

Análise de compostos orgânicos em roupas de trabalhadores de postos de combustível

Ana Caroline Ferrari¹, Clodoaldo Machado², Eduardo Rafael Krueger³, Hugo Horácio Duarte⁴, Jessica Tamires Reichert⁵, Larissa da Mota Heerdt⁶, Vinicius Valler Rodrigues⁷

Resumo – Os postos de combustível podem virar uma fonte de contaminação de solo e água. Paralelamente, o frentista tem contato com substâncias tóxicas no seu cotidiano, como o BTEX – benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno – que estão presentes na composição dos combustíveis derivados do petróleo. Nesse sentido, o presente trabalho visa verificar a presença de BTEX na água de lavagem das roupas utilizadas por funcionários de postos de combustível, identificando os possíveis riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Para alcançar esse objetivo foi formulada uma metodologia própria onde foram fixados corpos de prova no uniforme do frentista, que foram então expostos ao ambiente de trabalho durante dois intervalos de tempo: 6 e 16 horas. Decorrido o tempo de exposição, os corpos de prova foram lavados em laboratório e a água de lavagem analisada para se determinar a possível presença de BTEX. Todas as medidas para garantir que não houvesse contaminação antes e depois da exposição foram tomadas, como levar os pedaços de tecido em sacos estéreis e o uso de luvas em seu manuseio. A lavagem foi feita de duas maneiras: lavagem apenas com água (em duplicata) e o branco e lavagem com água e detergente (em duplicata) e o branco. Já as análises foram realizadas de dois modos, uma via úmida e outra através de cromatografia. Nas análises utilizando a técnica de cromatografia investigou-se a presença de BTEX até o limite de detecção mínimo de 4 ppb, não ocorrendo detecção em nenhum dos experimentos realizados. Já nas análises via úmida não houve diferenças significativas nas massas dos balões de destilação antes e depois do processo, corroborando com os resultados da análise cromatográfica quanto ao fato de não haver presença de BTEX nos limites analíticos investigados.

Palavras-Chave: BTEX. Posto de combustível. Frentista. Contaminação de água.

1 Discente do curso técnico em química do IFSC - ferrari.anacaroline@gmail.com

2 Doutor em Química - docente no IFSC - clodoaldo.machado@ifsc.edu.br

3 Discente do curso técnico em química do IFSC - eduonline2011@hotmail.com

4 Discente do curso técnico em química do IFSC - hugohoracioduarte@gmail.com

5 Discente do curso técnico em química do IFSC - jessica-reichert@hotmail.com

6 Discente do curso técnico em química do IFSC - lariheerdt@hotmail.com

7 Discente do curso técnico em química do IFSC - vinicius_valler@hotmail.com

Abstract – Gas stations can become a source of contamination of soil and water. At the same time, the attendant of this commerce has contact with toxic substances in their daily lives, such as BTEX - benzene, toluene, ethyl benzene and xylene - that are present in the composition of petroleum fuels. In this sense, this study aims to verify the presence of BTEX in the wash water of the clothes used by employees of gas stations and identify possible risks to the environment and human health. To achieve this objective was formulated a methodology which were fixed specimens in uniform attendant, which were then exposed during two time slots: 6 and 16 hours. After the exposure time, the samples were washed in the laboratory and the wash water analyzed to determine the possible presence of BTEX. All measures to ensure that there was no contamination before and after exposure were taken, how to take the pieces of tissue in sterile bags and wearing gloves in handling. Washing was done in two ways: only washing with water (in duplicate) and reference and washing with water and detergent (in duplicate), and reference. The analyzes were performed in two ways, one wet and one by chromatography. In the analyzes using chromatographic techniques the presence of BTEX was investigated to the minimum detection limit of 4 ppb and even though the BTEX were not detected in any of the experiments. Already in the wet analyzes there were no significant differences in the masses of distillation balloons before and after the process, in agreement with the results of chromatographic analysis, confirming the fact that there is no presence of BTEX in the analytical limits investigated.

Keywords: BTEX. Gas Station. Gas Station Attendant. Water contamination.

1 Introdução

Os postos de combustível são meios de contaminação de solo e água por compostos orgânicos voláteis, isso porque pode ocorrer o vazamento de combustíveis dos tanques de estocagem, representando sérias preocupações ao meio socioambiental. Combustíveis derivados do petróleo contém em sua composição hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno (BTEX). Os hidrocarbonetos aromáticos totalizam cerca de 20 % da gasolina (m/m) e sendo compostos tóxicos e solúveis em água representam sérios problemas à saúde pública (Watts *et al.*, 2000).

O BTEX é extremamente tóxico à saúde humana, apresentando toxicidade crônica até em pequenas quantidades, podendo causar danos ao sistema nervoso central. A International Agency for Research on Cancer, Agência vinculada a Organização Mundial da Saúde, lista o BTEX como produto cancerígeno e mutagênico. As vias de exposição são por inalação e ingestão, e sua absorção é através da pele. Os órgãos mais afetados são: o sistema nervoso central, fígado, rins e pele (PATNAIK, 2011).

Por esta razão, a legislação vem se tornando cada vez mais restrita quanto a presença destes compostos. No Brasil, a portaria nº 518, de março de 2004, determina que para que a água seja considerada potável, os limites máximos de benzeno, tolueno e xileno sejam de 5,

170 e 300 µg/L, respectivamente e para o etil-benzeno 0,2 mg/L.

Os frentistas, que trabalham com combustíveis diariamente, estão diretamente expostos a essa contaminação por via respiratória, e sofrem os danos provocados pela inalação dos vapores de combustíveis (D'Alascio *et al*, 2014). O uniforme de tais profissionais também pode ser contaminado por tais vapores e caso isto aconteça poderia ocorrer uma contaminação da água quando o uniforme fosse lavado, representando desta forma uma possível fonte de contaminação aquífera.

Nesse sentido, o presente trabalho visa verificar a presença de BTEX na água de lavagem das roupas utilizadas por funcionários de postos de combustível, identificando os possíveis riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

2 Material e métodos

O presente estudo foi realizado no período de junho a novembro de 2014. Os materiais de análise foram corpos de prova, feitos de tecido de algodão, os quais passaram apenas por um beneficiamento têxtil primário. Os mesmos foram presos à camisa dos frentistas com alfinetes. A dimensão do tecido foi de 10x10 cm para cada um dos recortes. Para realizar o manuseio dos corpos de prova e dos alfinetes utilizou-se luvas, desde a pesagem dos tecidos⁸ até o momento em que eles foram presos na região peitoral da camisa do frentista.

Cada grupo de corpos de prova consistia em 6 peças: duas para a lavagem com água; duas para a lavagem com água e detergente e duas para serem utilizadas como branco, ou seja, peças que não foram expostas a contaminação. Para tanto, estas foram deixadas dentro de sacos estéreis, lacrados, durante todo o período de exposição das demais peças.

Os tecidos expostos ao contaminante foram levados até o posto de combustível dentro de sacos plásticos estéreis, sendo presos ao uniforme do frentista utilizando alfinetes, também esterilizados. O trabalhador foi instruído para evitar o toque na amostra durante o período de exposição, evitando assim possíveis interferências no experimento.

No primeiro ensaio realizado, o período de exposição do material de estudo foi de 6 horas. Já no segundo ensaio, aumentou-se para 16 horas, sendo este total de tempo obtido pela exposição ao longo de 8 horas durante dois dias.

Passado o período de exposição, e possível contaminação, os corpos de prova foram retirados do uniforme do frentista, inseridos em sacos plásticos estéreis e levados para o laboratório de química, onde realizou-se a lavagem dos mesmos.

2.1 Lavagem e análise dos corpos de prova

As amostras de tecido foram lavadas de duas maneiras diferentes, conforme a **Tab. 1**, a fim de gerar a água de lavagem que foi então analisada quanto a presença de BTEX.

⁸ Todos os tecidos que foram analisados passaram pelo processo de pesagem antes de serem realizados os demais procedimentos.

Tabela 1 - Lavagem das amostras de tecido

Lavação I	Lavagem apenas com água (em duplicata) e o branco
Lavação II	Lavagem com água e detergente (em duplicata) e o branco

Em todas as situações, as lavagens foram realizadas em um béquer de 600 mL, onde foram adicionados os corpos de prova, 120 mL de água e, na Lavação II, 0,5 mL de detergente neutro, produzido pelo laboratório Êxodo.

O béquer foi selado com papel filme e então inserido em um béquer maior, formando uma jaqueta térmica. Entre os béqueres foi adicionado gelo e controlou-se a temperatura a 277 K, procedimento realizado a fim de minimizar a volatilização dos compostos. Para realizar a lavagem utilizou-se um agitador magnético, por um período de 120 minutos (Fig. 1).

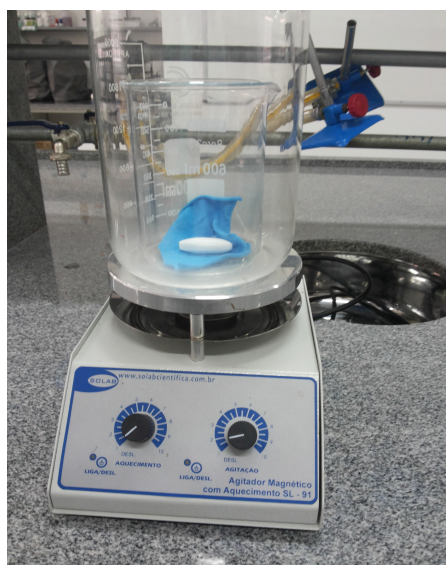


Figura 1: Sistema utilizado para o processo de lavagem.

Decorrido o tempo de agitação do sistema, separou-se a água de lavagem dos corpos de prova, de forma manual, tomando o cuidado para comprimir ao máximo o tecido, com uso de luvas. Em seguida, direcionou-se as amostras de água de lavagem por dois caminhos: 20 mL foram separados para análise cromatográfica e os 100 mL restantes foram utilizados em uma análise via úmida. Cabe destacar que este segundo caminho foi utilizado apenas nas amostras expostas aos contaminantes pelo período de 6 horas. Nas amostras expostas aos contaminantes por 16 horas foram realizadas exclusivamente análises cromatográficas.

Na análise via úmida, adicionou-se 20 mL de éter etílico para 100 mL da água de lavagem, realizando-se o procedimento de extração, que foi então repetido por mais duas vezes, para cada amostra. Escolheu-se o éter etílico, por possuir ponto de ebulição de 307,6 K a 1 atm, menor do que os compostos BTEX (MORITA, 2007 e PATNAIK, 2011). Posteriormente, os 60 mL da fase orgânica foram transferidos para um balão de destilação

previamente pesado. Realizou-se então uma destilação fracionada da fase orgânica, que ocorreu em uma temperatura aproximada de 307 K. Ao final, pesou-se novamente o balão de destilação a fim de identificar se houve a extração de compostos orgânicos durante o processo de lavagem do tecido⁹.

Já a análise cromatográfica foi realizada utilizando o cromatógrafo gasoso modelo GC-FID 2010, fabricado pela Shimadzu, disponível no Laboratório de Combustíveis da Universidade Regional de Blumenau, FURB. A metodologia de conservação das amostras para transporte foi baseada no Manual Técnico para Coletas de Amostras, no qual especifica-se que amostras de compostos orgânicos devem ser transportadas em recipiente de vidro a uma temperatura aproximada de 277 K.

A técnica de extração utilizada para a análise cromatográfica foi a de *headspace* estático, onde os analitos presentes na amostra passam para a fase de vapor, até atingir o equilíbrio entre a fase gasosa (*headspace*) e a amostra. Com uma microsseringa adequada, coleta-se um volume definido do vapor presente no *headspace* e injeta-se no cromatógrafo para leitura (GROB e BARRY, 2004). As condições cromatográficas utilizadas estão expostas na **Tab. 2**.

Tabela 2 - Condições cromatográficas utilizadas nas análises

Condição	Descrição/Observação
Coluna Capilar	RTX1, 30m x 0,32mm x 3,00um
Temperatura do Injetor	523 K
Temperatura do Detector	553 K
Fluxo do gás de arraste	1,50 mL/min
Gás de arraste	Hélio
Rampa de Aquecimento	Temp. Inicial 323 K; 281 K/min até 473 K
Tempo de Corrida	19,75 min

3 Resultados e discussões

Os resultados e discussões estão divididos em três tópicos, de acordo com a análise efetuada: Pré-análise, Análise via úmida e Análise cromatográfica.

3.1 Pré-análise

Antes de iniciar a investigação com amostras que foram levadas ao ambiente de estudo, realizou-se uma pré-análise. Nesta, corpos de prova foram contaminadas com uma massa conhecida de gasolina. Após a lavagem das amostras, conforme descrito na metodologia, a água de lavagem passou por uma extração com éter etílico, sendo que a fase orgânica foi levada para o sistema de destilação fracionada. É importante ressaltar que para esta pré-análise utilizou-se toda a água de lavagem, ou seja, 120 mL.

⁹ Todas as pesagens necessárias foram realizadas em balança semi-analítica.

Neste procedimento encontrou-se quantidades de contaminante ao final do processo via úmida, mas devido as dificuldades para evaporar todo o solvente de extração não se pode afirmar que o contaminante encontrado era de fato a gasolina, apesar de haver odor de gasolina na água após a lavagem.

3.1.1 Teste com éter etílico

Para verificar se o éter poderia ser completamente destilado, fez-se um ensaio com apenas éter etílico no balão de destilação. Após comparar as massas, antes e depois da destilação, verificou-se que ainda restava éter no balão, mesmo após realizar banho maria com o balão aberto por um longo período de tempo. Este teste corroborou com a hipótese de que no processo via úmida adotado, o éter do corpo de prova dificilmente evaporaria por completo.

3.2 Método via úmida

O método utilizado no processo via úmida durante as pré-análises foi repetido na análise dos tecidos que passaram por um tempo de exposição de 6 horas (**Tab. 3**), com a diferença de que para essa análise usou-se 100 mL da água de lavagem, sendo os 20 mL restantes encaminhados para a análise cromatográfica.

Entretanto, diferentemente da pré-análise, não houve grande diferença entre as massas dos balões antes e depois do processo via úmida após o desconto dos valores determinados no branco.

Tabela 3 - Massa dos balões de destilação antes e depois da destilação

Informação	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Massa do balão (g)	270,65	270,67	275,40
Massa do balão após a destilação (g)	272,34	272,37	277,05
Diferenças de massas (g)	1,69	1,70	1,65
Diferença das massas descontando o branco (g)	0,04	0,05	-

Mesmo com as diferenças registradas, comparando-se as massas encontradas com os dados resultantes da cromatografia, nota-se que os valores encontrados não são de compostos advindos da gasolina. Levanta-se novamente a hipótese de que o solvente não foi completamente destilado, conforme verificado no teste em que se usou-se apenas éter, porém com a retirada do valor do branco, elimina-se essa variável. Outra possibilidade seria o fato da água não ser completamente retirada no processo de extração e, por consequência, não foi vaporizada devido ao seu ponto de ebulição ser consideravelmente superior ao do éter etílico, o que geraria a diferença de massa.

3.3 Análise cromatográfica

Para os corpos de provas que ficaram expostos durante 6 horas foram analisadas 6 amostras, conforme **Tab. 1**. Nesta análise, não se detectou concentração alguma de BTEX, em qualquer uma das amostras analisadas. Considerando que o limite de detecção do aparelho é de 4 ppb, pode-se concluir que se há contaminação das amostras a concentração é bastante baixa.

Nas amostras que ficaram expostas durante 16 horas realizou-se cromatografia apenas da água com detergente, pois os frascos que continham as outras amostras quebraram, impossibilitando a realização da análise. Neste experimento também não se detectou BTEX nas duas amostras restantes.

No Brasil, a portaria nº 518, de março de 2004, determina que para que a água seja considerada potável, os limites máximos de benzeno, tolueno e xileno sejam de 5, 170 e 300 µg/L, respectivamente. Sendo assim, mesmo que exista uma concentração abaixo de 4 ppb, limite mínimo de detecção avaliado, a água estaria em acordo com a legislação.

No entanto, não existe apenas a contaminação por compostos voláteis. Segundo o estudo de D'Alascio *et al*, 33,3 % dos frentistas entrevistados responderam já terem molhado a roupa com combustível, o que pode ocasionar um aumento na contaminação nos uniformes. Este tipo de contaminação não pôde ser verificada no presente trabalho, já que os corpos de prova foram condicionados na região peitoral, que dificilmente seria atingida pelo combustível líquido, havendo apenas os compostos voláteis como possíveis contaminantes.

Os compostos do BTEX se volatilizam com facilidade (MORITA, 2007 e PATNAIK, 2011) e assim é possível imaginar que os compostos tenham aderido à superfície do tecido, mas volatilizado logo depois.

O contaminante também pode ter evaporado durante a etapa de lavagem. Mesmo com a diferença de polaridade da água e dos compostos orgânicos, é sabido que o processo de lavagem realizado é capaz de extrair ao menos parte da contaminação, pois nas pré-análises o peso do balão se alterou depois da realização do processo e a água de lavagem apresentava cheiro de gasolina. Contudo, o mesmo não foi verificado nas análises cromatográficas, fato comprovado pela ausência de contaminante nas amostras.

Outro fator que pode ser levado em consideração é que os postos de combustíveis são ambientes abertos e possibilitam o constante fluxo de ar, que por sua vez pode carrear os compostos voláteis.

Quanto aos malefícios encontrados em bibliografia para o BTEX, como: efeitos narcóticos; irritação de vias respiratórias (PATNAIK, 2011); efeitos mutagênicos em células germinativas (FISPQ, 2011); efeitos carcinogênicos e degeneração do sistema nervoso (FLGO, 2010) é possível concluir que os mesmos não se aplicam a situação investigada neste trabalho, uma vez que os problemas de saúde só ocorrem em concentrações de BTEX muito maiores do que o limite de detecção utilizado nas análises cromatográficas.

4. Considerações finais

O presente estudo visou a análise de água resultante da lavagem de uniformes de frentistas com o objetivo de verificar se há contaminação das mesmas por compostos orgânicos, especificamente o BTEX.

Sendo assim, foram realizados testes de destilação fracionada, nos quais não foram obtidos resultados relevantes, já que mesmo havendo a modificação mínima da massa dos balões de destilação antes e depois do processo, o resultado negativo na análise cromatográfica para a presença de BTEX descarta os mesmos. Porém, conclui-se, a partir dos pré-testes, que os métodos de lavagem empregados possuem alguma eficiência, visto que após esta etapa tanto a água quanto os tecidos apresentaram odor característico de gasolina.

Nas análises via úmida realizadas com os corpos de prova que ficaram em exposição durante 6 horas, pelo contrário, não houve diferenças significativas nas massas dos balões de destilação antes e depois do processo. Estes resultados corroboram com o fato de não haver detecção de BTEX nas análises cromatográficas operando com limite mínimo de detecção da ordem de 4 ppb. Portanto, se há contaminação, esta não é significativa. Mesmo com o aumento de exposição para 16 horas o teste cromatográfico não apontou concentração de BTEX nos limites investigados.

Ressalta-se que a confiabilidade dos dados informados é alta, uma vez que a cromatografia, um método de separação, que realiza análises qualitativas e quantitativas, possui credibilidade e precisão em seus resultados.

Considera-se importante realizar estudos adicionais que possam complementar a investigação aqui iniciada, pois existem outros possíveis modos de contaminação do uniforme do frentista que não foram avaliados pela metodologia adotada nesta pesquisa, a qual limitou-se ao estudo dos compostos voláteis presentes no ambiente.

Referências

D'Alascio, Renato Gomes; Menegali, Maisa; Bornelli, Andrei da Silva; Magajewski Flávio. **Sintomas elacionados à exposição ocupacional ao benzeno e hábitos ocupacionais em trabalhadores de postos de revenda de combustíveis a varejo na região sul de Santa Catarina.** Disponível em: <http://www.anamt.org.br/site/upload_arquivos/revista_brasileira_de_medicina_do_trabalho_volume_12_n%C2%BA_1_2532014153029533424.pdf>. Acesso em 15/10/2014.

FISPQ. SigmaAldrich. 2011.

FLGO. Adrian Fuente C. Exposición a solventes y disfunción auditiva central: Revisión de la evidencia científica. Rev. Otorrinolaringol. **Cir. Cabeza. Cuello**.70: 273282, 2010.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Mordern practice of gas chromatography**. 4.ed. New Jersey.

IARC, International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk ok chemicals to humans: Polynuclear Aromatic Compounds, 32, IARC, Lyon, 1983.

Manual Técnico para Coleta de Amostras de Água. Florianópolis, 2009.

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely Maria Viegas. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança, descarte de produtos químicos.** 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

PATNAIK, Pradyot. **Guia geral: propriedades nocivas das substâncias químicas.** 2. ed. Belo Horizonte: Ergo Editora, 2011. pg 466 à 472.

PORTARIA N° 518, de 25 de março de 2004, D.O.U. - Diário Oficial da União, Poder Executivo, de 26 de março de 2004.

WATTS, R.J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified. **Fenton's reactions.** *Journal of Hazardous Materials B*, v.76, p.7389, 2000.