y. M.; Harrad, S.; Harrison, R. M. Levels and sources of personal inhalation exposure to volatile organic compounds. *Environ Sci Technol* 36:5405–5410, 2002.

Kim, Ki-Hyun; Raktim, P. Determination of acetaldehyde in ambient air: comparison of thermal desorption-GC/FID method with the standard DNPH-HPLC method. *Environmental monitoring and assessment*. V.161, n. 1-4, p. 295-299, 2009.

Kim, K.-H. & Kim, M.-Y. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmospheric Environment*. 36: 2433-2446, 2002.

Khoder, M.I. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment* 41, 554–566, 2007.

Kumar, K. *Sociology of work*. Thousand Oaks, Pine Forge, Press, 1984.

Kulkamp, M.S.; Corseiul, H.X.; Junior, C.J. de A., Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel e etanol. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

Kumar, A.; Viden, I. Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air. *Environ Monit Assess*, 131:301–321, 2007.

Kuwata, K.; Uebori, M, Yamasaki, H.; Kuge, Y. Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography. *Anal Chem*; 55:2013-2016, 1983.

Lagorio, S.; Fuselli, S.; Lavarone, I. Exposure to benzene of service station employees and composition of benzene. *Med Lav*; 85: 412–21, 1994.

Leme, R. M. Álcool combustível derivado da cana-de-açúcar e o desenvolvimento sustentável, 2004. Disponível em: <http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2004>. Acessado em 10/01/2011

Lee, L. s.; Hagwall, M.; Delfino, J. J.; Rao, P.S.; Partiioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. *Environmental science and technology*, v. 26, n. 11, p. 2104-2109, 1992.

Lee, CC.; Chen, MR.; Shih, TS.; Tsai, PJ.; Lai, CH.; Liou, SH. Exposure Assessment on volatile organic compound(VOCs) for tollway station workers via direct and indirect approaches. *Journal Occupational health*. 44, 294-300, 2002.

Leite, F. *Validação em análise química*. 5º ed. Editora Átomo, Campinas, SP,

2008.

Lima, D. O.; Júnior, F.A. C.; Neto, N. B. Análise de exposição a riscos dos frentistas em postos revendedores de combustíveis na cidade de Salvador. Monografia. Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil, 2008.

Lima, Z. M.; Gonçalves, D. C.; Albuquerque, M. C. J.; Lins, J. F. A. B. A. Riscos de acidentes em postos revendedores de combustíveis em Cuiabá Curso de Especialista em Engenharia e Segurança do Trabalho. Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), 2009. Disponível em: <http://cpd1.ufmt.br/eest/index.php>. Acessado em: 10/10/2010.

Li, J.; Feng, Y. L.; Xie, C. J.; , Huang, J.; Yu, J. Z.; , J. L.; Sheng, G.Y.; Fu, J. M.; Wu, M. H. Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry. *Acta Analytica Chimica*, 635 (1): 84-93, 2009.

Li, T-T.; Liu, Z-R.; Bai, Y-H. Human cancer risk from the inhalation of formaldehyde in different indoor environments in Guiyang city, China. *Bull. Environ. Toxicol.*, 81, 200-204, 2008.

Lodge, J. P. *Methods of air sampling and analysis*. 3th ed., Lewis Publishers, INC. Michigan, 1988.

Loureiro, C. de O.; Oliveira, L.I. de; Rodrigues O. de O. A.; Costa, W.D., Postos Distribuidores de combustíveis e o problema ambiental em Belo Horizonte. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

Martins, E. M.; Arbilla, G.; Bauerfeldt, G. F.; Paula, M. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere* 67, 2096–2103, 2007.

Machado, M.S. C.; Martins, E. M.; Côrrea, S. M.; Arbilla, G. Uso de combustíveis oxigenados na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro. INC. Rio oil and gás conference. Anais da conferência Rio Oil & Gás. Instituto brasileiro de petróleo, 2000.

Marcos T. G. L. Tudo sobre gasolina. *Revista Cultivar Máquinas*, nº15, 2002.

Martins, C. R. O. Avaliação da estrutura dos postos de combustíveis de revenda de combustíveis do Distrito Federal quanto a geração de resíduos aliada a análise de sua citotoxicidade e genotoxicidade. Tese de Doutorado.

Universidade de Brasília (UnB), Brasil, 2007.

Ministério do Trabalho e emprego (MTE). NR-9 - Programa de prevenção de riscos ambientais, 1978. Disponível em:

http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_09_at.pdf.

Acessado em 17/01/2011.

Ministério do Trabalho e emprego (MTE). NR-15 - Atividades e operações insalubres, Anexos, 11, 12, 13 e 13^a, 1978. Disponível em http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.asp.

Acessado em 17/01/2011.

Mohamed, M. F.; Kang, D.; Aneja, V. P. Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*. 47: 863-882, 2002.

Moussa, S. G.; El-Fadel, M.; Saliba, N. A. Seasonal, diurnal and nocturnal behaviors of lower carbonyl compounds in the urban environment of Beirut, Lebanon. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 2459–2468.

Monteiro, L.; Vasconcellos, P. C.; Souza, S. R.; Pires, M. A. F.; Sanchez-CCoylloo, R.; Andrade, M. F.; Carvalho, I. R. F. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3071-3081, 2001.

Murena, F. Air quality nearby road traffic tunnel portals: BTEX monitoring. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 578–583, 2007.

Muller, K.; Haferkorn, S.; Grabmer, W.; Wisthaler, A.; Hansel, A.; Kreuzwieser, J. Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany. *Atmospheric Environ.*, 40, 81-91, 2006.

Na, K.; Kim, Y. P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.* 35, 2603–2614, 2001.

National Council Risk (NRC). Assessment in the federal government managing the process. Washington (DC) National Academy Press, 1983.

National Council Risk (NRC). Human exposure assessment for airborne pollutants: Advances and applications. Committee on advances in assessing human exposure to airborne pollutants, committee on Geosciences, environment and resources, NRC. Washington, DC: National Academy, press, 1990.

Navasumrit, P.; Chanvaivit, S.; Intarasunanont, P.; Arayasiri, M.; Lauhareungpanya, N.; Parnlob, V.; Settachan, D.; Ruchirawat, M.

Environmental and occupational exposure to benzene in Thailand. *Chemico-Biological Interactions* 153–154, 75–83, 2005.

Nardocci, A. C. Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo. Tese de Livre docência. Faculdade de saúde pública, USP. Brasil, p. 16-31, 2010.

National Institute for occupational safety and health (NIOSH). NIOSH carcinogen List, 2005. Disponível em: <http://www.cdc.gov./niosh/npotocca.html>. Acessado em 05/11/2010.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Hydrocarbons and Aromatic method 1501. Method for determination of Hydrocarbons and Aromatics in ambient using CSC anasorb adsorption and gas chromatography/FID. Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth edition. N. 94-113, 3, p. 3-7, 2003.

National Institute for occupational safety and health (NIOSH). NIOSH recommendation for occupational safety and health. Compendium of policy documents and statements, (DHHS-NIOSH) publication N° 92-100, 1992. Disponível em: <http://www.cdc.gov./niosh/92-100.html>. Acessado em 10/02/2011.

National Toxicology Program (NTP). Carcinogens listed the eleventh report, Research Triangle Park, NC, 11th report on carcinogens (RoC), 2005. Disponível em: <http://ntp.niehs.nih.gov> Acessado em 04/11/2010.

Neves, J. A. D.; Costa, Á. M. Fatores de Localização de Postos de Combustíveis em Fortaleza. *Revista de administração contemporânea*, Curitiba, p. 175-192, 2008.

Netto, C. C.; Baldessar, F.; Luca, L. A. Estudo qualitativo de segurança em Postos revendedores de combustíveis. Monografia. Universidade Federal de Ponta Grossa(UFPG), Brasil, 2005.

Neé Som, D. M.; Dutta, C.; Mukherjee, A.K.; Sen, S. Source apportionment of VOCs at the petrol pumps in Kolkata, India; exposure of workers and assessment of associated health risk. *Transportation Research Part D* 13, 524–530, 2008.

Nguyena, H. T.; Kima, K.H.; Kimb, M. Y. Volatile organic compounds at an

urban monitoring station in Korea. *Journal of Hazardous Materials* 161, 163–174, 2009.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Evaluation guidelines for air sampling methods utilizing chromatography analysis. Salt Lake City, UT, USA: OSHA Salt Lake Technical center, 1999. Disponível em: <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/chromguide/index.html>. Acessado em 04/08/2010

Oliveira, K.M.P.G.; Arbilla, G.; Silva, L.S.V. Monitoramento de BTEX em um Posto de Combustíveis na Cidade de Niterói. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Rio de Janeiro, Universidade Federal Fluminense, 2007.

Oliveira, E. Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, 112p, 1992.

Office of environmental health hazard assessment (OEHHA), 2001. Priorization of toxic air contaminants Children's environmental health protection act – acrolein. Disponível em:

http://www.oehha.org/air/toxic_contaminants/pdf_zip/acrolein_final.pdf

Acessado em: 18/12/2010.

Pang, X. e Mu, Y. Characteristics of carbonyl compounds in public vehicles of Beijing city: Concentrations, sources, and personal exposures. *Atmospheric Environment* 41, 1819–1824, 2007.

Pang, X.; Mu, Y. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 6313–6320.

Periago, J. F.; Prado, C. Evolution of Occupational Exposure to Environmental Levels of Aromatic Hydrocarbons in Service Stations. *Ann. occup. Hyg.*, Vol. 49, No. 3, pp. 233–240, 2005.

Periago, J. F.; Zambudio A, Prado C. Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography. *J Chromatogr A*; 778: 263–8, 1997.

Pires, M. e Carvalho, L. R. F. Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. *Química Nova*, (22), n. 4, 1999.

Pires, M. ; Carvalho, L. R. F. . An artifact in air carbonyl sampling using C18 DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 367, p. 223-

231, 1998.

Pinto, J. P. and Solci, M. C. Comparison of Rural and Urban Atmospheric Aldehydes in Londrina, Brazil. . *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 18, No. 5, 928-936, 2007.

Pinto, J. P. Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina. Dissertação de Mestrado. UEL, Brasil, 2002.

Ribani, M, Bottoli, C. B. G., Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v27, n 5, 771-780, 2004.

Rodrigues, F.; Milas, I.; Martins, E. M.; Arbill, G.; Bauerfeldt, G. F.; Paula, M. Experimental and Theoretical Study of the Air Quality in a Suburban Industrial-Residential Area in Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 18, No. 2, 342-351, 2007.

Rodrickus, J. V. Calculated risks. Cambridge University press, 1992.

Sallum, S. Riscos do frentista Posto de gasolina. Matéria exibida pelo Jornal Correio Braziliense. Brasil, 2005. Disponível em <http://www.agecom.df.gov.br/042/04299010.asp>. Acessado em: 10/01/2011.

Silva Júnior, C. R. Emissões atmosféricas decorrentes da combustão do diesel: aldeídos e HPAs. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2009.

Silva, F. I. n.; Jr, J. R. S.; Neto, J. M. M.; da Silva, R. L. G. P.; Flumignan, D. L.; Oliveira, J. E. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 56-60, 2009.

Silva, E. F. Gestão ambiental dos postos revendedores de combustíveis no estado do Rio de Janeiro: uma avaliação crítica na visão ocupacional e ambiental da presença do benzeno na gasolina automotiva. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense (UFF), Brasil, 2004.

Sindicato nacional das empresas distribuidoras de combustíveis e de lubrificantes (SINDICOM), 2010. Disponível em: http://www.sindicom.com.br/pub_sind/cqi/cqilua.exe/sys/start.htm?sid=19.

Acessado em 10/09/2010.

Souza, A. M. Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões –tanque. Dissertação de Mestrado. Universidade

Federal da Bahia. Brasil, p. 85, 2004.

Sousa, F. W.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F.; Caracas, I. B. Air quality and cancer risk assessment for carbonyl compounds in the hospitals, Fortaleza-Brazil. *Building and Environment*, vol.46, 11, 2115-2120, 2011.

Sodré, E. D. Avaliação da qualidade do ar do interior de locais públicos – Formaldeído, acetaldeído e acetona. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Brasil, p. 39, 2006.

Swartz, M. E.; Kruul, J. S. Validação de métodos cromatográficos. *Pharmaceutical Technology*, p. 12-20, 1998.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Health Assessment Document for Acetaldehyde. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Research Triangle Park, NC for the Office of Air Quality Planning and Standards. EPA/600/8-86/015^a, 1987. Disponível em: <<http://www.epa.gov/chemfact/>> . Acessado em 15/12/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Narrative Proposed Guidelines for Carcinogenic Risk Assessment. Washington, DC. Office of Research and development. EPA/600/p-92/003C, p. 137, 1996. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/incea/raf/cra_prop.cfm. Acessado em 15/12/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Integrated Risk Information System (IRIS). Toluene; CASRN 108-88-3, 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/iris/subst/0118.html>. Acessado em 14/12/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Benzaldehyde CASRN 100-52-7: Support Document, 1988. Disponível em: <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0332.html>.> Acessado em 09/11/2010

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Carcinogenic effects of benzene: an update. Prepared by the National Center for Environmental Health, Office of Research and Development, EPA/600/P-97/001F, Washington, DC, 1998.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Final Draft for Drinking Water Criteria Document on Benzene. Office of Drinking Water, Washington, DC. PB86-118122, 1985.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Benchmark Dose Technical Guidance Document (External Review Draft). EPA/630/R-00/001,

2000.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Integrated Risk Information System (IRIS). Ethylbenzene; CASRN 100-41-4, 1991. <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0051.html>. Acessado em 29/11/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Benchmark dose technical guidance document [external review draft] (Report No. EPA/630/R-00/001). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, 2000a. Disponível em: <http://www.epa.gov/raf/publications/benchmark-dose-doc-draft.html>. Acessado em 29/11/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes, Washington, DC, 1999.

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

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

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Exposure Factors Handbook. Washington, DC, 1997b.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Guidelines for exposure assessment. Office of research. Development, office of health and environmental assessment, Washington, DC, EPA, 600Z-92y001, 1992a.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Formaldehyde, 1990. Disponível em: <http://www.epa.gov/iris/subst/0419.html>. Acessado em 04/11/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Butyraldehyde fact sheet: Support Document, 1994. Disponível em:

<http://www.epa.gov/chemfact/butyr-sd.txt>. Acessado em 09/11/2010.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Air Risk Assessment work plan. Air and radiation division, tritiate, risk assessment project, EPA, washington, DC, 1997.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Guidelines for Exposure Assessment. – FRL-4129-5.1992b.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Risk assessment guidance for superfund (RAGS) Part A: Chapter 7 (Toxicity assessment) and 8 (Risk characterization), 1996b.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Exposure factors handbook; US Government Printing Office. EPA/600/8-89/43. Washington, DC, 1997a.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Integrated Risk Information System, 2004. Disponível em: <http://www.epa.gov/iris>. Acessado em 15 setembro 2009.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Integrated Risk Information System, (IRIS). US Environmental Protection Agency, Washington, DC (Updated semi-annually), 1998.

Yimrungruang, D.; Cheevaporn, V.; Boonphakdee, T.; Watchalayann, P.; Helander, H. F. Characterization and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Gas Service Station Workers. *Environment Asia*, 2, 21-29, 2008.

Yu, M. H. *Environment toxicology: biological and health effects of pollutants*. 2nd edition, CRC press, Washignton, DC, p.301, 2004.

Yu, Y.; Wen,, S.; Lu, H.; Feng, Y.; Wang, X.; Sheng, G.; Fu, J. Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCs in Forest Park in South China. *Environ. Monit. Assess.*, 137(1-3):275-85, 2007.

Wang, XM; Sheng, GY; Fum, JM; Chan, CY; Lee, SC; Chan, LY; Wang, ZS. Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China. *Atmos Environ*, 36, 5141–8, 1993.

Williams, P. L.; James, R. C.; Roberts, S. M. *Principles of toxicology Environmental and Industrial Applications*. 2nd Edition, John Wiley & Sons United States of America, 2000.

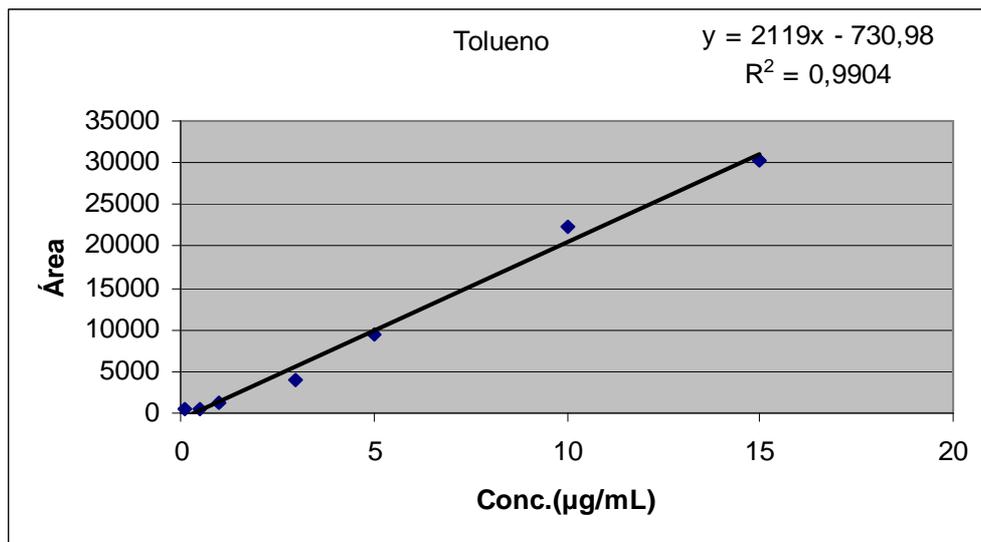
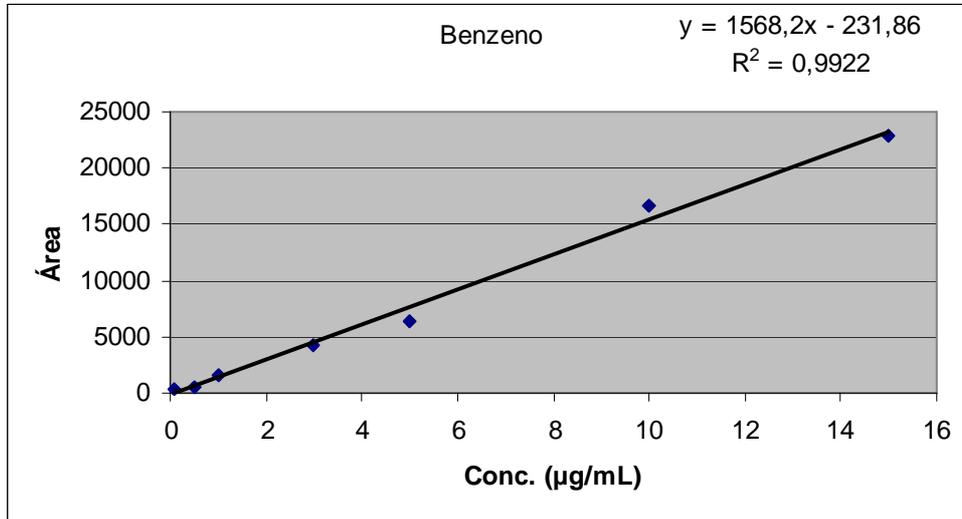
World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety (IPCS). Assessment human health risks and the environment from exposure to chemicals. Geneva, 2000 (Environmental health criteria 214).

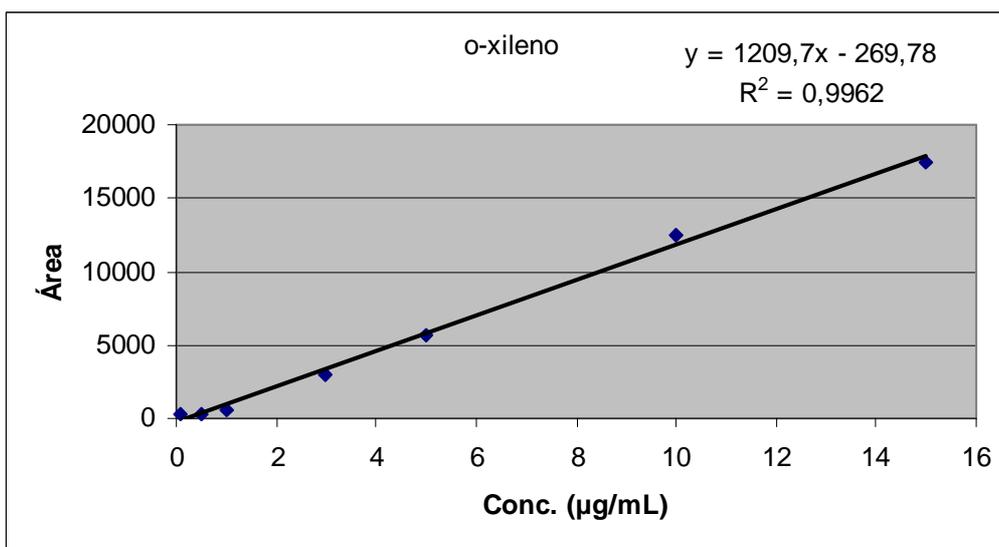
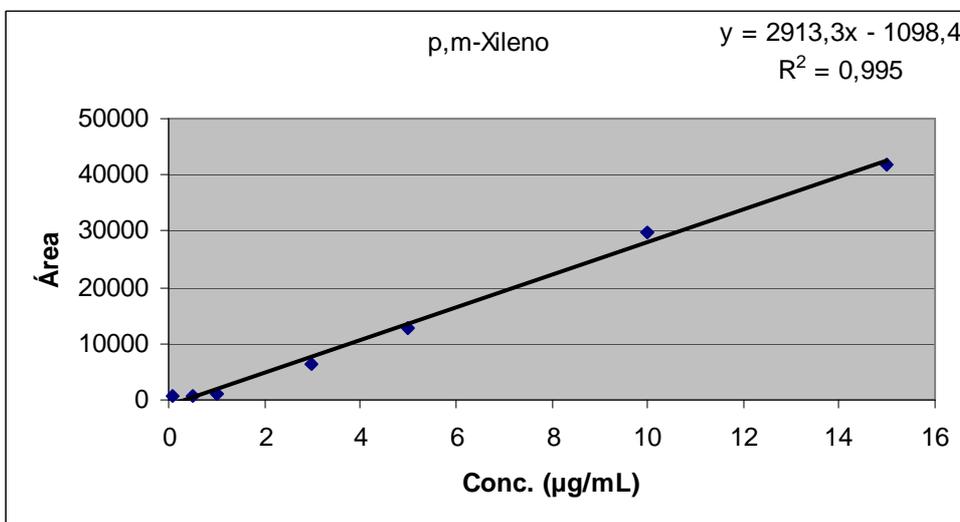
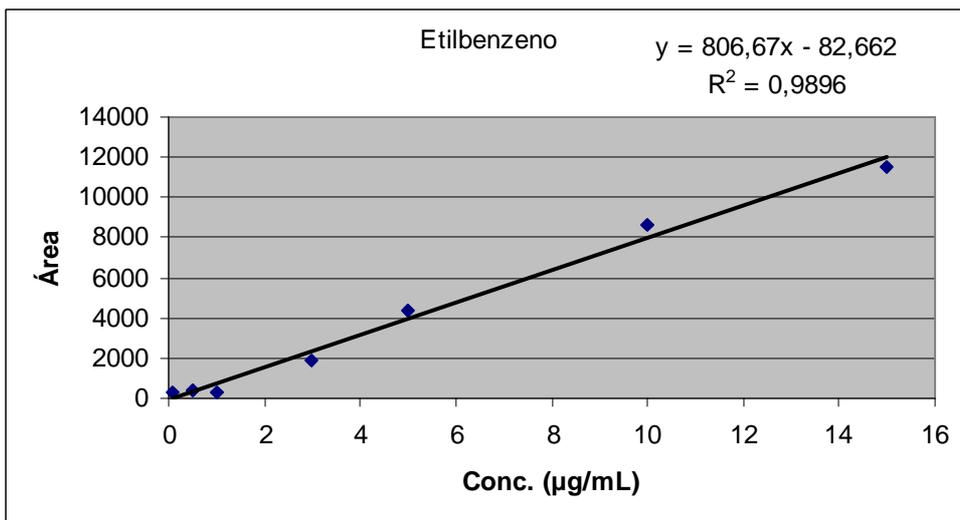
World Health Organization (WHO). International Programme on Chemical Safety (IPCS). Principles for the assessment of risk to human health from exposure to chemicals. Geneva, 1999 (Environmental health criteria 210).

World Health Organization (WHO). Formaldehyde in Air Quality Guidelines for Europe. Copenhagen: WHO Regional Publications, European series, n°23, sessão 3, p. 91-104, 1987.

APÊNDICE

A. Curvas analíticas de BTEX ($y = ax + b$) obtidas por padronização externa.





B. Curvas analíticas de CCs ($y = ax + b$) obtidas por padronização externa.

