

Ministério da Saúde

**FIOCRUZ**

**Fundação Oswaldo Cruz**



ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA  
SERGIO AROUCA  
ENSP

Victor Oliva Figueiredo

**AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E  
XILENOS (BTEX) EM TRABALHADORES EXPOSTOS  
OCUPACIONALMENTE, NO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO**

Rio de Janeiro

2018

Victor Oliva Figueiredo

**AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E  
XILENOS (BTEX) EM TRABALHADORES EXPOSTOS  
OCUPACIONALMENTE, NO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, área de concentração “Toxicologia Ambiental”, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Dr. Sérgio Rabello Alves

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Eline Simões  
Gonçalves

Rio de Janeiro  
2018

Catálogo na fonte  
Fundação Oswaldo Cruz  
Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em Saúde  
Biblioteca de Saúde Pública

F475a Figueiredo, Victor Oliva.  
Avaliação da exposição ao benzeno, tolueno,  
etilbenzeno e xilenos (BTEX) em trabalhadores expostos  
ocupacionalmente, no município do Rio de Janeiro /  
Victor Oliva Figueiredo. -- 2018.  
83 f. : il. color. ; graf. ; mapas ; tab.

Orientador: Sérgio Rabello Alves.  
Coorientador: Eline Simões Gonçalves.  
Dissertação (mestrado) – Fundação Oswaldo Cruz,  
Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio  
de Janeiro, 2018.

**VICTOR OLIVA FIGUEIREDO**

**AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E  
XILENOS (BTEX) EM TRABALHADORES EXPOSTOS  
OCUPACIONALMENTE, NO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, área de concentração “Toxicologia Ambiental”, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 12 de Abril de 2018

Banca examinadora:

---

Dr. Sérgio Rabello Alves (Orientador)

---

Dr<sup>a</sup>. Eline Simões Gonçalves (Co-orientadora)

---

Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Ramos Moreira

---

Dr<sup>a</sup>. Bárbara Rodrigues Geraldino

## AGRADECIMENTOS

O processo de escrita é uma tarefa considerada solitária e individual, mas não nos esqueçamos que é um processo que envolve muita pesquisa em livros, artigos, revistas e observação e principalmente a ajuda dos orientadores, professores, amigos e familiares. É por esse motivo que venho aqui agradecer a todos que de alguma forma me ajudaram a construir e desenvolver essa tese.

Primeiramente agradeço a Deus, pela minha vida, pela minha saúde e pela minha trajetória.

A minha família, em principal meus pais, meu irmão, minhas tias, meu tio e minhas primas, que nesses dois anos de mestrado estiveram ao meu lado nos melhores e piores momentos, sendo a força que me fez ir tão longe e não me deixando desistir.

A minhas amigas Julia Valente, Suellen Ruvenal e Mariana Alves que sempre estiveram ao meu lado oferecendo suas amizades e ajuda nos momentos em que mais precisei. Agradeço a Gabriel Fernandes que me deu todo apoio e esteve ao meu lado sempre me oferecendo sua ajuda e companheirismo, que me aguentou de madrugada desesperado e principalmente, não me deixou desistir.

Aos meus companheiros de laboratório Leandro Carvalho, Isabele Costa e minha amiga de trajetória Angélica Cardoso que me ajudaram muito no desenvolvimento da tese. Um agradecimento especial ao Renato Marçullo que sem sua ajuda essa dissertação não existiria.

Ao meu orientador Sérgio Rabello Alves. A minha orientadora Eline Simões Gonçalves por toda sua sabedoria, dedicação e paciência e principalmente esteve ao meu lado em todos os processos e me ajudou constantemente na construção, sou muito grato por toda sua ajuda.

## RESUMO

As contaminações ambientais e a exposição ocupacional à gasolina e aos outros combustíveis, que preocupam as autoridades de Saúde e Ambiente, atingem um grande número de trabalhadores e residentes do entorno dos postos de revenda de combustíveis (PRC). A gasolina é uma mistura complexa de substâncias, dentre elas os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), sendo esses compostos emitidos para atmosfera. Este trabalho objetivou realizar avaliação ambiental em PRC localizados nos bairros de Paciência, Santa Cruz e Sepetiba, da região metropolitana do Rio de Janeiro, determinando as concentrações de BTEX no ar do ambiente de trabalho. Para isso foram realizadas a amostragens passiva e ativa tendo como base a metodologia NIOSH 1501 (2003). Foram adotadas três estratégias de amostragem: *i*- amostradores passivos foram dispostos junto à lapela do uniforme dos trabalhadores; *ii*- amostradores ativos foram posicionados próximos às bombas, a uma altura média da zona de respiração de cerca de 1,50 m do solo; *iii*- amostradores ativos também foram fixos na lapela dos trabalhadores. Os resultados encontrados na amostragem passiva foram inferiores aos limites de quantificação. As amostragens ativas, nos trabalhadores de PRCs, as faixas de concentração encontradas foram: Benzeno (6,09–513,10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Tolueno (14,20–316,32  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Etilbenzeno (38,45–71,31  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e Xilenos (12,57–4738,45  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e na amostragem ativa realizadas nas bombas as faixas de concentração foram: Benzeno (7,49–311,06  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Tolueno (7,48–80,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Etilbenzeno (6,83–19,70  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e Xilenos (5,47 – 18,49  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e nos trabalhadores das guaritas: Benzeno (<LQ), Tolueno (288,53  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Etilbenzeno (31,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e Xilenos (4,74–23,11  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e na amostragem ativa realizadas nas bombas as faixas de concentração foram: Benzeno (<LQ), Tolueno (12,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Etilbenzeno (17,98  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e Xilenos (<LQ – 12,52  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Contudo a exposição ao BTEX identificada nos PRCs avaliados, mesmo sendo a baixas concentrações, resulta em um risco de câncer (CR) para benzeno acima dos limites estabelecidos por agências como a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC/WHO) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA/USA). A comparação entre os níveis de benzeno e de seu biomarcador, o ácido *trans, trans*-mucônico (AttM), não apresentou correlação significativa.

**Palavras-chaves:** Saúde do Trabalhador; BTEX; Toxicologia; Avaliação Ambiental; Postos de Revenda de Combustíveis

## ABSTRACT

Environmental pollution and occupational exposure to gasoline and other fuels, which are of concern to Health and Environment authorities, reach a large number of workers and residents around fuel retailers (PRC). Gasoline is a complex mixture of substances, including aliphatic and aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), which are emitted into the atmosphere. This work aimed to perform environmental monitoring in PRC located in the neighborhoods of Paciência, Santa Cruz and Sepetiba, in the metropolitan region of Rio de Janeiro, determining the concentrations of BTEX in the air of the work environment. Passive and active samplings were performed based on the NIOSH 1501 (2003) methodology. Three sampling strategies were adopted: i- passive samplers were placed next to the worker's lapel; active samplers were positioned near the pumps at an average height of the breathing zone of about 1.50 m from the ground; active samplers were also fixed on the worker lapels. The results found in the passive sampling were lower than the limits of quantification. In the active samplings, the results found were above the limit of quantification, being in the active performed in the workers, the concentration between found were: Benzene (6.09-513.10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Toluene (14.20-316.32  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Ethylbenzene (38.45-71.31  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and Xylenes (7,49-311,06  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Toluene (7.48-80.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and the active sampling), Ethylbenzene (6.83 - 19.70  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and Xylenes (5.47 - 18.49  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), and in the active sampling performed on ordinances workers were: Benzene (<LQ), Toluene (288,53  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Ethylbenzene (31,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and Xylenes (4,74-23,11  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), Toluene (12,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and the active sampling, Ethylbenzene (17,98  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and Xylenes (<LQ - 12,52  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Exposure to BTEX identified in the PRCs evaluated, even at low concentrations, results in a cancer risk (CR) for benzene above the limits established by agencies such as the International Agency for Research on Cancer (IARC / WHO) and the Protection Agency Environmental Protection Agency (USEPA / USA). However, the comparison between the levels of benzene and its trans, trans-muconic acid (AttM) acid biomarker showed no significant correlation.

**Keywords:** Worker's Health; BTEX; Toxicology; Environmental Monitoring

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Tipos de contaminações que ocorre em postos de combustíveis.....	16
<b>Figura 2</b> - Estrutura química do BTEX.....	18
<b>Figura 3</b> - Esquema do metabolismo hepático do Benzeno.....	21
<b>Figura 4</b> - Esquema do metabolismo do Tolueno.....	25
<b>Figura 5</b> - Metabolismo do etilbenzeno.....	29
<b>Figura 6</b> - Metabolismo do xileno.....	32
<b>Figura 7</b> - Município do Rio de Janeiro dividido por Áreas de Planejamento.....	38
<b>Figura 8</b> - Coleta de BTEX utilizando a amostragem ativa nos frentistas (SANTOS, 2014).....	41
<b>Figura 9</b> - Bomba amostradora Anasorb CSC SKC PCXR4, utilizada na amostragem do BTEX.....	41
<b>Figura 10</b> - Tubos amostradores Anasorb-CSC (100 mg / 50 mg) utilizados na amostragem de BTEX.....	42
<b>Figura 11</b> - Tubos amostradores Anasorb-CSC (100 mg / 50 mg) utilizados na amostragem de BTEX.....	42
<b>Figura 12</b> - Cromatograma do branco da matriz.....	49
<b>Figura 13</b> - Cromatograma de uma solução-padrão de 5 mg L <sup>-1</sup> preparada na matriz da amostra.....	50
<b>Figura 14</b> - Cromatograma de uma amostra real.....	50
<b>Figura 15</b> - Curva de calibração, equação da reta e R <sup>2</sup> utilizados para a avaliação da linearidade do método para Benzeno.....	51
<b>Figura 16</b> - Curva de calibração, equação da reta e R <sup>2</sup> utilizados para a avaliação da linearidade do método para Tolueno.....	51
<b>Figura 17</b> - Curva de calibração, equação da reta e R <sup>2</sup> utilizados para a avaliação da linearidade do método para Etilbenzeno.....	52
<b>Figura 18</b> - Curva de calibração, equação da reta e R <sup>2</sup> utilizados para a avaliação da linearidade do método para p-Xileno.....	52
<b>Figura 19</b> - Curva de calibração, equação da reta e R <sup>2</sup> utilizados para a avaliação da linearidade do método para m-Xileno.....	53
<b>Figura 20</b> - Curva de calibração, equação da reta e R <sup>2</sup> utilizados para a avaliação da linearidade do método para o-Xileno.....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Valores de referência da qualidade do ar em ambientes ocupacionais em mg/m <sup>3</sup> para uma jornada de trabalho de 40-48 horas/semanais.....	34
<b>Tabela 2</b> - Características dos postos de revenda de combustíveis.....	39
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros utilizados na detecção por GC-FID.....	43
<b>Tabela 4</b> - Condições da rampa cromatográfica.....	44
<b>Tabela 5</b> - Tempos de retenção dos compostos do BTEX.....	44
<b>Tabela 6</b> - Padrões e preparo da Curva Analítica.....	45
<b>Tabela 7</b> - Padrões de exposição de USEPA (2005).....	46
<b>Tabela 8</b> - Limites de detecção e quantificação do método de determinação de BTEX no ar.....	54
<b>Tabela 9</b> - Valores médios das concentrações de BTEX (µg m <sup>-3</sup> ) por amostragem passiva nos postos de revenda de combustíveis estudados e na área controle.....	55
<b>Tabela 10</b> - Concentrações médias de BTEX (µg m <sup>-3</sup> ) em ar ambientes de postos de revenda de combustíveis pelo método de amostragem ativa fixa nos em trabalhadores.....	57
<b>Tabela 11</b> - Concentrações médias de BTEX (µg m <sup>-3</sup> ) em ar ambientes de postos de revenda de combustíveis, pelo método de amostragem ativa, próximas as bombas.....	58
<b>Tabela 12</b> - Faixas de concentrações médias de BTEX (µg m <sup>-3</sup> ) proveniente da amostragem ativa pessoal, comparadas com outros estudos.....	60
<b>Tabela 13</b> - Concentrações médias (µg m <sup>-3</sup> ) de BTEX encontradas em outros estudos nacionais.....	62
<b>Tabela 14</b> - Concentrações médias de BTEX encontradas em outros estudos internacionais (µg m <sup>-3</sup> ).....	63
<b>Tabela 15</b> - Razão das concentrações médias de benzeno e tolueno de postos de revenda de combustíveis do método de amostragem ativa, fixa nos em trabalhadores..	65
<b>Tabela 16</b> - Razão das concentrações médias de benzeno e tolueno de postos de revenda de combustíveis do método de amostragem ativa, próximas as bombas.....	65
<b>Tabela 17</b> - Avaliação de risco devido a exposição ao benzeno dos trabalhadores utilizando os dados obtidos com a amostragem ativa fixa nos trabalhadores dos PRCs.....	68

**Tabela 18** - Avaliação de risco devido à exposição ao benzeno dos trabalhadores com amostragem ativa próxima a bomba em PRCs.....68

**Tabela 19** - Coeficiente de correlação de Spearman entre os níveis de benzeno no ar (amostragem ativa fixa nos trabalhadores) e os níveis do biomarcador de exposição ao benzeno, ácido *trans,trans*-mucoônico (AttM).....71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>** - Etil

**-CH<sub>3</sub>** - Metil

**%** - Porcetagem

**ACGHI** - American Conference Governmental Industrial Hygienists

**AEPS** - Anuário Estatístico da Previdência Social

**ANP** - Agência Nacional de Petróleo

**AP** - Áreas Planejadas

**AttM** - Ácido *trans, trans*-mucônico

**BTEX** - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

**CESTEH** - Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana

**cm<sup>2</sup>** - Centímetro Quadrado

**CR** - Risco de Câncer

**DNA** – Ácido Desoxirribonucleico

**DP** - Desvio Padrão

**ENSP** - Escola Nacional de Saúde Pública

**HQ** - Quociente de Risco

**Kg** - Quilograma

**L** - Litro

**LADD** - Dose Diária Média

**LD** - Limite de Detecção

**LQ** - Limite de Quantificação

**LT-MPT** - Limite de Tolerância Média Ponderada pelo Tempo

**mg** - Miligrama

**mmHg** - Milímetro de Mercúrio

**NIOSH** - National Institute for Occupational Safty and Health

**°C** - Grau Celsius

**OMS** - Organização Mundial da Saúde

**PEL** - Nível de exposição permitida

**PRC** - Posto de Revenda de Combustíveis

**ppm** - Parte por milhão

**REL** - Nível de exposição recomendada

**SF** - Slope Factor

**SINPOSPETRO-RJ** – Sindicato dos Empregados em Postos de Serviços de Combustíveis e Derivados do Petróleo do Estado do Rio de Janeiro

**TLV-TWA** - Limite de Exposição Média Ponderada pelo Tempo

**$\mu\text{g m}^{-3}$**  - Micrograma por metro cúbico

**$\mu\text{L}$**  – Microlitro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>REFERÊNCIA TEÓRICO</b> .....	14
2.1	Poluição do ar.....	14
2.2	Postos de Revenda de Combustíveis.....	15
2.3	Contaminação gerada pelos Postos de Revenda de Combustíveis.....	15
2.4	Gasolina.....	16
2.5	Hydrocarbonetos Monoaromáticos (BTEX).....	17
2.6	Benzeno.....	17
<b>2.6.1</b>	<b>Toxicologia do Benzeno</b> .....	19
<b>2.6.2</b>	<b>Toxicocinética do Benzeno</b> .....	19
2.6.2.1	<i>Absorção do Benzeno</i> .....	19
2.6.2.2	<i>Distribuição do Benzeno</i> .....	19
2.6.2.3	<i>Metabolismo do Benzeno</i> .....	20
2.6.2.4	<i>Eliminação do Benzeno</i> .....	21
<b>2.6.3</b>	<b>Toxicodinâmica do Benzeno</b> .....	22
2.7	Tolueno.....	22
<b>2.7.1</b>	<b>Toxicologia do Tolueno</b> .....	23
<b>2.7.2</b>	<b>Toxicocinética do Tolueno</b> .....	23
2.7.2.1	<i>Absorção do Tolueno</i> .....	23
2.7.2.2	<i>Distribuição do Tolueno</i> .....	23
2.7.2.3	<i>Metabolismo do Tolueno</i> .....	24
2.7.2.4	<i>Eliminação do Tolueno</i> .....	25
<b>2.7.3</b>	<b>Toxicodinâmica do Tolueno</b> .....	25
<b>2.7.4</b>	<b>Interação Tolueno e Benzeno</b> .....	25
2.8	Etilbenzeno.....	26
<b>2.8.1</b>	<b>Toxicologia do Etilbenzeno</b> .....	26
<b>2.8.2</b>	<b>Toxicocinética do Etilbenzeno</b> .....	27
2.8.2.1	<i>Absorção do Etilbenzeno</i> .....	27
2.8.2.2	<i>Distribuição do Etilbenzeno</i> .....	27
2.8.2.3	<i>Metabolismo do Etilbenzeno</i> .....	27
2.8.2.4	<i>Eliminação do Etilbenzeno</i> .....	28
<b>2.8.3</b>	<b>Toxicodinâmica do Etilbenzeno</b> .....	29

2.9	Xileno.....	29
<b>2.9.1</b>	<b>Toxicologia do Xileno.....</b>	<b>29</b>
<b>2.9.2</b>	<b>Toxicocinética do Xileno.....</b>	<b>30</b>
2.9.2.1	<i>Absorção do Xileno.....</i>	30
2.9.2.2	<i>Distribuição do Xileno.....</i>	30
2.9.2.3	<i>Metabolismo do Xileno.....</i>	30
2.9.2.4	<i>Eliminação do Xileno.....</i>	31
<b>2.9.3</b>	<b>Toxicodinâmica do Xileno.....</b>	<b>32</b>
2.10	Legislação brasileira e Internacional.....	32
2.11	Avaliação Ambiental.....	33
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>36</b>
4.1	Áreas e populações de estudo.....	36
<b>4.1.1</b>	<b>Postos de Revenda de Combustíveis.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Portarias da Fiocruz: Grupo não exposto ocupacionalmente.....</b>	<b>39</b>
4.2	Estratégias de Amostragem.....	39
<b>4.2.1</b>	<b>Amostragem Ativa.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Amostragem Passiva.....</b>	<b>41</b>
4.3	Extração.....	41
4.4	Método Cromatográfico.....	42
4.5	Quantificação BTEX.....	43
4.6	Limite de Detecção (LD).....	44
4.7	Limite de Quantificação.....	44
4.8	Cálculos de risco.....	44
<b>4.8.1</b>	<b>Cálculo da Dose Diária Média (LADD).....</b>	<b>44</b>
<b>4.8.2</b>	<b>Cálculo do Quociente de Perigo (HQ).....</b>	<b>45</b>
<b>4.8.3</b>	<b>Risco de Câncer (CR).....</b>	<b>45</b>
4.9	Razão de Emissão.....	46
4.10	Ácido <i>trans, trans</i> -mucônico (AttM).....	46
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
5.1	Desempenho do método analítico para determinação de BTEX no ar.....	47
5.2	Níveis de concentração de BTEX.....	52
<b>5.2.1</b>	<b>Amostragem Passivo.....</b>	<b>52</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Amostragem Ativa.....</b>	<b>54</b>

5.3	Razão de Emissões.....	62
5.4	Risco à Saúde.....	64
5.5	Ácido <i>trans, trans</i> -mucônico (AttM).....	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As contaminações ambientais e as exposições ocupacionais, que preocupam as autoridades de Saúde e Ambiente, relacionadas à gasolina e aos outros combustíveis, atingem um grande número de trabalhadores e residentes do entorno dos postos de revenda de combustíveis. A gasolina é composta por uma mistura complexa de substâncias, dentre elas os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), que são compostos lipossolúveis, e tóxicos e agem como depressores do sistema nervoso central (COSTA-AMARAL et al., 2017; TIBURTIUS, 2004; WHO, 2000).

Os compostos orgânicos voláteis podem ser emitidos para a atmosfera através de fontes antropogênicas e biogênicas. O BTEX são compostos altamente voláteis e são similares entre si no que tange às suas características físicas e químicas, como a solubilidade e a volatilidade, e também quanto às suas vias de dispersão no meio ambiente (ESMAELNEJAD et al., 2017; MEHRJERDI et al., 2014).

O benzeno pode ter efeito sobre os sistemas hematopoiético, central e reprodutor. O tolueno também tem efeito sobre o sistema hematopoiético e reprodutor. Etilbenzeno e xilenos causam a efeitos no sistema respiratório e neurológicos (TUNSARINGKARN et al., 2012).

O benzeno merece destaque, pois além de ser caracterizado como contaminante universal e ser prejudicial à saúde humana (BARALE, 1995) é uma substância reconhecida mundialmente como carcinogênica (WHO, 1993; ACGIH, 2005). Dentre seus efeitos à saúde humana, destacam-se a síndrome mielodisplástica e, principalmente, a leucemia mielóide aguda (WHO, 2000).

Postos de revenda de combustíveis (PRC) possuem um grande potencial contaminante, causado pelos tanques de armazenamento (cujo vazamento pode gerar um passivo ambiental) e também pela manipulação diária e ininterrupta dos combustíveis aos quais estão expostos trabalhadores e também a população de entorno (MORIYAMA et al., 2017).

A exposição ocupacional de trabalhadores em relação ao BTEX pode ocorrer desde a manipulação direta do combustível, bem como através dos processos de síntese de derivados do petróleo e das atividades que possam liberar gases e vapores. Devido a isso, diversas estratégias têm sido implantadas para diminuir a exposição e garantir o melhor impacto à saúde desses trabalhadores (GIARDINI, 2017).

Uma dessas estratégias é medir a exposição ao BTEX através da avaliação ambiental, e de risco à saúde do indivíduo, monitorando a concentração de solventes na zona respiratória e comparando com os limites de exposição ocupacional (COSTA-AMARAL et al., 2017).

O presente estudo tem como objetivo realizar uma avaliação ambiental em postos de revenda de combustível localizados nos bairros de Paciência, Santa Cruz e Sepetiba, da região metropolitana do Rio de Janeiro, determinando as concentrações de BTEX no ar do ambiente de trabalho.

Este trabalho esteve integrado a um projeto maior, que é o Projeto INOVA ENSP “Avaliação da exposição ocupacional ao Benzeno em postos de combustíveis no Município de Rio de Janeiro: uma abordagem integrada para as ações em vigilância em saúde”, que teve como objetivo avaliar a exposição ocupacional ao benzeno em postos de combustíveis no Município do Rio de Janeiro, através de uma abordagem multidisciplinar integrada para ações de vigilância em saúde do trabalhador e ambiental, como ferramenta estratégica para atuação do SUS no território.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

A grande utilização de combustíveis fósseis tem afetado a Saúde Humana e Ambiental, dado que os derivados do petróleo, como a gasolina, possuem grande potencial de contaminação e toxicidade (ATSDR, 2007; ANDRADE et al., 2010).

As maiores contaminações estão relacionadas aos hidrocarbonetos monoaromáticos, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e as três formas do xileno (*orto*, *meta* e *para*), conhecidos como BTEX (CAGLIARI et al., 2010).

Os efeitos causados a saúde devido a exposição ao BTEX dependem da dose e da duração da exposição, podendo ter efeitos agudos ou crônicos. A exposição ao BTEX, principalmente ao benzeno, pode acarretar em distúrbios neurológicos, endócrinos, imunológicos e hematológicos, além de levar a problemas reprodutivos e defeitos congênitos (CRUZ et al., 2017).

Mesmo com a redução da fração de BTEX na gasolina (diluição do combustível em 24% de álcool) e o aumento do incentivo a utilização de outros combustíveis, a exposição ambiental e ocupacional continua sendo um risco à saúde (OLIVEIRA et al., 2007).

### **2.1 Poluição do ar**

A poluição do ar vem sendo pesquisada extensivamente, pois é um aspecto importante na busca da conservação do meio ambiente e da saúde humana. Quando se fala de poluição do ar não se deve limitar somente a ambientes externos e internos, também pode ocorrer em ambientes ocupacionais (DAPPER et al., 2016).

A poluição ocupacional do ar trata-se da piora das condições do ar no ambiente de trabalho, onde leva a deterioração da saúde dos trabalhadores (ESMAELNEJAD et al., 2017).

A presença de contaminantes no ar do ambiente de trabalho é uma preocupação devido a exposição contínua e o tamanho da população que se encontra em risco. É evidenciado que pessoas que trabalham em locais que apresentam o ar do ambiente ocupacional insalubre podem vir a apresentar sintomas de doenças respiratórias, diminuição da função pulmonar e maior tendência à asma (DAPPER et al., 2016).

A avaliação da exposição dos trabalhadores a contaminantes presentes no ar do trabalho é realizada por meio de medidas periódicas das concentrações dos

contaminantes presentes nas amostras retiradas do ambiente, e essa avaliação se fundamenta na determinação do contaminante no ar, utilizando como critério de aceitabilidade os valores máximos admissíveis preconizados por instituições de saúde e ambiente (ACGIH, 2003; NIOSH, 1992).

## **2.2 Postos de Revenda de Combustível (PRCs)**

Tem-se aumentado a importância com a preocupação da qualidade do ar em locais que apresentam atividades de revenda e abastecimento de combustíveis, já que estabelecimentos que detêm tais atividades tem alto risco de contaminações para os trabalhadores e para a população ao redor (BARROS et al., 2008).

Os postos de revenda de combustíveis apresentam uma gama de atividades que vão além do abastecimento, como também a troca de óleo, lavagem de carros, calibração de pneus, alguns apresentam venda de alimentos, dentre outras. Estas atividades, juntamente com a elevada taxa de evaporação dos combustíveis comercializados e da emissão da queima dos veículos, são as principais fontes causadoras da baixa qualidade do ar nos postos de revenda de combustíveis (BUCZYNSKA et al., 2009).

De acordo com as estatísticas oficiais da Agência Nacional de Petróleo (ANP), no Brasil, no final de 2001, existiam 32.697 postos de revenda de combustíveis além de 322 bases distribuidoras de combustíveis (GIARDINI et al., 2017; ANP, 2003).

Desta forma, esse quantitativo de postos de revenda de combustíveis indica um risco real para o meio ambiente, para os empregados dos postos, assim como para a população de entorno, pois há mais chances de acontecer acidentes como: derramamento de combustíveis durante o abastecimento dos tanques, vazamento de combustíveis dos tanques subterrâneos, falhas na operação das bombas de combustíveis que podem levar a contaminação ambiental (CAMPOS et al., 2017; TIBURTIUS et al., 2004).

## **2.3 Contaminação gerada pelos Postos de Revenda de Combustíveis**

Em 2012, houve no Brasil um total de 19.510 acidentes relacionados com a ocupação frentista, de acordo com o Anuário Estatístico da Previdência Social (AEPS, 2012). Estes trabalhadores estão expostos diretamente a gasolina, que como já

mencionado, tem em sua composição contaminantes, dentre eles o BTEX (HELENO et al., 2010; APES, 2012).

A presença desses contaminantes no meio ambiente pode dar-se através do derramamento de petróleo nas superfícies de solo e água, rupturas de oleodutos, além da contaminação gerada pelos postos de combustíveis, como apresentada na Figura 1. Nestes locais pode ocorrer a contaminação do ar através dos respiros que estão ligados aos tanques subterrâneos, liberando o vapor dos combustíveis, através do vazamento das bombas ou dos tanques de combustíveis subterrâneos, ocasionando a migração desse combustível para o solo e lençóis freáticos que abastecem as cidades (TIBURTIUS et al., 2004).

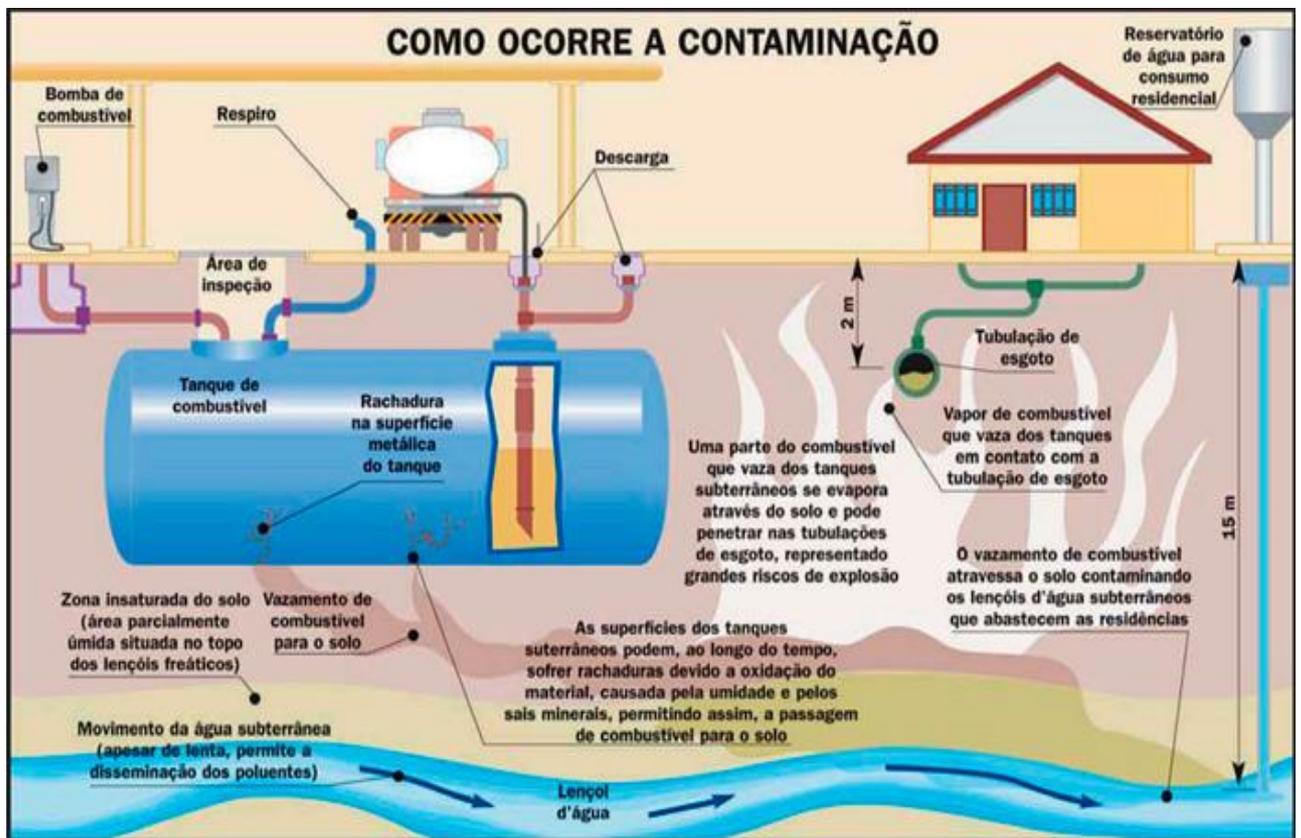


Figura 1: Tipos de contaminações que ocorre em postos de combustíveis. Fonte:

CESTEB, 2012.

## 2.4 Gasolina

A gasolina é um dos principais produtos derivados do petróleo e um dos combustíveis de maior consumo no mundo (ANP, 2003). A gasolina é composta por hidrocarbonetos alifáticos que incluem em seus constituintes o butano, o penteno e o octano, e também é composta por hidrocarbonetos aromáticos que incluem em sua composição o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (SILVA et al., 2009).

Além da presença dos hidrocarbonetos, a gasolina apresenta em sua composição compostos de enxofre, de nitrogênio e compostos metálicos, todos em baixas concentrações e também são acrescentados aditivos e misturas de solventes que ajudam a aumentar o desempenho da gasolina (HARPER et al., 1995).

## 2.5 Hidrocarbonetos Monoaromáticos (BTEX)

O BTEX são originados da fração monoaromática do petróleo e são comumente encontrados na gasolina. Possuem uma grande produção, pois estão presentes como matérias-primas nas indústrias de solventes, pesticidas e plásticos. São também causadores de grande poluição ambiental (SHIM & YANG, 1999).

O benzeno é considerado o composto primário de seus derivados tolueno, etilbenzeno e xilenos, que apresentam o hidrogênio do anel do benzeno substituído por grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ) ou etil ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), como mostra na Figura 2. São compostos que apresentam uma baixa polaridade, logo são insolúveis em água e solúveis em solventes apolares. Dependendo das condições do ambiente apresentam a forma líquida, mas são compostos voláteis cujas pressões de vapor a temperatura ambiente são maiores que 0,01 psi (70 Pa, 0,5 mmHg) e apresentam pontos de ebulição menores que 260 °C (BAIRD, 1995).

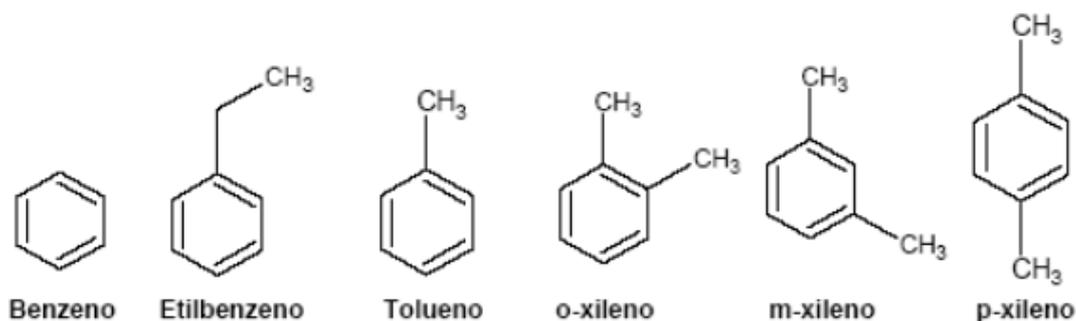


Figura 2: Estrutura química do BTEX. Fonte: MERCK, 2011

## 2.6 Benzeno

O benzeno foi a primeira substância a ser descoberta e isolada do carvão por volta de 1800. Ele pode estar presente de forma natural no ambiente através das erupções vulcânicas, queimadas naturais e pela sua volatilização pelas plantas. O benzeno é extraído do petróleo, apresentando grande uso industrial, como por exemplo, na produção de borrachas, lubrificantes, detergentes, pesticidas e drogas, bem como, na fumaça do cigarro (ATSDR, 2007).

Os níveis de benzeno no ar podem ser elevados devido às emissões da queima de carvão e óleo, ao armazenamento de benzeno, ao escape de veículos motorizados e à evaporação proveniente de postos de combustíveis (CARRIERI et al., 2006). A fumaça gerada pelo tabaco é considerada uma importante fonte de benzeno no ar, principalmente em locais fechados (BARATA-SILVA et al., 2014). A contaminação por benzeno em solo e água pode se dar através da disposição inadequada de resíduos industriais, eliminação de produtos que contenham o composto e do vazamento de gasolina de tanques subterrâneos de armazenamento (ATSDR, 2001; MENDES et al., 2017).

A diminuição obrigatória da concentração de chumbo na gasolina a partir da Resolução Conama N° 18, de 6 de maio de 1986, levou ao aumento na quantidade de hidrocarbonetos aromáticos na gasolina, para que esta mantivesse suas propriedades, pois o chumbo fazia com que a octanagem da gasolina fosse elevada (ATSDR, 2001).

Os níveis de benzeno medidos no ambiente exterior têm uma média global de 6  $\mu\text{g m}^{-3}$  e os níveis dentro de residências ou escritórios são mais altos do que os níveis externos e ainda mais elevados em casas com garagens anexas e ocupadas por fumantes.

Os fumantes, ativos ou passivos, apresentam uma grande exposição ao benzeno, apresentando de 10 a 20 vezes mais benzeno no ar exalado do que os não fumantes (GORDON et al., 2002; AMARAL et al., 2017).

O vazamento de tanques de combustíveis e a eliminação incorreta de resíduos leva à contaminação por benzeno dos corpos aquáticos da superfície e subterrâneos. Os efluentes provenientes das indústrias também são grandes fontes de contaminação das águas. Essa água contaminada pode ser ingerida, bem como o benzeno na água pode ser absorvido pela pele ou ser inalado quando volatilizado. O benzeno pode também ser encontrado em águas engarrafadas, bebidas alcoólicas e alimentos (TIBURTIUS et al., 2004; SANTOS et al., 2013).

### **2.6.1 Toxicologia do Benzeno**

Os efeitos toxicológicos do benzeno sobre a saúde humana se dão principalmente pela inalação, em exposições a curto prazo, podendo variar de tontura até a morte; em sua exposição crônica pode resultar em hematotoxicidade e câncer (GONÇALVES et al., 2017; TUNG et al., 2012).

Em relação a toxicidade do benzeno, algumas questões, como os mecanismos de ação toxicológica e algumas partes de sua via (desenvolvimento das alterações hematológicas e câncer), apresentam partes que ainda não foram completamente esclarecidas. Mas diante das evidências que comprovam os efeitos do benzeno sobre a saúde humana, torna-se necessárias estratégias que reduzam os níveis de exposição ao benzeno (MENDES et al., 2017).

### **2.6.2 Toxicocinética do benzeno**

#### **2.6.2.1 Absorção do benzeno**

O benzeno é comumente encontrado no ar, logo sua via principal de contaminação é a inalatória, onde é absorvido entre 70% e 80% de toda a quantidade inalada nos primeiros minutos. O pico de absorção do benzeno se dá na primeira hora de exposição, onde tem-se o aumento da concentração de benzeno no sangue. Curtos períodos de exposição (de 5 a 10 minutos) a níveis altos de benzeno no ar (de 10.000 a

20.000 ppm) podem levar a morte; níveis mais baixos podem provocar sintomas como, sonolência, tonturas, aumento da frequência cardíaca, tremores, confusão e inconsciência. Depois de ocorrer a absorção, o benzeno chega ao sangue por difusão passiva a partir do órgão de entrada, relacionado com a via de exposição (inalação, ingestão e contato) (MODJTAHEDI e MAIBACH, 2008; ARNOLD et al., 2013; SANTOSA et al., 2017).

#### **2.6.2.2 Distribuição do benzeno**

Após ser absorvido o benzeno distribui-se por todo o corpo, para vários tecidos, liga-se prontamente às proteínas plasmáticas e se acumula nos tecidos gordurosos (TRAVIS e BOWERS, 1989). Em estudos com animais e seres humanos o benzeno pode ser detectado no sangue, cérebro, nos rins, no tecido adiposo e outros tecidos (ARNOLD et al., 2013; MENDES et al., 2017).

#### **2.6.2.3 Metabolismo do benzeno**

O metabolismo do benzeno vem sendo estudado extensivamente em humanos e animais de laboratório (ARNOLD et al., 2013). Apesar de se conhecer a toxicidade do benzeno, ainda não foram identificados quais metabólitos específicos causam os seus efeitos tóxicos. O esquema da via metabólica do benzeno e seus metabólitos é apresentado na Figura 3.

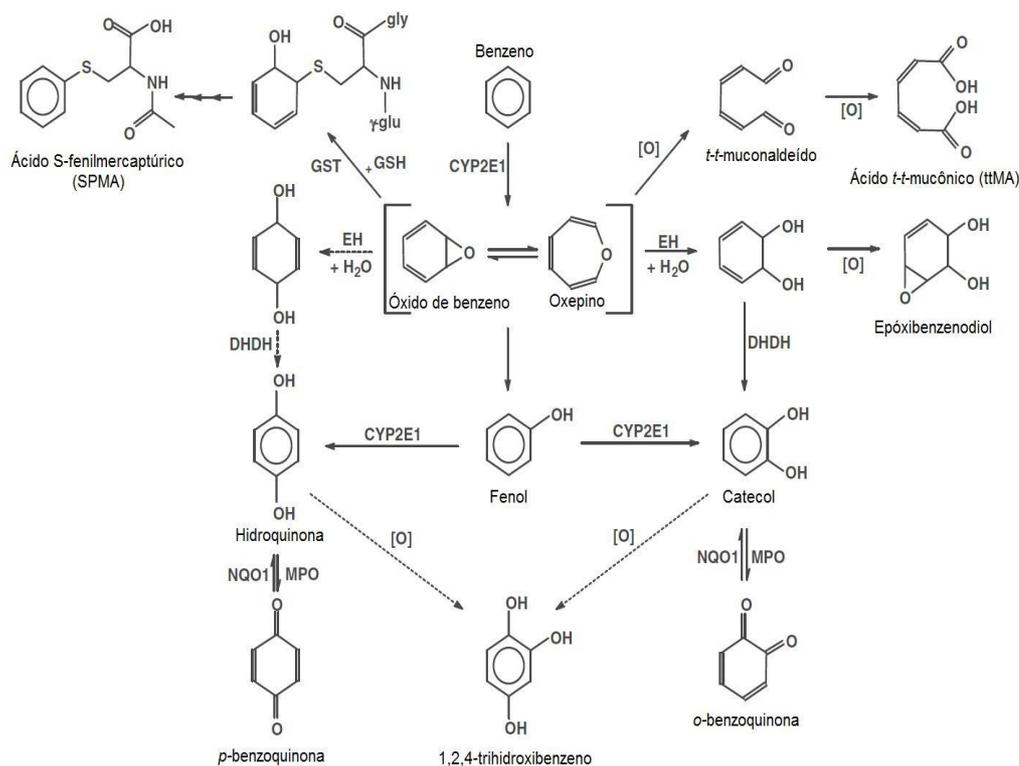


Figura 3: Esquema do metabolismo hepático do Benzeno.

Fonte: Adaptado de ARNOLD et al. (2013).

A maior parte do metabolismo do benzeno ocorre no fígado e no caso da inalação também pode ocorrer nos pulmões, apesar deste órgão não apresentar grandes níveis da enzima CYP2E1, principal responsável pelo seu metabolismo. A toxicidade se manifesta na medula óssea pelos seus metabólitos, mas o processo como ocorre essa migração ainda é desconhecido (ATSDR, 2001; SANTOSA et al., 2017).

A primeira etapa do metabolismo do benzeno é a oxidação, transformando-o em óxido de benzeno que forma uma mistura equilibrada com o oxepino. Essa etapa é catalisada pela isoforma CYP2E1 do complexo citocromo P-450 (CYP) (isoforma CYP2E1 presente em todos os tecidos, mas em maior quantidade no fígado). O óxido de benzeno, que está em equilíbrio com oxepino, pode sofrer 4 tipos de reações: (1) rearranjo não enzimático formando o fenol; (2) hidrólise formando dihidrodiool; (3) abertura do anel formando o ácido *trans, trans*-mucônico ou (4) reagir com a glutatona, formando o ácido *S*-fenilmercaptúrico (GONÇALVES et al., 2017).

O fenol, que é o metabólito formado pelo rearranjo não enzimático do oxepino, pode sofrer novamente reações de oxidação, pelo intermédio da enzima citocromo P450 CYP 2E1, formando os metabólitos hidroquinona e catecol. A hidroquinona e o catecol,

por sua vez, podem ser oxidadas através da enzima mieloperoxidase a seus metabólitos p-benzoquinona e o-benzoquinona respectivamente. Entretanto, a oxidação da (*o*, *p*)-benzoquinona pode ser revertida através de uma reação de redução catalisada pela enzima NADPH quinona oxidoreductase (NQO1) (BOOGAARD, 1995).

#### **2.6.2.4 Eliminação do benzeno**

O benzeno absorvido por inalação, mas não metabolizado, é primeiramente expirado na respiração, em quantidades muito menores que o excretado pela urina (NOMIYAMA e NOMIYAMA, 1974<sup>a</sup>, 1974<sup>b</sup>). Nomiyama & Nomiyama (1974<sup>a,b</sup>) reportaram que em trabalhadores expostos a vapores de benzeno (cerca de 50 a 60 ppm durante 4h), aproximadamente 17% da fração inalada era eliminada sem absorção.

Vários metabólitos do benzeno são excretados na urina e incluem o fenol conjugado, hidroquinona, catecol e tri-hidroxibenzeno. A medida que a concentração de benzeno no ar ou dose oral administrada aumenta, as vias metabólicas tornam-se saturadas, e maiores são os níveis de benzeno expirado. Em estudos com ratos onde foram administrados por via oral 10 ou 200 mg kg<sup>-1</sup> de benzeno, foi observado que a excreção urinária foi a via predominante de eliminação nas doses baixas. Os principais metabólitos excretados foram o glucuronido de hidroquinona (40%), sulfato de fenilo (28%) e ácido *trans,trans* mucônico (AttM) (15%) (ARNOLD et al., 2013).

#### **2.6.3 Toxicodinâmica do Benzeno**

A toxicidade do benzeno pode ser expressa através de uma série de processos ocasionados pelos metabólitos do mesmo. Para se ter a manifestação dos efeitos tóxicos do benzeno sobre o sistema hematopoiético é necessário que ocorra a metabolização parcial do mesmo. Logo seus metabólitos ativos chegam a medula óssea e tecidos-avlos, metabolizados pelas peroxidases da medula, ocasionando um dano ao tecido. Outro dano que o benzeno pode causar é ao DNA e podem ser de dois tipos: pela ligação covalente com o DNA, e o outro são os metabólitos reativos que formam adutos de DNA, induzindo ao processo de estresse oxidativo (MILLER, 1978; TUNG et al., 2012). Os danos causados ao DNA podem levar a depressão da medula óssea, levando ao desfecho em leucemia mielóide aguda (COSTA-AMARAL et al., 2017).

Os efeitos mutagênicos associados ao benzeno resultam em aberrações cromossômicas, formação de micronúcleos, troca de cromátides irmãs e malformação dos acrossomos dos espermatozoides (VALENTE et al., 2017). Também pode ser indicada a associação entre a exposição ao benzeno e alta prevalência de cânceres, danos cromossômicos e leucemia (MOURA-CORRÊA et al., 2014).

## **2.7 Tolueno**

Tolueno é um solvente que apresenta um odor distinto. Sua formação ocorre naturalmente do petróleo bruto e na árvore de tolu, podendo ser encontrado nas tintas, lacas, diluentes, agentes de limpeza e em muitos outros produtos, além de ser utilizado na produção de outros produtos químicos. Na composição da gasolina pode conter de 5 a 7% de tolueno (g/g), sendo esta uma das maiores fontes de emissão atmosférica e de exposição humana. Uma das principais vias de exposição ao tolueno é a inalatória, embora se tenha uma frequente exposição dérmica (FOSTER et al., 1994).

É um solvente que apresenta uma fácil absorção pelo trato respiratório, pela pele e pelo trato gastrointestinal. Depois que ocorre sua absorção ele é rapidamente distribuído, chegando principalmente no tecido adiposo, medula óssea, cérebro, fígado e sangue (EPA, 2005).

A exposição por tolueno a uma dose crescente pode ocasionar náusea, anorexia, confusão, perda do autocontrole, perdas momentâneas de memória, fadiga muscular e insônia. Pode apresentar efeitos neurotóxicos levando a alucinações e ao coma, e em situação de exposição crônica pode ocasionar encefalopatia persistente. Foi observado que trabalhadoras expostas a concentrações relativamente altas de tolueno demonstraram correlações diretas com disfunções hemorrágicas uterinas (EPA, 2005).

### **2.7.1 Toxicologia do Tolueno**

Muitos dos mecanismos por onde o tolueno mostra sua toxicidade ainda apresentam uma limitação em sua compressão. Um dos principais mecanismos pelo qual a exposição prolongada do tolueno resulta são os efeitos neurológicos irreversíveis e as disfunções do trato piramidal, podendo afetar a atividade elétrica do cérebro e de neurotransmissores e ocasionar depressão do sistema nervoso central (ATSDR, 2017; FOSTER et al., 1994).

## **2.7.2 Toxicocinética do tolueno**

### **2.7.2.1 Absorção do tolueno**

Através de estudos pode-se constatar a absorção do tolueno através da inalação humana. Em humanos expostos a 80 ppm de tolueno, observa-se uma absorção rápida, apresentando tolueno no sangue dentro de 10-15 minutos de exposição e uma alta relação entre as concentrações de tolueno alveolar e arterial (EPA, 2005). No estudo realizado por Lof et al (1993), 50% de tolueno marcado com deutério foi absorvido pelos pulmões de voluntários expostos a 53 ppm, durante duas horas.

Pela via oral, quase 100% do tolueno é absorvido (BARRETO, 2005). Em uma infusão de 2 mg min<sup>-1</sup> de tolueno durante 3 horas, através de um tubo gástrico, foi observada que na urina a presença de tolueno excretado e seus metabólitos (Baelum et al., 1993).

### **2.7.2.2 Distribuição do tolueno**

O tolueno pode ser distribuído para vários tecidos em diferentes quantidades, a depender do coeficiente de partição entre o tecido e o sangue, da duração da exposição, do nível da exposição e da taxa de eliminação. Após a absorção, o tolueno pode ser encontrado no cérebro, fígado, pulmões e sangue. No cérebro, o tolueno apresenta maior afinidade nas áreas que apresentam lipídeos (ATSDR, 2017).

### **2.7.2.3 Metabolismo do tolueno**

Um dos locais do metabolismo do tolueno é o fígado, sendo metabolizado por hidroxilação sequencial e oxidação em ácido benzóico. A metabolização do tolueno se inicia a partir da transformação pelas enzimas do citocromo P450 (CYP), ocorrendo a hidroxilação do grupo fórmico que forma o álcool benzílico. O álcool benzílico é principalmente oxidado em ácido benzoico, depois conjugado com a glicina formando o ácido hipúrico. Através de uma segunda via, pode ocorrer uma epoxidação transitória do anel aromático para formar *orto* ou *para*-cresol. Os cresóis podem sofrer reações de conjugação, podendo formar sulfatos de glucurônidos. A conjugação da glutatona

também pode levar a formação da *S*-benzilglutationa e do ácido *S*-benzilmercaptúrico (conjugação com álcool benzílico) ou *S-p*-toluil glutationa e ácido *S-p*-toluilmercaptúrico (conjugação com o anel epoxidado), conforme apresentado na Figura 4 (FOSTER et al., 1994; ATSDR, 2017; COSTA-AMARAL et al., 2017).

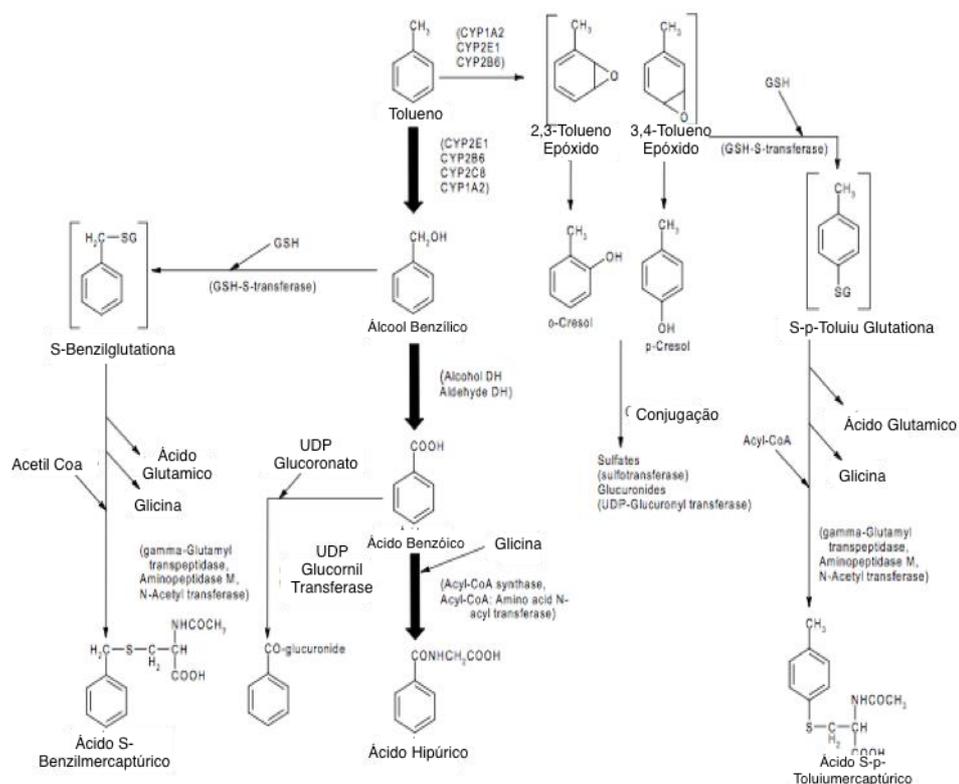


Figura 4: Esquema do metabolismo do Tolueno. Fonte: EPA, 2005.

#### 2.7.2.4 Eliminação do Tolueno

Em seres humanos cerca de 75 a 80% do tolueno inalado é excretado pelo seu principal metabólito urinário, o ácido hipúrico. Os ácidos hipúricos são utilizados como biomarcadores de exposição do tolueno, mas devido a suas meia-vidas curtas, os níveis dos ácidos hipúricos são melhores correlacionados com a exposição aguda ao tolueno (JANASIK et al., 2008; DUCOS et al 2008; ACGIH, 2010).

A eliminação do tolueno propriamente dito e de metabólitos menores (entre eles, o ácido *S*-benzilmercaptúrico, ácido *Sp*-toluil mercaptúrico e conjugados *orto* e *para*-cresol) consistem em menos de 5% do tolueno absorvido. O tolueno não metabolizado presente no ar expirado pode representar de 7 a 20% do tolueno absorvido, de acordo com a exposição (DUCOS et al., 2008).

### **2.7.3 Toxicodinâmica do Tolueno**

A toxicidade do tolueno pode ser expressa através de mecanismos que incluem alterações da membrana e do canal da membrana, dano direto as estruturas cerebrais, estresse oxidativo, síntese alterada de neurotransmissores, neuroinflamação e interrupção do eixo hipotálamo-hipófise-adrenal (MCDERMOTT et al., 2007).

Numa exposição ao tolueno, são provocados efeitos neurológicos, como a depressão do sistema nervoso central e a narcose, também em partes pode levar a interações entre o tolueno (composto principal e não seus metabólitos) e componentes como lipídeos e proteínas de membranas do sistema nervoso (CALDERON-GUZMAN et al., 2005).

A exposição indiscriminada ao tolueno leva a atrofia de regiões ricas em lipídeos do cérebro. Além de possuir um potencial ototóxico, levando a modificação no sistema nervoso auditivo humano antes da ocorrência de sinais clínicos (MCDERMOTT et al., 2007; SILVA et al., 2018).

### **2.7.4 Interação Tolueno e Benzeno**

Quando ocorre a co-exposição de substâncias químicas a um organismo ao mesmo tempo, como é o caso do BTEX, isto pode ocasionar interações em várias etapas como absorção, excreção, metabolismo, ligação de proteínas e localização subcelular (ATSDR, 2004).

Tanto o benzeno como o tolueno entram pelo organismo principalmente pelos pulmões, devido a alta volatilidade dos dois compostos. Sabe-se que a solubilidade do benzeno no sangue não é afetada pelo tolueno coexistente e nem a concentração do tolueno é afetada pelo benzeno (ATSDR, 2004).

Quando há uma exposição prolongada a grandes quantidades desses compostos, ocorre uma inibição mútua de forma competitiva. No estudo de Andrews et al (1977) foi sugerido que quando ocorre a inibição da hidroxila do benzeno pelo tolueno, pode levar a uma inibição da toxicidade do benzeno. Foi observado nesse estudo realizado em humanos, que a presença do tolueno reduziu a presença de metabólitos do benzeno na medula óssea, ou seja, ele protege contra a inibição induzida pelo benzeno da absorção de eritrócitos, reduzindo os níveis de metabólitos do benzeno na medula óssea.

## **2.8 Etilbenzeno**

O etilbenzeno é um solvente que tem sua produção através da alquilação do benzeno e do etileno. É um solvente encontrado na produção do estireno e do xileno técnico como solventes em tintas. É facilmente encontrado no óleo cru em produtos refinados do petróleo (OLIVEIRA et al., 2005).

A exposição ao etilbenzeno ocorre principalmente pela via inalatória, ficando retido nos pulmões. É tóxico ao sistema nervoso central além de ser irritante para as membranas mucosas e dos olhos (WHO, 2000).

### **2.8.1 Toxicologia do Etilbenzeno**

A exposição ao etilbenzeno pode causar a efeitos ao trato respiratório, como irritação da garganta, constrição do peito, irritação dos olhos e efeitos neurológicos. Em exposições crônicas, o etilbenzeno leva a efeitos no sangue, rins e fígado. Estudos mostram a formação de tumores renais e testiculares em humanos devido a exposição ao etilbenzeno, mas ainda pouco se sabe sobre os efeitos cancerígenos causados pela exposição ao etilbenzeno e seres humanos (ATSDR, 2010).

### **2.8.2 Toxicocinética do Etilbenzeno**

#### **2.8.2.1 Absorção do Etilbenzeno**

A absorção do etilbenzeno pode ocorrer através da inalação, onde as taxas são de 49-64% do composto absorvido. Estudos mostram que indivíduos expostos por 8 horas, a uma concentração de 23-85ppm conseguem absorver 64% do etilbenzeno inalado (ATSDR, 2010). O etilbenzeno pode ser absorvido através da derme, onde se tem uma rápida absorção, contudo a absorção de vapores de etilbenzeno pela pele é mínima. A taxa de absorção do etilbenzeno líquido é de  $23-33 \text{ mg cm}^{-2} \text{ hora}^{-1}$  e  $0,11-0,23 \text{ mg cm}^{-2} \text{ hora}^{-1}$ , mostrando que a absorção pela pele é uma importante via de absorção etilbenzeno (CAPPAERT et al., 2002; FABER et al., 2006).

#### **2.8.2.2 Distribuição do Etilbenzeno**

Estudos mostram que o etilbenzeno inalado se acumula no tecido adiposo (KNECHT et al., 2000). Foi observado que em ratos expostos a uma quantidade de 750 ppm de etilbenzeno durante 6 horas dia<sup>-1</sup>, apresentaram as concentrações de etilbenzeno no tecido adiposo de 20-60 vezes maiores que a concentração sanguínea, sendo que a concentração no fígado se manteve igual a do sangue (FUCIARELLI et al., 2000; ENGSTROM et al., 1985).

### **2.8.2.3 Metabolismo do Etilbenzeno**

O metabolismo do etilbenzeno ocorre principalmente através da hidroxilação, seguido de reações de conjugação, como mostra a Figura 5 que resume a via metabólica do etilbenzeno. A metabolização se inicia através da oxidação (hidroxilação) da cadeia lateral do etilbenzeno levando a produção do 1-feniletanol. O 1-feniletanol é conjugado juntamente com o glucoronídeo, onde é excretado ou convertido em metabólitos menores. A oxidação contínua da cadeia lateral leva a formação sequencial do 2-hidroxiacetofenona, 1-fenil-1,2 etanodiol, ácido mandélico e ácido fenilgloxílico. Outros caminhos incluem conjugação de glucuronídeo e sulfato com derivados hidroxilados para formar glucuronídeos e sulfatos que são excretados na urina (SAMS et al., 2004; KNECHT et al., 2000; ENGSTROM et al., 1985).

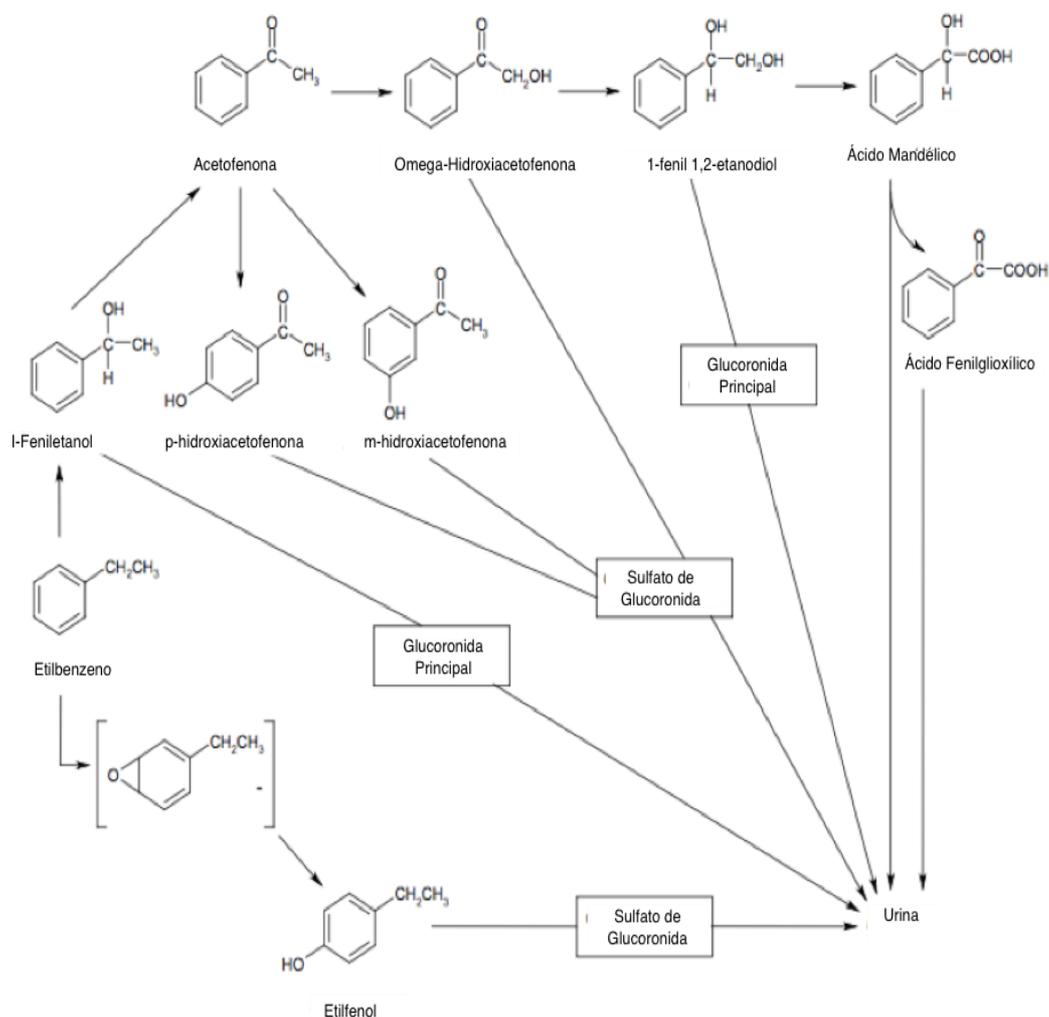


Figura 5: Metabolismo do etilbenzeno. Fonte: ENGSTROM et al., 1985.

#### 2.8.2.4 Eliminação do Etilbenzeno

O etilbenzeno apresenta uma rápida metabolização, seguido de sua eliminação, principalmente na forma de metabólitos. É observado que indivíduos expostos ao etilbenzeno por inalação, eliminam 70 e 25% da dose de etilbenzeno na forma de ácido mandélico e ácido fenilglioixílico respectivamente. Outros metabólitos são detectados na urina após a exposição ao etilbenzeno, que incluem 1-feniletanol (4%), p-hidroxiacetofenona (2,6%), m-hidroxacetofenona (1,6%) e vestígios de 1-fenil-1,2-etanodiol, acetofenona, 2-hidroxiacetofenona e 4-etilfenol. Após a exposição dérmica o etilbenzeno é eliminado na forma do seu metabólito ácido mandélico que corresponde

4,6% da dose absorvida (JANG et al., 2001; KNECHT et al., 200; ENGSTROM et al., 1984).

### **2.8.3 Toxicodinâmica do Etilbenzeno**

Os mecanismos de ototoxicidade, toxicidade do fígado e rim e carcinogenicidade não foram identificados para expostos ao etilbenzeno, como apresentado pelo estudo de Cappeart et al (2002), onde atribuiu-se a ausência de ototoxicidade em porcos expostos à inalação de etilbenzeno. Em outro estudo realizado por Pryor et al (1991) mostrou que mesmo o etilbenzeno sendo estruturalmente semelhante ao tolueno, a ototoxicidade apresentada foi causada pelo próprio tolueno.

O etilbenzeno também afeta o sistema nervoso central causando alterações nos níveis cerebrais de dopamina e outras alterações bioquímicas e na atividade elétrica presente no cérebro podendo estar envolvido na toxicidade do sistema nervoso central. Também são conhecidos os efeitos do etilbenzeno nas membranas celulares, causando mudanças na estrutura e integridade da membrana celular após a partição de etilbenzeno na bicamada lipídica, que pode afetar a função da membrana como barreira (VAN KLEEF et al., 2008; ATSDR, 2010).

## **2.9 Xilenos**

O Xileno também nominado como xilol ou dimetilbenzenos, é composto por componentes aromáticos, sendo derivado do benzeno por substituição de dois átomos de hidrogênio por grupos metila. Existe três isômeros (*orto-*, *meta-* e *para-*), a mistura dos três constitui um líquido incolor e intensamente congelante. Ele é utilizado na produção de tintas, colas, na formulação de pesticidas, indústria de borracha e couro e, principalmente, encontrado na gasolina. Também é considerado o substituto mais seguro de benzeno (SAILLENFAIT et al., 2003).

### **2.9.1 Toxicologia dos Xilenos**

A exposição aos xilenos pode levar a distúrbios hematológicos como anemias, além de fadiga, dor de cabeça, irritabilidade, fraqueza, dentre outros. Os xilenos também podem afetar a via respiratória e causar anomalias no sistema reprodutor

podendo levar a infertilidade, a anomalias fetais e ocasionar patologias renais em crianças (ATSDR, 2007).

## **2.9.2 Toxicocinética dos Xilenos**

### **2.9.2.1 Absorção dos Xilenos**

Absorção do xileno ocorre principalmente pela via respiratória, onde observa-se que 60% do xileno é absorvido rapidamente. Por ser altamente solúvel no sangue é absorvido facilmente pela circulação sistêmica quando se tem a exposição por inalação. A absorção dos isômeros ocorre da mesma forma independente da duração da exposição e da dose (ATSDR, 2007; ERNSTGARD et al., 2003).

### **2.9.2.2 Distribuição dos Xilenos**

Após a exposição, o xileno pode ser encontrado principalmente na medula óssea cérebro e no baço. A distribuição dos seus isômeros é observada em tecidos ricos em lipídios como cérebro e gordura. Estudos mostram que o xileno acumulado no tecido adiposo humano varia de 4 a 10% da dose absorvida (ITO et al., 2002; ADAMS et al 2005).

Concentrações de *m*-xileno foram encontradas na gordura peri-intestinal e em gordura subcutânea e pode também ser encontrado em menores quantidades nos músculos do pulmão, baço, testículos, coração, rim e fígado (ADAMS et al., 2005). O *p*-xileno e o *o*-xileno conseguem atravessar facilmente a placenta e se distribuírem pelo líquido amniótico e nos tecidos embrionários e fetais (ADAMS et al., 2005).

### **2.9.2.3 Metabolismo dos Xilenos**

Os xilenos apresentam sua biotransformação um pouco parecida com a do tolueno, em que um total de 95% do que é absorvido é metabolizado e 5% são eliminados na forma de xileno propriamente dito, pelos pulmões. A metabolização do xileno, como pode ser observada na Figura 6, ocorre principalmente pela oxidação do grupo metila de cadeia lateral através de enzimas microsossomais no fígado, levando a produção dos orto, *meta* ou *para*-ácido toluico (ácidos metilbenzóicos). Estes ácidos são

conjugados juntos com a glicina para formarem *ortho*, *meta* e *para*-ácido toluico (ácidos metil hipúricos), sendo então eliminados pela urina (GONZALEZ-RECHE et al., 2003; ADAMS et al., 2005).

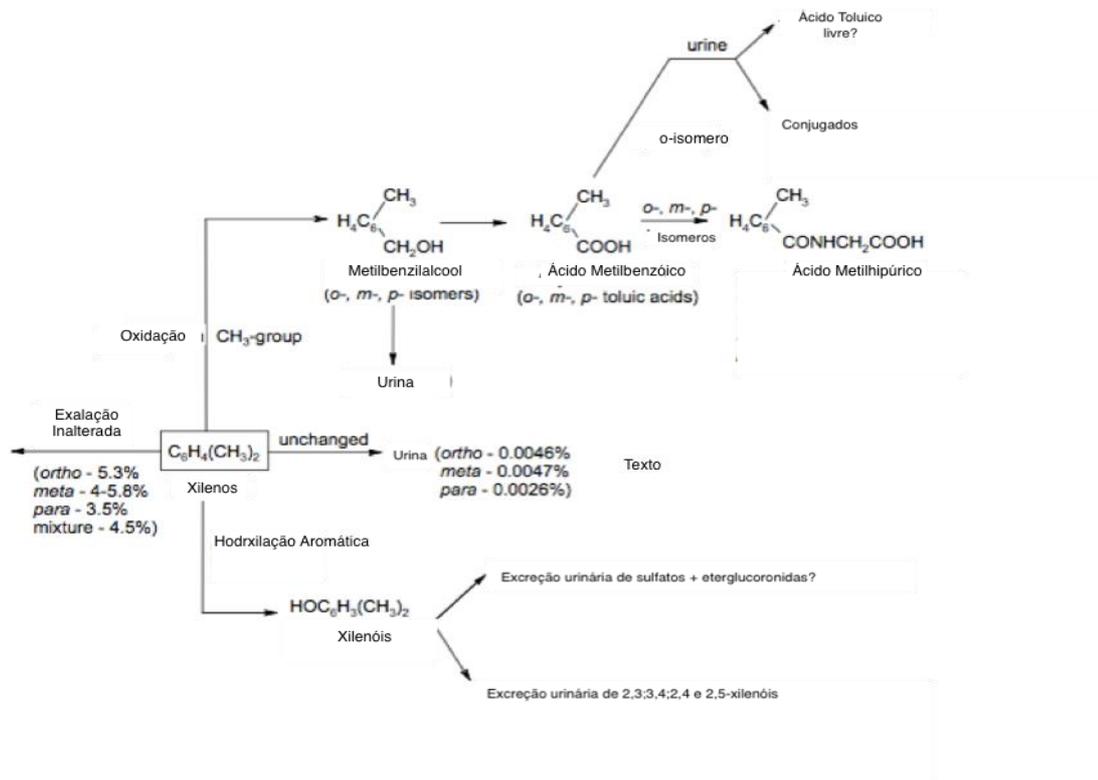


Figura 6: Metabolismo do xileno. Fonte: ATSDR, 2007.

Ocorrem as vias metabólicas menores, que representam menos de 10% da dose absorvida, onde se encontra a dose do composto inalterado e a eliminação através da urina de álcoois de metilbenzilicos, o-toluilglucurônidos, ácido xileno mercapturico e xilenóis (GONZALEZ-RECHE et al., 2003; ADAMS et al., 2005).

#### 2.9.2.4 Eliminação dos Xilenos

Em sua eliminação, cerca de 95% do xileno biotransformado é eliminado como metabólitos urinários, quase a maior parte como ácidos metil hipúricos, sendo os restantes 5%, eliminados na forma inalterada. Uma quantidade menor que 0,005% da dose absorvida de isômeros de xileno absorvido são eliminados na forma inalterada e menos de 2% são eliminados como xilenóis. A eliminação dos ácidos metil hipúrico é

rápida, mas apresenta uma quantidade significativa na urina após duas horas de exposição (PELLIZZARI et al., 1992; ERNSTGARD et al., 2003).

### **2.9.3 Toxicodinâmica dos Xilenos**

A toxicidade dos xilenos ocorre pelo dissolvimento das membranas lipídicas, também responsáveis por efeitos irritantes nos olhos, mucosas e pele. A lipofilicidade do xileno leva a suas propriedades narcóticas e anestésicas, sendo iguais para os três isômeros, já o isômero *para-* pode levar a reações de excitação. Não se sabe muito sobre o mecanismo do efeito anestésico, mas acredita-se que ocorra uma intercalação da substância química nas membranas celulares neuronais, alterando as propriedades das membranas que afetam a transmissão dos impulsos nervosos (ITO et al., 2002; FANG et al., 1996; TAHTI, 1992).

### **2.10 Legislação Brasileira e Internacional**

Para se avaliar a qualidade do ar em ambientes ocupacionais, utiliza-se a medição das concentrações dos contaminantes e compara-se os resultados com os valores limites de concentrações estabelecidos pelos órgãos de saúde (CARVALHO, 2005).

Sendo de acordo com NIOSH, (1976); Legislação americana (OSHA, 1987); Legislação da Comunidade Européia (EU, 1987); Legislação brasileira do MTE (FUNDACENTRO, 1996) e Ministério da Saúde (BRASIL, 2006); não há dose mínima para que haja a ação cancerígena, não possuindo, portanto, limite seguro de exposição, mesmo em baixas concentrações. E conseqüentemente, na intoxicação pelo benzeno não há definição estabelecida quanto à dose dependência para sua ação cancerígena.

Os valores de referência são definidos através das médias ponderadas de acordo com o tempo da jornada de trabalho, onde geralmente a jornada de trabalho é de 8 horas, e de 40 a 48 horas semanais. No Brasil, a legislação de referência é a Norma Regulamentadora 15 do Ministério do Trabalho (NR-15), que estabelece a jornada de trabalho de 8 horas diárias e até 48 horas semanais para situações de exposição ao BTEX. Instituições internacionais como o NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), a ACGHI (American Conference Governmental Industrial Hygienists) a OSHA (Occupational Safety and Health Administration) também

possuem valores de referências para a qualidade do ar em ambientes ocupacionais (Tabela 1) (MTE-NR15, 1978).

Tabela 1: Valores de referência da qualidade do ar em ambientes ocupacionais (em mg m<sup>-3</sup>) para uma jornada de trabalho de 40-48 horas/semanais (MTE- NR-15, 1978; NIOSH, 2003).

COMPOSTOS	NR-15 LT-MPT	ACGIH TLV-TWA	NIOSH REL-TWA	OSHA PEL-TWA
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

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

## 2.11 Avaliação Ambiental

Para poder identificar compostos poluidores do ar em ambientes ocupacionais e prever os seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores, é preciso elaborar formas para medir a frequência de ocorrência dos poluentes e seus níveis, encontrar suas fontes de emissão e os tipos de poluentes presentes no ambiente (DAPPER et al., 2016).

Na avaliação da exposição ao BTEX é realizada a avaliação ambiental que consiste de medições específicas e periódicas das concentrações dos contaminantes em amostras do ar dos ambientes ocupacionais, combinadas com as medidas de determinada substância química ou de seu metabólito na população exposta, direcionadas a alguns indicadores e parâmetros, tendo como objetivo observar se certos impactos ambientais estão ocorrendo, calculando sua intensidade e podendo apresentar medidas preventivas (COSTA-AMARAL et al., 2017).

A avaliação da exposição ocupacional humana à poluição atmosférica por compostos como BTEX em ambientes ocupacionais pode ser realizada através de medidas das concentrações dos compostos encontrados nos ambientes de trabalho, comparadas com as concentrações máximas preconizadas, lembrando que compostos

como o benzeno que não apresentam limites seguros de exposição (CRUZ et al., 2017; COSTA-AMARAL et al., 2017).

Estudos foram realizados através do monitoramento dos compostos BTEX na atmosfera, sendo relatado quantidades que excederam os limites de quantificação e BTEX no ar dos postos de revenda de combustíveis (CRUZ et al., 2017).

Em um estudo realizado por Cruz et al (2017), onde foram realizadas a avaliação de BTEX em postos e combustível em Salvador, foi também observado que os valores obtidos de BTEX no ar não ultrapassaram os limites preconizados pela NR15 e pela NIOSH, além de mostrar que os níveis de benzeno foram os que mais se aproximaram dos limites. No estudo realizado por Correa et al (2012), na cidade do Rio de Janeiro, os autores afirmam ter encontrado baixas concentrações de BTEX, porque a gasolina brasileira apresenta misturas que contribuem para alterar a volatilidade do BTEX, reduzindo as emissões do composto na atmosfera.

A avaliação ambiental pode ser realizado através de técnicas de amostragens, podendo ser amostragens ativas ou passivas, sendo técnicas que podem concentrar ou não os compostos amostrados. Esses dois tipos de amostragens apresentam diferenças, sendo ela na forma utilizada para transferir o poluente da atmosfera para o meio da coleta. A amostragem ativa é realizada com a utilização de bombas de amostragem e na amostragem passiva é baseada no princípio da difusão de substâncias no ar para um material sorvente que retêm esses compostos (DEWULF et al., 1999; GODISH, 1991).

A amostragem ativa baseia-se no controle da passagem do ar por um tubo coletor que contem um adsorvente sólido, utilizando uma bomba de vácuo. Nessa técnica o volume de ar coletado é bem maior que pela amostragem passiva, tornando a sensibilidade desta amostragem mais elevada (MARTIN et al., 2003).

A amostragem passiva tem a capacidade de adsorver compostos gasosos presentes na atmosfera, por uma taxa controlada por processos físicos. Essa amostragem faz uso da difusão e permeação para a transferência dos poluentes presentes no ar para o leito adsorvente dentro dos tubos, ficando presos nos sítios ativos, não necessitando da utilização de uma bomba de sucção (DU et al., 2013).

O estudo ideal que realiza monitoramento ambiental, une as formas de como o trabalhador está exposto (monitoramento), com em como o trabalhador convive com essa situação (realidade socioeconômica), onde devem ser interpretadas juntas, com o objetivo de compreender o processo de adoecimento do trabalhador (CARVALHO et al., 2017).

### 3. OBJETIVOS

#### OBJETIVO GERAL

Avaliar a exposição ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em trabalhadores expostos ocupacionalmente, no município do Rio de Janeiro.

#### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ▶ Realizar amostragem ativa em postos de revenda de combustíveis (PRCs) no município do Rio de Janeiro e na área das Portarias da Fundação Oswaldo Cruz;
- ▶ Analisar as amostras de ar ambiente para determinação das concentrações BTEX por cromatografia a gás com detecção por ionização em chama;
- ▶ Realizar os cálculos de risco para a dose média diária (LADD), quociente de risco (HQ) e risco ao câncer (CR) e calcular as razões de emissão;
- ▶ Correlacionar as concentrações de ácido *trans, trans*-mucônico (AttM) urinário em trabalhadores dos postos de revenda de combustíveis e em trabalhadores da área controle por cromatografia à líquido e detecção por ultravioleta;
- ▶ Comparar os resultados encontrados com outros estudos da literatura;

## **4. METODOLOGIA**

Esta dissertação é um recorte inserido no projeto integrador desenvolvido pela Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca (ENSP) intitulado “Avaliação da exposição ocupacional ao benzeno em postos de combustíveis no Município do Rio de Janeiro: uma abordagem integrada para as ações de vigilância em saúde”.

Este projeto foi desenvolvido no Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH/ENSP/FIOCRUZ) e contou com a parceria do Sindicato dos Empregados em Postos de Serviços de Combustíveis e Derivados de Petróleo do Estado do Rio de Janeiro (SINPOSPETRO-RJ).

### **4.1 Áreas e populações de estudo**

As populações-alvo deste estudo são formadas por trabalhadores de postos de gasolina localizados na zona oeste do município do Rio de Janeiro e por um grupo de trabalhadores da segurança lotados nas portarias do campus Castelo Mourisco da Fiocruz, que se localiza na zona norte do município do Rio de Janeiro. Os dois locais de trabalho de ambos os grupos estão situados em uma avenida importante e de grande fluxo de caminhões e carros, a Avenida Brasil.

#### **4.1.1 Postos de Revenda de Combustíveis**

Os postos de revenda de combustíveis participantes deste estudo estão localizados nos bairros de Santa Cruz, Paciência e Sepetiba, que compõem a Região Administrativa de Santa Cruz, inserida na Área de Planejamento da Zona Oeste (AP 5), no extremo oeste do município do Rio de Janeiro.

O município do Rio de Janeiro é considerado o segundo município mais populoso do Brasil, com uma extensão territorial de 1197,463 km<sup>2</sup>, e está dividido em cinco grandes Áreas de Planejamento (AP), são elas AP1 (Centro e Paquetá), AP2 (Tijuca e Zona Sul), AP3 (Zona Norte), AP4 (Jacarepaguá e Barra da Tijuca) e AP5 (Zona Oeste). As APs são divididas em Regiões Administrativas (RA), delimitadas pelos bairros que as compõem, conforme mostra a Figura 7 (Secretaria Municipal de Urbanismo – RJ, 2017).



Figura 7: Município do Rio de Janeiro dividido por Áreas de Planejamento. Fonte: Secretaria Municipal de Urbanismo - RJ

A AP5 possui uma extensão territorial de 592,33 km<sup>2</sup>, correspondendo a 48,4% do território da cidade. A região caracteriza-se por ser de clima quente e úmido, com temperaturas médias variando de 20°C a 27°C, sendo os meses mais quentes compreendidos entre novembro e abril, e os mais frios entre maio e outubro. As chuvas são mais frequentes entre os meses de dezembro e março, sendo janeiro o mais chuvoso e o período mais seco de junho a setembro. É considerada a segunda AP mais populosa do município, com mais de 1,5 milhão de habitantes, que corresponde a 26,6% da população do município do Rio de Janeiro (Secretaria Municipal do Meio Ambiente – RJ, 2017).

Os postos de revenda de combustíveis que aceitaram a participar do estudo, permitiram o acompanhamento das atividades diárias exercidas pelos funcionários, além da obtenção de informações junto ao gerente e funcionários. A escolha dos postos foi feita juntamente com o Sindicato dos Empregados em Postos de Serviços de

Combustíveis e Derivados de Petróleo do Estado do Rio de Janeiro (SINPOSPETRO-RJ).

O estudo contou com a participação de seis postos de revenda de combustíveis, de diferentes bandeiras, com funcionamento em até 3 turnos de trabalho. Os seis postos possuíam tanques de armazenamento de combustíveis com capacidade de até 15.000L. Além disso, todos os postos possuíam 3 ou mais bombas de abastecimento, cada uma com dois ou mais bicos, sendo divididas em ilhas de abastecimento. A Tabela 2 mostra as características dos postos de revenda de combustíveis participantes do estudo, no que tange ao número de bombas e número de funcionários.

Tabela 2: Características dos postos de revenda de combustíveis participantes do estudo.

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>Posto 1</b>	<b>Posto 2</b>	<b>Posto 3</b>	<b>Posto 4</b>	<b>Posto 5</b>	<b>Posto 6</b>
<b>Número de Funcionários</b>	13	10	12	32	18	31
<b>Quantidade de Frentistas Mulheres</b>	6	1	1	5	-	8
<b>Número de Bombas</b>	3	5	5	5	4	4
<b>Tipo de Gasolina</b>	C/A	C/A	C/A	C/A	C/A	C/A
<b>Número de Tanques</b>	4	5	4	5	5	5
<b>Jornada de Trabalho</b>	8-9 h	8 h	8 h	8 h	8 h	8 h

C = Gasolina comum; A = Gasolina aditivada

Os trabalhadores dos postos convidados a participar foram aqueles que atuavam no turno da manhã, sendo um total de 26 trabalhadores. Os trabalhadores receberam as orientações sobre a pesquisa e assinaram voluntariamente o termo de consentimento livre e esclarecido. Os critérios de inclusão adotados foram: ter idade superior a 18 anos, podendo ser de ambos os sexos e ter aceitado participar do estudo através da assinatura do termo de consentimento livre e esclarecido, sendo excluídas mulheres grávidas.

#### **4.1.2 Portarias da Fiocruz**

A população de comparação escolhida foram trabalhadores das Portarias do Campus Castelo Mourisco da Fiocruz, terceirizados pela DIRAC e pela ENSP, cujas

idades, condições socioeconômicas e educacionais eram semelhantes aos trabalhadores dos PRCs. Os trabalhadores das Portarias da Fiocruz também receberam as informações necessárias sobre o estudo e assinaram voluntariamente o termo de consentimento livre e esclarecido. Para esse estudo, foram realizadas amostragens pessoais em dez trabalhadores desta população.

É importante ressaltar que as atividades de trabalho nas Portarias ocorrem principalmente ao ar livre, e desta forma, os trabalhadores estão expostos ambientalmente ao BTEX por fontes poluentes como a emissão veicular, já que o Campus Castelo Mourisco da Fiocruz está localizado ao lado de uma avenida com grande fluxo de carros e caminhões e de uma refinaria de petróleo.

## **4.2 Determinação das concentrações de BTEX**

O método de coleta e análise de BTEX adotado para a realização deste estudo foi baseado na metodologia NIOSH 1501 do Manual de Métodos Analíticos do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (*National Institute for Occupational Safety and Health*) (NIOSH) (NIOSH, 2003). Essa avaliação foi realizada com a utilização de amostradores ativos e passivos nos locais de trabalho (PRCs e Portarias) de ambos os grupos estudados. As coletas foram realizadas entre os meses de fevereiro a junho de 2015 e entre os meses de março e junho de 2016. As amostragens foram realizadas em seis postos de revenda de combustíveis e nas portarias da Fiocruz, como já mencionado.

### **4.2.1 Amostragem Ativa**

A amostragem ativa de ar para determinação da concentração de BTEX realizada neste estudo utilizou bombas SKC (Anasorb CSC SKC PCXR4) (Figura 9) de baixo volume, e tubos recheados com carvão ativado em duas seções de 100 mg e 50 mg (Anasorb CSC SKC – 226-01) (Figura 10). Os pontos de amostragem escolhidos foram posicionados próximos à área de circulação dos trabalhadores e próximos às bombas de combustíveis (**amostragem diária**). As bombas de sucção foram posicionadas próximas a altura da zona de respiração, cerca de 1,50 m do solo.

A amostragem ativa nos trabalhadores (**amostragem pessoal**) seguiu o mesmo procedimento, sendo que as bombas de amostragens foram fixadas ao trabalhador juntamente com os tubos de carvão ativado, que foram posicionados na lapela dos

uniformes, ficando próximos a zona de respiração dos frentistas, como mostrado na Figura 8. A coleta durou em média um período de 5 horas, com fluxo de bombeamento de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$  e volume total de  $30 \text{ L}$  ou  $0,03 \text{ m}^3$ .



Figura 8: Coleta de BTEX utilizando a amostragem ativa nos frentistas (SANTOS, 2014).



Figura 9: Bomba amostradora Anasorb CSC SKC PCXR4, utilizada na amostragem do BTEX



Figura 10: Tubos amostradores Anasorb-CSC (100 mg / 50 mg) utilizados na amostragem de BTEX

#### 4.2.2 Amostragem Passiva

Foram realizadas também a amostragem de ar para a determinação de BTEX com amostradores passivos (SKC-575-001), que foram dispostos junto à lapela do uniforme de trabalhadores de diferentes funções nos postos. O tempo de amostragem teve uma média de 6 horas, próxima à jornada de trabalho que é de 8 horas. Ao final da amostragem, os amostradores foram vedados e mantidos refrigerados até a chegada ao laboratório, onde foram armazenados a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Figura 11: Amostradores passivos SKC-575-001, utilizado na amostragem de BTEX

#### 4.3 Extração

A extração de BTEX a partir do adsorvente dos amostradores utilizados tanto na amostragem ativa quanto passiva foi feita com a adição de 1mL de dissulfeto de carbono com baixo teor de benzeno em *vial* contendo o adsorvente (contido nas duas

seções do tubo de amostragem ativa), e deixado em agitação (Vortex Biomixer – QL-901) por 1 hora. Após este período, retirou-se o extrato com auxílio de uma pipeta *Pasteur*, previamente descontaminada em mufla por 4 h a 400 °C, procurando-se evitar que parte do adsorvente fosse aspirado neste processo. O volume total do extrato foi transferido para um *vial* de 1,8mL para posterior análise por GC-FID.

Branco de extração foram realizados utilizando amostradores sem exposição aos poluentes seguindo o mesmo processo de extração que as amostras.

#### 4.4 Método Cromatográfico

Após a etapa de extração, os extratos de cada amostra foram analisados em duplicata, utilizando um cromatógrafo à gás (GC) com detecção por ionização em chama (FID) (marca Thermo-Finnigan, modelo Focus GC FID) A separação cromatográfica de BTEX foi feita utilizando uma coluna capilar Carbowax 20M (de marca Agilent), com 60m de comprimento, 0,32mm de diâmetro e 0,25µm de espessura de fase.

Os parâmetros do GC-FID utilizados na separação e detecção são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Parâmetros utilizados na detecção por GC-FID

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
MODO DE INJEÇÃO	<i>Split</i>
FLUXO DE IMJEÇÃO	10 mL min <sup>-1</sup>
TEMPERATURA DO INJETOR	240 °C
GÁS CARREADOR	Nitrogênio
FLUXO DO GÁS CARREADOR	1,0 mL min <sup>-1</sup>
TEMPERATURA DO DETECTOR	240 °C
VOLUME DE INJEÇÃO	2 µL

Tabela 4: Condições da rampa cromatográfica

	<b>TAXA DE AQUECIMENTO (°C MIN<sup>-1</sup>)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>TEMPO DE MANUTENÇÃO DA TEMPERATURA (MIN)</b>
<b>INICIAL</b>	-	40	1,00
<b>RAMPA 1</b>	10	90	0,05
<b>RAMPA 2</b>	4	120	5

Os tempos de retenção encontrados para cada um dos compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Tempos de retenção dos compostos do BTEX

<b>Compostos</b>	<b>Tempo de Retenção (Min)</b>
<b>BENZENO</b>	9,8
<b>TOLUENO</b>	11,9
<b>ETILBENZENO</b>	14,3
<b>ORTO-XILENO</b>	14,5
<b>META-XILENO</b>	14,7
<b>PARA-XILENO</b>	16,2

#### 4.5 Quantificação de BTEX

A quantificação de BTEX foi realizada através da construção de uma curva analítica na matriz da amostra, ou seja, no extrato obtido a partir da extração de brancos de cartucho. Os padrões analíticos de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno e m-xileno foram da marca *Sigma Aldrich*, com pureza acima de 99,9%.

A curva foi preparada a partir de uma solução padrão estoque contendo todos os compostos de interesse (BTEX) em uma concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Para preparar a solução de trabalho de 10 mg L<sup>-1</sup>, foi retirado com uma microseringa de vidro, o volume

de 500 µL e adicionado a um balão volumétrico de 5 mL, em seguida avolumado com o extrato de brancos de cartuchos já preparado.

A solução de trabalho com concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> foi utilizada para preparar o restante da curva analítica (detalhado na Tabela 6), sendo utilizado como solvente, o extrato de brancos de cartucho como relatado anteriormente.

Tabela 6: Padrões e preparo da Curva Analítica

<b>PADRÕES</b>	<b>CURVA ANALÍTICA</b>
BRANCO DA CURVA	1000 µL da solução de extrato para vial de 1,8 mL
PADRÃO 0,5 mg L <sup>-1</sup>	50 µL do padrão de 10 mg L <sup>-1</sup> e 950 µL de solução de extrato
PADRÃO 1,0 mg L <sup>-1</sup>	100 µL do padrão de 10 mg L <sup>-1</sup> e 900 µL de solução de extrato
PADRÃO 2,5 mg L <sup>-1</sup>	250 µL do padrão de 10 mg L <sup>-1</sup> e 750 µL de solução de extrato
PADRÃO 5 mg L <sup>-1</sup>	500 µL do padrão de 10 mg L <sup>-1</sup> e 500 µL de solução de extrato
PADRÃO 10 mg L <sup>-1</sup>	1000 µL do padrão de 10 mg L <sup>-1</sup> para vial de 1,8 mL

#### 4.6 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção indica a menor concentração do analito que pode ser encontrada em uma amostra sob condições experimentais específicas. Neste estudo, o LD foi determinado a partir do quociente entre o desvio padrão do branco (lido 10 vezes) e o coeficiente angular da curva analítica multiplicado por 3 (RIBANI et al., 2004), conforme a equação abaixo:

$$LD = 3S/a$$

Sendo **S** o desvio padrão do branco (n=10) e **a** é o coeficiente angular da curva analítica.

#### 4.7 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação indica a menor concentração do composto que pode ser mensurada, utilizando um procedimento experimental específico. É calculado a partir do LD, sendo equivalente a 10 vezes o quociente entre o desvio padrão do branco (lido 10 vezes) e o coeficiente angular da curva (RIBANI et al., 2004), conforme a equação abaixo:

$$LQ = 10S/a$$

Sendo  $S$  o desvio padrão do branco ( $n=10$ ) e  $a$  é o coeficiente angular da curva analítica.

## 4.8 Cálculos de risco

### 4.8.1 Cálculo da Dose Diária Média (LADD)

As doses diárias médias (LADD, do inglês *Life Time Average Daily Dose*) ( $\mu\text{g} / \text{kg} / \text{dia}$ ) para exposição a concentrações de BTEX no ar por inalação foram calculadas utilizando a equação abaixo:

$$\text{LADD} = C \times \text{IR} \times \text{EL} \times \text{ED} / \text{BW} \times \text{LT}$$

Onde  $C$  é a concentração do composto ( $\mu\text{g} \text{ m}^{-3}$ );  $\text{IR}$  é a razão da inalação ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ );  $\text{EL}$  é o alcance da exposição ( $\text{h} \text{ dia}^{-1}$ );  $\text{ED}$  é a duração da exposição (dias);  $\text{BW}$  é o peso corporal (kg);  $\text{LT}$  é o tempo de vida (Tabela 7) (USEPA, 2005; BASJAGBO et al., 2010).

Tabela 7: Padrões de exposição de USEPA (2005).

Parâmetro	Unidade	Valor
LT (Tempo de vida)	Anos	70
BW (Peso Corporal)	Kg	70
EL (Alcance da Exposição)	h/dia	8
ED (Duração da Exposição)	Anos	25
IR (Razão da Inalação)	$\text{m}^3/\text{h}$	1,4

$\text{LT} = 7 \text{ dias/semana} \times 52 \text{ semanas/ano} \times 70 \text{ anos} = 25.480 \text{ dias}$ ;  $\text{ED} = 7 \text{ dias/semana} \times 52 \text{ semanas/ano} \times 25 \text{ anos} = 9.100 \text{ dias}$

### 4.8.2 Cálculo do Quociente de Perigo (HQ)

O Quociente de Perigo (HQ, do inglês *Hazard Quotient*) é um método de caracterização de risco, utilizado para estimar o risco de não câncer para saúde humana em exposição a concentrações de benzeno, e pode ser calculado pela equação abaixo:

$$\text{HQ} = \text{LADD} / \text{RfD}$$

Onde LADD é a dose diária média ( $\mu\text{g} / \text{kg} / \text{dia}$ ); RfD é a dose de referência ( $\mu\text{g} / \text{kg} / \text{dia}$ ), tendo uma concentração para o benzeno de 0,00855 ( $\text{mg} / \text{kg} / \text{dia}$ ) (USEPA, 2005; BASJAGBO et al., 2010).

#### 4.8.3 Risco de Câncer (CR)

O risco de câncer (CR, do inglês *Cancer Risk*) é o excesso de risco de desenvolver câncer ao longo de toda a vida de exposição. O risco de câncer a exposição a benzeno foi estimado a partir da conversão do LADD através da equação abaixo:

$$\text{CR} = \text{LADD} \times \text{SF}$$

Sendo o *Slope Factor* (SF) é um valor de toxicidade, onde somente os compostos cancerígenos que possuem, que tem como utilidade avaliar a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer através da exposição de contaminantes a longo prazo, sendo do benzeno igual a  $0,0273 (\text{mg} / \text{kg} / \text{dia})^{-1}$ . O CR para tolueno, etilbenzeno e xilenos, não puderam ser calculados porque não possuem os seus respectivos SF (USEPA, 2005; BASJAGBO et al., 2010).

#### 4.9 Razão de emissão

O cálculo da Razão de emissão foi obtido a partir da equação:

$$\text{R} = \text{T/B}$$

Onde, T é concentração média de tolueno referente a cada posto, e B é concentração média de benzeno referente a cada posto (KHODER, 2007)

#### 4.10 Ácido *trans, trans*-mucônico (AttM)

A determinação do ATTM foi realizada no laboratório de toxicologia do CESTEHE, por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Visível (HPLC UV-Vis), com coluna C18 250 x 4,6 mm (tamanho de partícula = 5 micrômetros) e detecção em comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 264 nm, de acordo com a metodologia de Ducos *et al.* (1990), modificado por Costa (2001).

As amostras de urina passaram, previamente a análise cromatográfica, pela etapa de extração em fase sólida (SPE) com resina de amina quaternária. Posteriormente, essas amostras foram analisadas, utilizando as seguintes condições: fase móvel metanol / ácido acético 1% (10:90); fluxo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de amostra de 20  $\mu\text{L}$ ;

temperatura da coluna de 40 °C. A concentração das amostras foi calculada em mg L<sup>-1</sup> (ppm) por regressão linear, utilizando uma curva do tipo  $y = ax + b$ . Os resultados foram corrigidos pelo teor de creatinina (método de Jaffé modificado) e expressos em mg ATTM/ g Cr.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

São apresentados aqui os resultados das análises de BTEX em postos de revenda de combustíveis na região metropolitana do Rio de Janeiro e nas portarias da Fiocruz. Os resultados foram interpretados e organizados em tabelas, onde juntamente com as informações gerais, avaliam a situação de exposição à BTEX das populações de trabalhadores estudadas

### **5.1 Desempenho do método analítico para determinação de BTEX no ar**

Para avaliar a seletividade do método foram comparados os cromatogramas de amostras, padrões e soluções-branco e os respectivos tempos de retenção dos compostos de BTEX.

Nas Figuras 11, 12 e 13 são apresentados os cromatogramas de uma solução de branco da matriz, uma solução padrão de 5 mg L<sup>-1</sup> e uma amostra real, respectivamente. O sinal cromatográfico com tempo de retenção de aproximadamente 7 min, que pode ser observado nas três figuras, é o sinal do solvente dissulfeto utilizado nas extrações. Podemos observar que as condições cromatográficas utilizadas no método foram adequadas, permitindo a completa separação deste, dos demais sinais cromatográficos de interesse.

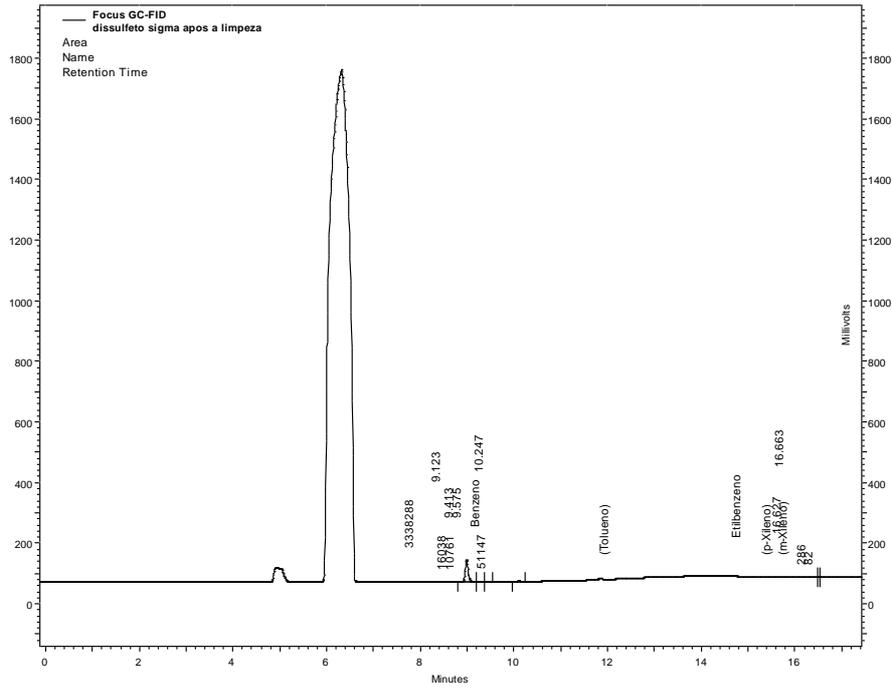


Figura 12: Cromatograma do branco da matriz.

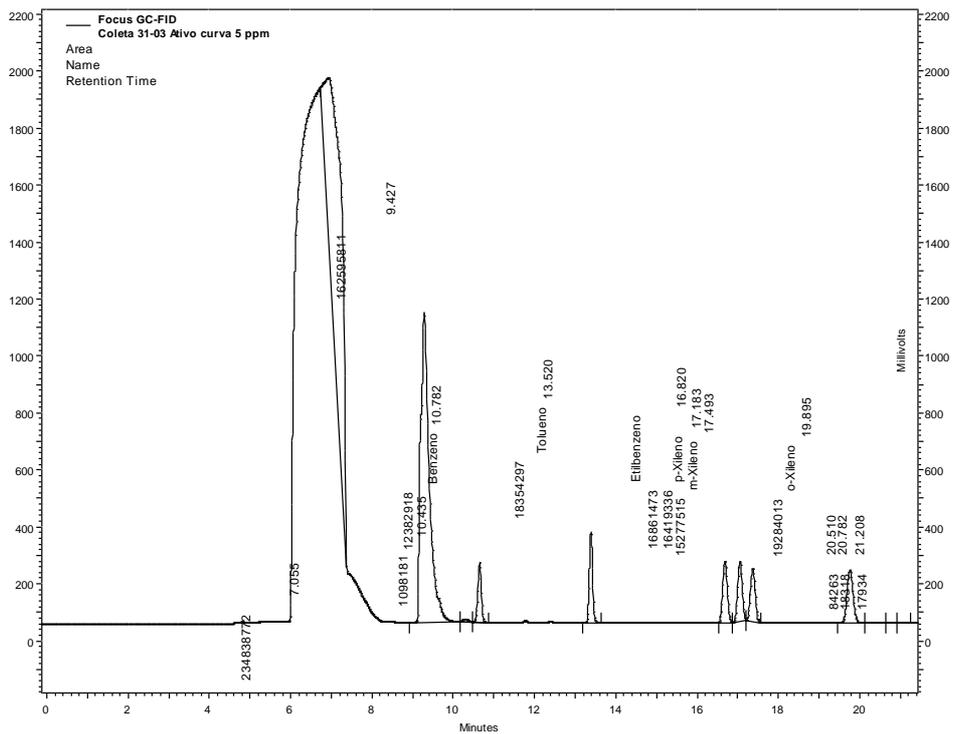


Figura 13: Cromatograma de uma solução-padrão de 5 mg L<sup>-1</sup> preparada na matriz da amostra.

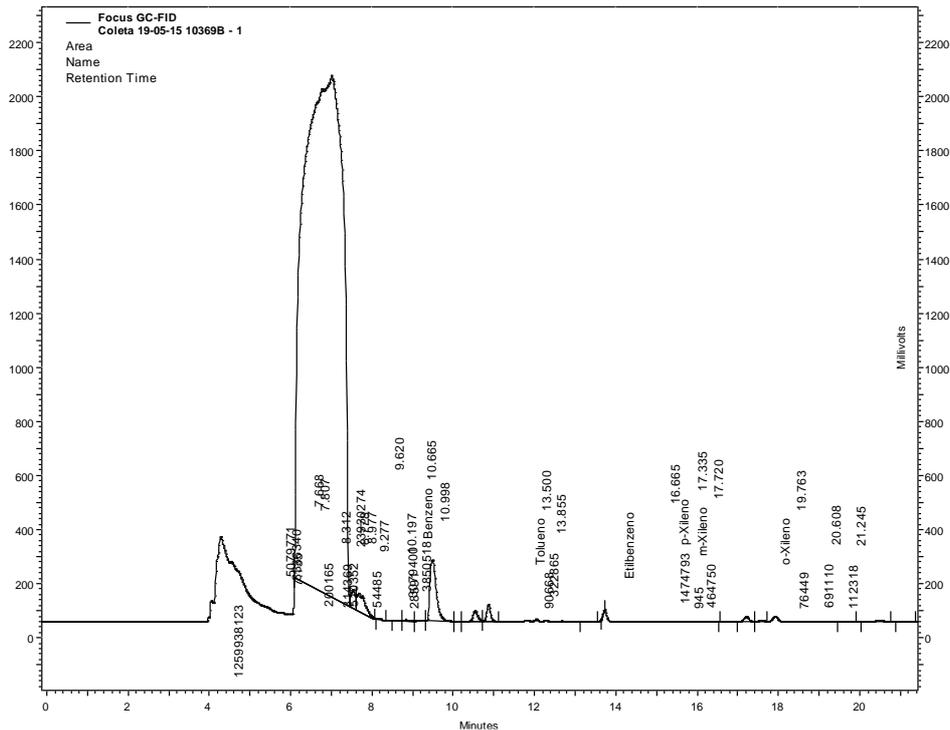


Figura 14: Cromatograma de uma amostra real.

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto de interesse, dentro de uma faixa de aplicação. A linearidade foi determinada através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Os coeficientes encontrados foram acima de 0,99, dentro do valor recomendado pela ANVISA. O gráfico, a equação da reta e o  $R^2$  de BTEX são apresentados nas Figuras 14 a 19.

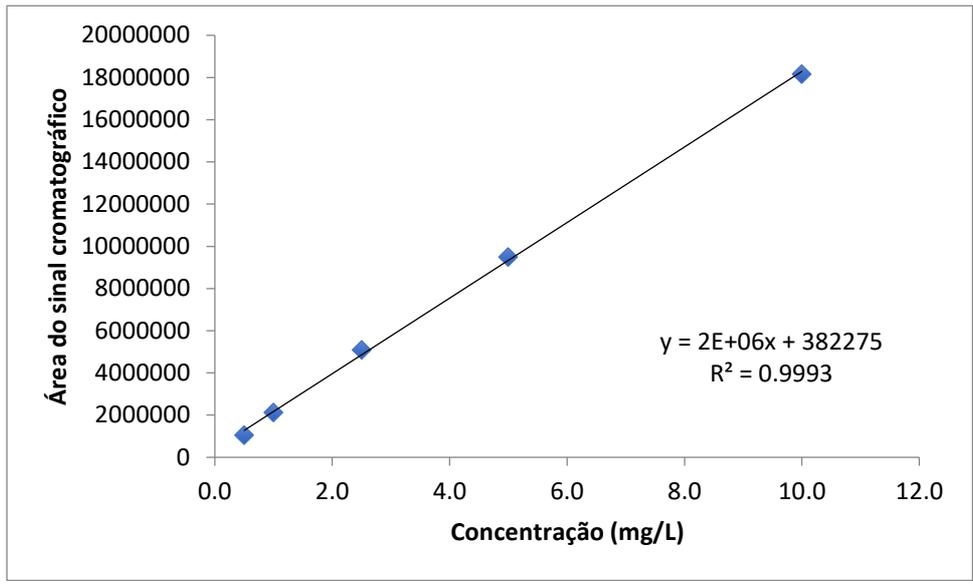


Figura 15: Curva de calibração, equação da reta e  $R^2$  utilizados para a avaliação da linearidade do método para Benzeno.

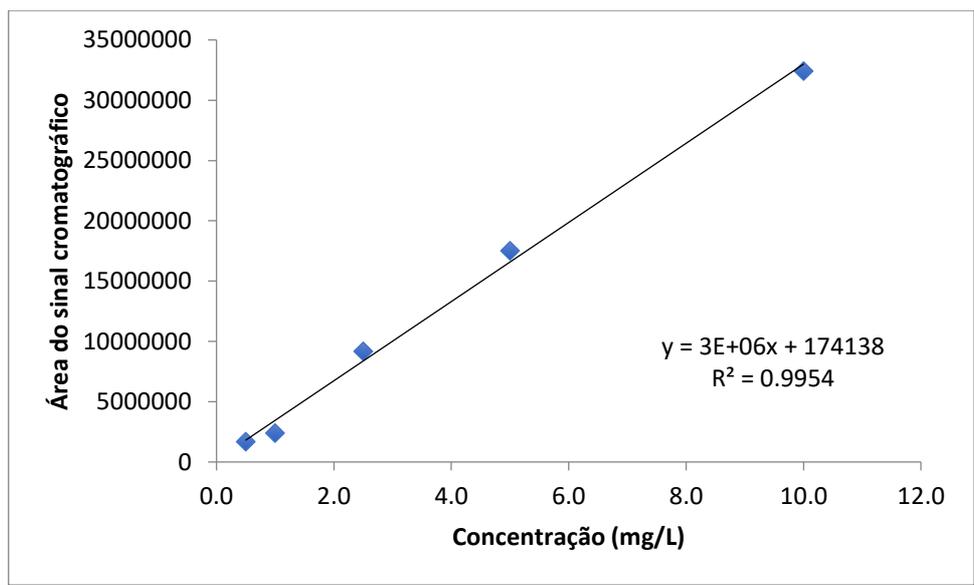


Figura 16: Curva de calibração, equação da reta e  $R^2$  utilizados para a avaliação da linearidade do método para Tolueno.

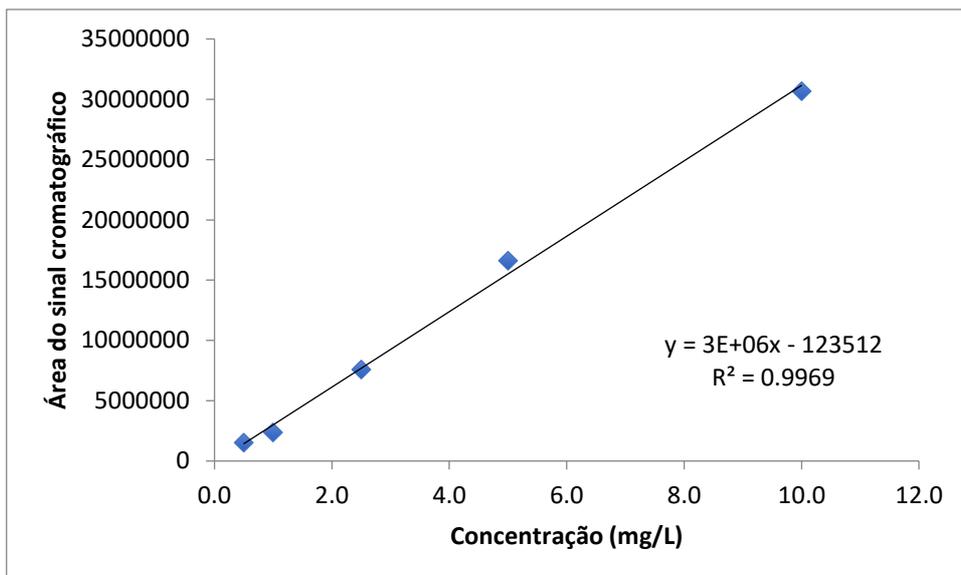


Figura 17: Curva de calibração, equação da reta e  $R^2$  utilizados para a avaliação da linearidade do método para Etilbenzeno.

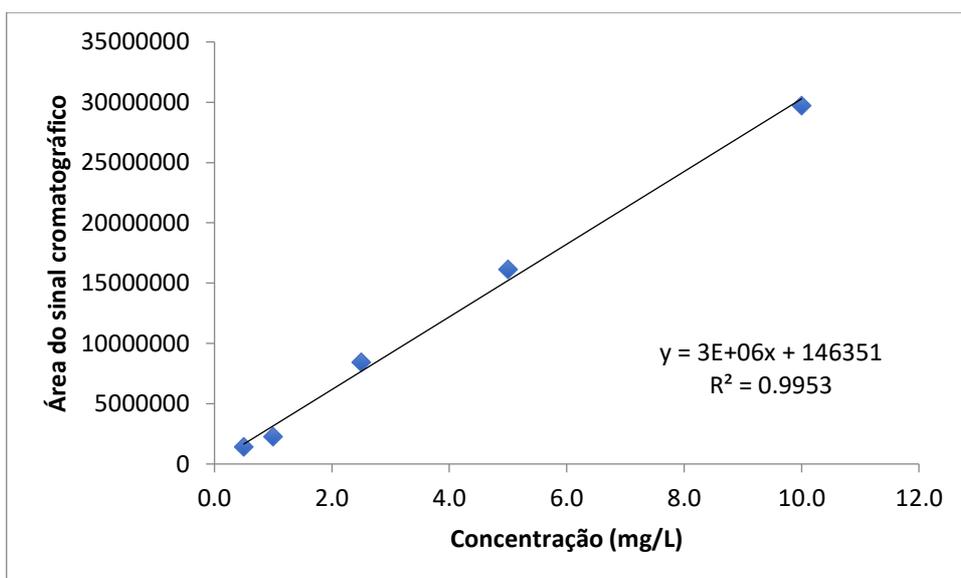


Figura 18: Curva de calibração, equação da reta e  $R^2$  utilizados para a avaliação da linearidade do método para *p*-Xileno.

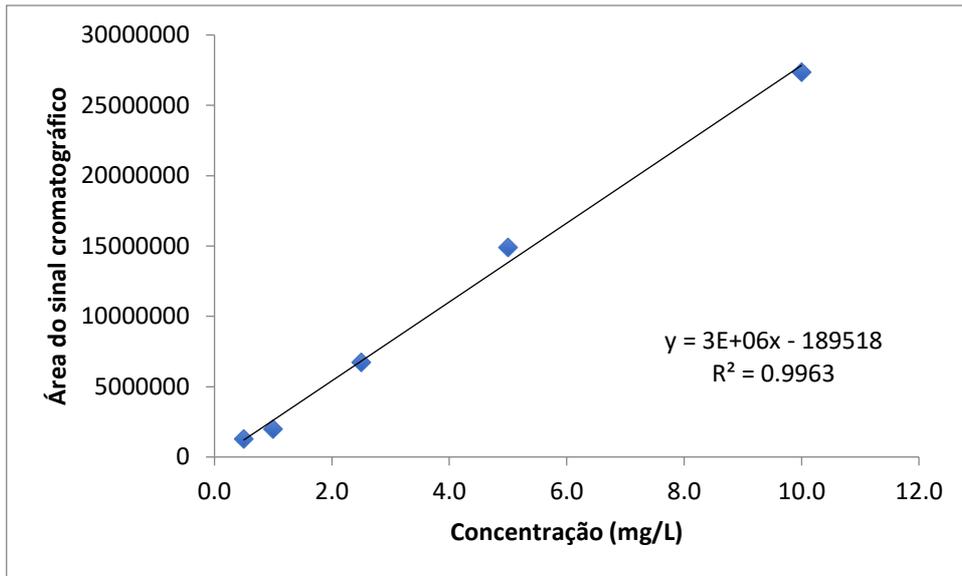


Figura 19: Curva de calibração, equação da reta e  $R^2$  utilizados para a avaliação da linearidade do método para *m*-Xileno.

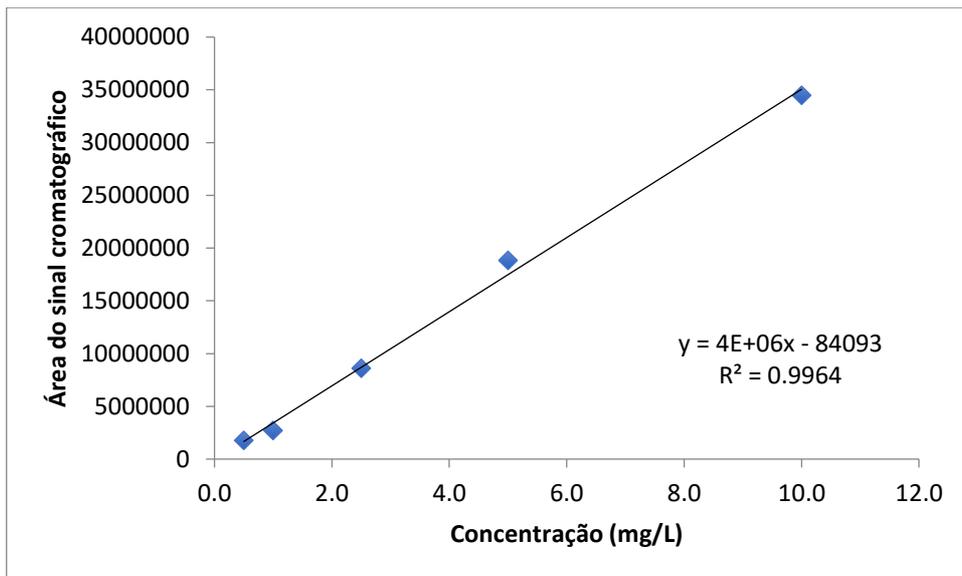


Figura 20: Curva de calibração, equação da reta e  $R^2$  utilizados para a avaliação da linearidade do método para *o*-Xileno.

Para avaliar a sensibilidade do método foram determinados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada composto de BTEX. Os valores são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Limites de detecção e quantificação do método de determinação de BTEX no ar.

<b>Compostos</b>	<b>Limites de detecção (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Limites de quantificação (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>
Benzeno	1,7	5,6
Etilbenzeno	2,0	1,0
Tolueno	0,3	6,7
<i>m</i> -xileno	1,6	1,9
<i>p</i> -xileno	0,7	4,8
<i>o</i> -xileno	1,1	3,4

## 5.2 Concentração de BTEX

### 5.2.1 Amostragem Passiva

Conforme apresentado na Tabela 9, a maioria dos resultados encontrados com a amostragem passiva, cujos amostradores foram posicionados nas lapelas dos trabalhadores, foi abaixo do limite de quantificação do método para BTEX. Apenas a concentração média de tolueno encontrada no Posto 3 foi maior do que o limite de quantificação, apresentando concentrações que variaram de  $6,7 \mu\text{g m}^{-3}$  (se apresentava abaixo do limite de quantificação) a  $138,5 \mu\text{g m}^{-3}$  (média de  $54,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Tabela 9: Valores médios das concentrações de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) por amostragem passiva em trabalhadores nos postos de revenda de combustíveis estudados e na área controle.

Postos	B	T	E	<i>m-X</i>	<i>p-X</i>	<i>o-X</i>
<b>Portarias</b>	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7
<b>Posto 1</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Posto 2</b>	$\leq$ LQ N = 8	$\leq$ LQ N = 9	$\leq$ LQ N = 9	$\leq$ LQ N = 9	$\leq$ LQ N = 9	$\leq$ LQ N = 9
<b>Posto 3</b>	$\leq$ LQ N = 3	54 N = 3 Mediana = 16,8 <LQ-138,5*	$\leq$ LQ N = 3			
<b>Posto 4</b>	$\leq$ LQ N = 11	$\leq$ LQ N = 11	$\leq$ LQ N = 11	$\leq$ LQ N = 11	$\leq$ LQ N = 11	$\leq$ LQ N = 11
<b>Posto 5</b>	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 6	$\leq$ LQ N = 7
<b>Posto 6</b>	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	$\leq$ LQ N = 7	-

B= Benzeno; T= Tolueno; E= Etilbenzeno; m-X= m-Xileno; p-X= p-Xileno; o-X= o-Xileno; LQ benzeno= 5,6; LQ tolueno= 6,7; LQ etilbenzeno= 1,0; LQ m-xileno= 1,9; LQ p-xileno= 4,8; LQ o-xileno= 3,4; DP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) = Desvio Padrão; \*mínimo-máximo; \* = mínimo – máximo

Um estudo realizado por Piceli (2005) avaliou os níveis de BTEX no ar ambiente de um posto de revenda de combustíveis utilizando amostradores passivos dispostos na lapela do uniforme de trabalhadores do interior de uma loja de conveniência, e também próximos às bombas de combustíveis (com período de amostragem de 8 horas). Os resultados encontrados foram todos abaixo do limite de quantificação. Os autores associaram os resultados encontrados a forte ação dos ventos sobre o posto, levando à dispersão dos compostos para atmosfera.

Já no estudo de Cruz et al (2017), realizado em 10 postos de revenda de combustíveis em Salvador (Bahia), foram utilizados amostradores passivos, posicionados perto das bombas de abastecimento, livres de barreiras que limitassem a dispersão dos gases pelo ar, numa altura a 2 metros da bomba e um período de amostragem de 8 horas. Como resultado, em 3 postos foram encontrados valores totais de BTEX consideráveis ( $871,8 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $644,8 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $609,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ). As faixas de concentração encontradas para cada composto foram:  $46,7 - 435,4 \mu\text{g m}^{-3}$  para o benzeno;  $25,5 - 342,5 \mu\text{g m}^{-3}$  para o tolueno;  $7,1 - 30,1 \mu\text{g m}^{-3}$  para o etilbenzeno;  $9,4 - 89,7 \mu\text{g m}^{-3}$  para o *m,p*-xileno e  $9,8 - 52,3 \mu\text{g m}^{-3}$  para o *o*-xileno.

Outro estudo realizado por Godoi et al (2010), onde foi feita a mensuração de BTEX em 4 áreas públicas de Curitiba utilizando a amostragem passiva durante um

período de 7 a 14 dias, foram encontradas concentrações médias de  $9,9 \mu\text{g m}^{-3}$  para o benzeno,  $14,2 \mu\text{g m}^{-3}$  para o tolueno,  $2,8 \mu\text{g m}^{-3}$  para o etilbenzeno,  $3,1 \mu\text{g m}^{-3}$  para os *m,p*-xileno e  $2,1 \mu\text{g m}^{-3}$  para o *o*-xileno. Os autores observaram que as maiores alterações nas concentrações ocorreram entre os compostos benzeno e tolueno, e atribuem à obtenção desses resultados às variações de temperatura ocorridas nos locais, sendo que em outras áreas com uma maior vegetação não puderam ser observadas essas variações de temperatura, não resultando em alterações nas concentrações dos compostos.

Embora os postos de revenda de combustíveis avaliados neste estudo pudessem apresentar diferentes fontes de poluição do ar por BTEX, a baixa concentração de BTEX encontrada através da amostragem passiva, pode ser explicada pela forte ação dos ventos que agem sobre os locais levando à dispersão desses poluentes e também, pelas variações de temperatura, que podem ter contribuído para que este método de amostragem não tenha sido o mais adequado.

### **5.2.2 Amostragem Ativa**

Os resultados encontrados com a amostragem ativa são apresentados nas Tabelas 10 e 11. Na Tabela 10 são apresentados os resultados da amostragem ativa com as bombas de amostragem pessoal e os cartuchos de amostragem posicionados nas lapelas dos uniformes. Na Tabela 11 são apresentados os resultados da amostragem ativa, onde as bombas de sucção foram dispostas em locais fixos nas portarias e nos postos, próximas as bombas de gasolina, sendo posicionadas a uma altura média para alcançar melhor a dispersão dos vapores no ar, de cerca de 1,50m do solo.

Tabela 10: Concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em ar ambientes de postos de revenda de combustíveis e nas portarias pelo método de amostragem ativa pessoal

<b>Postos</b>	<b>B</b>	<b>T</b>	<b>E</b>	<b>m-X</b>	<b>p-X</b>	<b>o-X</b>
<b>Portarias</b>	$\leq$ LQ N=11 <LQ - <LQ*	200,8 N=13 6,7–1334,6*	26,35 N=12 7,98–55,0*	19,52 N=12 4,86–47,1*	2,71 N=12 <LQ – 11,9*	1,61 N=12 <LQ – 7,8*
<b>Posto 1</b>	122 N=2 82,3–161,7*	159,75 N=2 95,6–224,0*	40,52 N=2 33,6– 47,4*	-	-	-
<b>Posto 2</b>	928,3 N=6 71,2–4168,8*	877,17 N=6 91,9–4044,2*	128,61 N=6 35,3–466,4*	290,21 N=6 35,5–1246,5	100,54 N=6 10,6–425,7*	106 N=6 11,6– 463,8*
<b>Posto 3</b>	267,31 N=2 152,5–382,1*	215,37 N=2 118,01–312,7*	39,12 N=2 24,3 – 54,0*	99,04 N=2 57,4–140,7*	31,6 N=2 16,8–46,4*	29,7 N=2 16,2–43,2*
<b>Posto 4</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Posto 5</b>	187,9 N=1 187,9	133,0 N=1 133,0	47,6 N=1 47,6– 47,6*	85,4 N=1 85,4	26,8 N=1 26,8	214,2 N=1 24,2
<b>Posto 6</b>	-	-	-	-	-	-

B= Benzeno; T= Tolueno; E= Etilbenzeno; m-X= m-Xileno; p-X= p-Xileno; o-X= o-Xileno; LQ benzeno= 5,6; LQ tolueno= 6,7; LQ etilbenzeno= 1,0; LQ m-xileno= 1,9; LQ p-xileno= 4,8; LQ o-xileno= 3,4; \* = mínimo – máximo

No posto 2 como apresentado na Tabela 10, foi onde encontrou-se os maiores níveis de BTEX, sendo o benzeno o composto que apresentou a maior concentração,  $928,3 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Como pode-se observar, a área de estudo das portarias, apresentou concentrações médias acima dos limites de quantificação dos compostos *m*-xileno, etilbenzeno e principalmente do composto tolueno com uma concentração de  $200,8 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Tabela 11: Concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em ar ambiente de postos de revenda de combustíveis e portarias, pelo método de amostragem ativa de área.

Postos	B	T	E	m-X	p-X	o-X
<b>Portarias</b>	21,1 N=22 <LQ-180,0*	24,0 N=21 <LQ-295,7*	85,3 N=21 8,2-622,4*	43,2 N=21 5,11-297,7*	≤ LQ N=21	12,7 N=21 <LQ - 110,6*
<b>Posto 1</b>	≤ LQ N=6	5,4 N=6 <LQ - 9,4*	17,1 N=6 11,0 - 23,0*	11,0 N=6 3,2- 18,6*	≤ LQ N=6	≤ LQ N=6
<b>Posto 2</b>	11,4 N=14 <LQ-56,4*	17,0 N=14 <LQ - 42,8*	17,0 N=14 <LQ -100,4*	17,0 N=14 <LQ - 46,4*	≤ LQ N=14 <LQ - 8,8*	≤ LQ N=14 <LQ - 13,2*
<b>Posto 3</b>	<LQ N=5 <LQ - <LQ*	<LQ N=5 <LQ - <LQ*	9,0 N=5 6,55-11,4*	5,5 N=5 3,28-8,18*	≤ LQ N=5	≤ LQ N=
<b>Posto 4</b>	10,2 N=8 <LQ - 28,9*	26,1 N=14 <LQ - 49,3*	5,7 N=8 <LQ - 10,6*	13,0 N=8 <LQ -29,2*	≤ LQ N=8 <LQ - 9,8*	4,0 N=8 <LQ - 8,8*
<b>Posto 5</b>	23,3 N=6 15,2-3*	21,0 N=6 <LQ - 34,1*	9,0 N=6 6,7-11,3*	14,2 N=6 7,3 - 20,0*	18,5 N=6 9,2 - 45,7*	10,2 N=6 7,0-12,6*
<b>Posto 6</b>	16,7 N=5 10,7-21,0*	8,3 N=5 <LQ-15,5*	7,6 N=2 7,3-7,9*	10,2 N=2 9,6-10,9*	8,8 N=2 8,4-9,2*	-

B= Benzeno; T= Tolueno; E= Etilbenzeno; m-X= m-Xileno; p-X= p-Xileno; o-X= o-Xileno; LQ benzeno= 5,6; LQ tolueno= 6,7; LQ etilbenzeno= 1,0; LQ m-xileno= 1,9; LQ p-xileno= 4,8; LQ o-xileno= 3,4; \* = mínimo - máximo

No método de amostragem ativa de área, foi observado que a maioria dos valores ficou acima dos limites de quantificação. O posto 4 foi aquele a deter os maiores valores de BTEX, e o tolueno foi o composto que apresentou a maior concentração média, no posto 4 (26,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Avaliando os resultados encontrados nas amostragens do grupo de trabalhadores das portarias da Fiocruz, podemos observar que nesta área também foram encontradas algumas concentrações médias acima do limite de quantificação (menos para o benzeno e o p-xileno, que ficaram abaixo do limite de quantificação), sendo o etilbenzeno o composto a apresentar a maior concentração média 85,3  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Nas portarias da Fiocruz encontramos tais concentrações, pois são locais de intenso tráfego, com uma grande passagem de veículos, que por sua vez liberam vapores contendo BTEX.

De acordo com Carrieri et al (2006), a população como um todo está exposta ambientalmente ao BTEX, já que ocorre uma volatilização dos solventes que estão presentes na gasolina que vem dos postos de revenda de combustíveis e das emissões dos veículos, onde isso tudo leva a uma difusão generalizada desses vapores para a atmosfera.

De acordo com Esmaelnejad et al (2013), valores elevados das concentrações médias podem ser resultado do volume de gasolina comercializada, que, em geral mostra uma relação direta com os níveis de concentrações de BTEX.

Estudos na literatura indicam que o volume de gasolina vendida em um posto pode alterar as concentrações de BTEX no ar dos mesmos. Como por exemplo, quando ocorre o abastecimento, tem-se a mistura dos vapores de gasolina provenientes das emissões veiculares juntamente com os vapores da gasolina abastecida, que podem influenciar os níveis de contaminação do ar da zona de respiração dos trabalhadores (PERIAGO et al., 1997; SOUZA, 2004).

Além da diferença entre os compostos também podemos observar a diferença entre os valores de máximo e mínimo, sendo a Tabela 10, aquela em que encontramos as maiores faixas de valores. Os valores apresentados na Tabela 10 representam a amostragem ativa pessoal, e deve ser analisada considerando que os trabalhadores avaliados exercem variadas funções dentro dos PRCs, que apresentam maior ou menor exposição aos vapores da gasolina. Desta forma, este tipo de estratégia amostral é mais representativo em relação aos níveis de exposição ao BTEX que o trabalhador está exposto, já que os postos apresentam pontos com concentrações de BTEX diferentes. Já os resultados apresentados na Tabela 11 mostram a exposição ao BTEX a partir da proximidade das bombas, ou dispersos ou na fonte de emissão.

Comparando os resultados da amostragem ativa deste estudo com outros, como por exemplo, o estudo realizado por Esmaelnejad et al (2013), onde a amostragem ativa do ar para determinação de BTEX foi realizada nas bombas de 8 postos de revenda de combustíveis em Shahreza (Irã), sendo coletadas amostras no inverno e no verão. As concentrações encontradas no inverno foram 268,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o benzeno, 442,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  para tolueno, 100,6  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o etilbenzeno e 360,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  para os xilenos, e no verão as concentrações foram 213,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o benzeno, 402,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  para tolueno, 90,8  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o etilbenzeno e 439,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  para os xilenos. Os valores encontrados por Esmaelnejad et al (2013) foram maiores que nesse estudo, principalmente em relação aos xilenos, sendo que o composto cujos resultados mais se aproximaram foi o benzeno.

Essas diferenças de concentrações podem ocorrer, pois são localidades e ambientes diferentes, que podem ter níveis de BTEX no ar distintos.

Os resultados encontrados neste estudo para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno, *p*-xileno e *o*-xileno foram inferiores aos limites máximos permitidos preconizados pela NIOSH e pela NR-15 do Ministério do Trabalho e Emprego (apresentados na Tabela 1).

Na Tabela 12 são apresentadas as faixas de concentrações médias deste trabalho comparadas com outros estudos, e pode-se observar que o presente trabalho apresentou faixas de concentrações muito acima dos demais.

Tabela 12: Faixas de concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) proveniente da amostragem ativa pessoal, comparadas com outros estudos.

<b>Estudo</b>	<b>Local</b>	<b>B</b>	<b>T</b>	<b>E</b>	<b><i>m</i>-X</b>	<b><i>p</i>-X (Xileno)</b>	<b><i>o</i>-X</b>
<b>COSTA-AMARAL (2017)</b>	Postos Rio de Janeiro	6,1 – 513	14,4 - 316	38,5 - 71,3	n.d	(12,6 – 4739)	n.d
<b>MAJUMBAR et al. (2010)</b>	Postos / Área Urbana Kolkata (Índia)	13,8 – 72	21 – 83,2	7,6 – 21,6	n.d	(22,1 – 57,3)	7,8 – 21,2
<b>GODOI et al (2010)</b>	Área Urbana Curitiba	1,8 – 9,9	4,4 – 14,2	1,3 – 2,8	n.d	(1,1 – 3,1)	0,7 – 2,1
<b>Este trabalho</b>	Postos Rio de Janeiro	122 – 926,2	133 – 877,1	26,4 - 128,6	19,5 – 240,2	5,1 – 100,5	4,7 – 106

Comparando com o trabalho realizado por Costa-Amaral et al (2017), que também foi feito em postos de revenda de combustíveis localizados no município do Rio de Janeiro, com técnicas de amostragens semelhantes, observamos que as concentrações encontradas no estudo de Costa-Amaral foram bem menores que no presente estudo. Isto se dá pois são regiões do Rio de Janeiro diferentes, podendo sofrer interferências de temperatura distintas e velocidade do vento, que contribuem para a dispersão dos poluentes.

Na Tabela 13 é apresentada uma comparação entre os resultados encontrados no presente estudo e outros realizados em diferentes cidades do Brasil.

O trabalho de Guedes (2014) realizado em Amargosa, Bahia, em 5 postos de combustíveis e amostragem ativa, apresenta semelhanças com este trabalho. O estudo encontrou concentrações para o benzeno de  $24,9 \mu\text{g m}^{-3}$  enquanto neste estudo a concentração do benzeno foi de  $14,1 \mu\text{g m}^{-3}$ ; já as concentrações do tolueno foram 5 vezes maiores no estudo Guedes (2014).

Comparando com o estudo de Correa et al (2012), realizado no Rio de Janeiro, em onze postos de combustíveis, utilizando o método de amostragem ativa próxima as bombas e amostras coletadas durante um período de 20 minutos, foram encontradas as concentrações de  $29,7 \mu\text{g m}^{-3}$  para o benzeno,  $47,7 \mu\text{g m}^{-3}$  para tolueno,  $23,3 \mu\text{g m}^{-3}$  para o etilbenzeno,  $46,9 \mu\text{g m}^{-3}$  para os *m+p*-xileno e  $14,3 \mu\text{g m}^{-3}$  para *o*-xileno.

Mesmo sendo valores que se aproximam, ainda apresentam uma certa diferença, essa diferença pode ter ocorrido devido a tempo de amostragem, onde no estudo Martins (2007) o tempo de coleta foram de 20 minutos e neste estudo foram de 5 horas.

Tabela 13: Concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) proveniente da amostragem ativa de área comparadas com estudos nacionais.

<b>Estudo</b>	<b>Local</b>	<b>B</b>	<b>T</b>	<b>E</b>	<b>m-X</b>	<b>p-X (Xileno)</b>	<b>o-X</b>
GUEDES (2014)	Postos Amargosa (Bahia)	24,9	106,6	18,6	29,3	27,2	21,7
CORREA et al. (2012)	Postos / Área Urbana Rio de Janeiro (RJ)	29,7	47,7	23,3	n.d	(46,9)	14,3
GROSJEAN et al. (1999)	Rodovia / Área Urbana Porto Alegre	24,9	43,1	13,7	n.d	(28,0)	11,0
OLIVEIRA et al. (2007)	Postos Niterói (RJ)	262	299	80,0	n.d	(168,0)	91,0
CRUZ et al. (2017)	Postos Salvador (BA)	211,9	107,5	17,5	n.d	(26,5)	n.d
Este trabalho	Postos Rio de Janeiro (RJ)	14,1	18,0	37,0	23,3	3,3	6,8

(Xileno) = somatório das concentrações dos xilenos de acordo com o estudo; n.d = não determinado

Comparando os níveis de BTEX obtidos neste estudo com estudos realizados em outras cidades do mundo (Tabela 14), nota-se que os valores encontrados neste trabalho são maiores que em Brimingham (Inglaterra), que é também, comparativamente, o estudo com as menores concentrações encontradas. Essas concentrações baixas podem ser explicadas pela baixa temperatura do clima da cidade de Brimingham (Inglaterra), o que diminui a evaporação dos compostos, levando a concentrações de BTEX mais baixas.

Já o estudo realizado em Cairo (Egito) foi aquele que apresentou as maiores concentrações de BTEX em comparação aos outros estudos. Essas altas concentrações no estudo Khoder et al (2007) que foi realizado no Cairo (Egito), que apresenta temperaturas médias mais altas, levando a um aumento da evaporação dos compostos

do BTEX, aumentando a concentração do mesmo na atmosfera (ESMAELNEJAD, et al., 2013). Essas variações também podem ser atribuídas às diferenças na composição das gasolinas utilizadas em outros países, além dos fatores sazonais e meteorológicos de cada local.

A comparação entre estudos é difícil de se realizar já que consistem de diferentes condições experimentais, métodos de amostragem e análises e que podem justificar as diferenças, muitas vezes, discrepantes, entre os valores.

As diferenças que podem ser observadas nas concentrações médias dos estudos internacionais presentes na Tabela 14, em relação a este estudo que se dá na cidade do Rio de Janeiro, pode estar relacionada, como sugere o estudo de Cruz et al (2017), a composição da gasolina brasileira que é misturada com 27% v/v de etanol anidro, que contribui para mudar a volatilidade do BTEX, e reduzir a emissão destes compostos para atmosfera.

Tabela 14: Concentrações médias de BTEX ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) proveniente da amostragem ativa de área comparadas com estudos internacionais.

Local	Local de Amostragem	B	T	E	<i>m</i> -X	<i>p</i> -X (Xileno)	<i>o</i> -X
LAN et al. (2013)	Rodoviária / Área Urbana Hochiminh	56,0	121,0	21,0	n.d	(64,0)	23,0
MAJUMDAR et al., (2011)	Área Urbana e Comercial Calcutá	29,2	45,4	13,1	n.d	(32,9)	11,9
BROCCO et al., (1997)	Rodovia / Área Urbana Roma	35,5	99,7	17,6	n.d	(54,6)	25,1
KHODER et al., (2007)	Postos Cairo	87,2	213,8	43,3	n.d	(140,8)	73,8
KIM et al., (2001)	Postos Birmingham	7,3	15,1	1,6	n.d	(5,2)	1,4
Este trabalho	Postos Rio de Janeiro	14,1	18	37	23,30	3,32	6,77

(Xileno) = somatório das concentrações dos xilenos de acordo com o estudo; n.d = não determinado

### 5.3 Razão de emissões

São conhecidas as interações metabólicas existentes na co-exposição de benzeno e tolueno, em que o tolueno e o benzeno são inibidores do metabolismo um do outro. A intensidade dessa inibição é dependente da dose, ou seja, pode não ocorrer em baixos níveis de exposição. Ademais, o tolueno pode ter uma ação supressora maior sobre o metabolismo do benzeno, do que o benzeno sobre o metabolismo do tolueno (ATSDR, 2004).

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que, de modo geral, nos postos, as concentrações de benzeno se mantiveram inferiores ou próximas as do tolueno, como pode ser observado no posto 1 (benzeno: 122,0 e tolueno: 159,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), no posto 2 (benzeno: 928,3 e tolueno: 877,2  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e no posto 5 (benzeno: 188,0 e tolueno: 133,0  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e nas portarias (benzeno: <LQ e tolueno: 200,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

As concentrações superiores de tolueno em alguns postos podem levar a uma maior influência do tolueno sobre a toxicidade do benzeno, podendo inibir os efeitos hematológicos e imunológicos induzidos pelo benzeno. A inibição dos efeitos hematológicos é independente da via de exposição e a intensidade depende da dose, além desses efeitos a co-exposição do benzeno com o tolueno pode levar a uma diminuição do dano ao DNA causado pelo benzeno (ATSDR, 2004).

Estudos indicam que as razões entre os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos ajudam a fornecer informações sobre fontes emissoras, uma vez que esses poluentes apresentam uma boa correlação entre si, sendo considerados como bons indicadores de fontes emissoras dos compostos de BTEX. E a razão que é mais utilizada como um indicador de emissões de tráfego é a razão tolueno/benzeno (T/B). Quando esta razão se encontra próxima de 1 indica emissões provenientes do tráfego rodoviário, onde o valor aumenta com a proximidade da fonte. Quando a razão apresenta valores significativamente menores indicam que essas espécies possam ter sido degradadas e quando apresentam valores mais elevados, podem apontar emissões recentes (KHODER, 2007; HOQUE et al., 2008; LIU et al., 2009).

Na Tabela 15 são apresentadas as razões das concentrações entre tolueno e benzeno para os postos e portarias deste estudo. Podemos observar que os Postos 1 e 2 apresentaram uma razão maior que 1, indicando que ocorre uma emissão veicular forte naquele ponto, já nas portarias o valor da razão foi muito acima de 1 (30), indicando emissão veicular recente. Esse valor alto nas portarias ocorre, pois, a localização das

portarias se encontram próximas a ruas e avenidas com grande circulação de automóveis. Os Postos 3 e 5 apresentaram valores das razões menores, mas próximos a 1, indicando uma emissão proveniente do tráfego nesses postos.

Tabela 15: Razão das concentrações médias de benzeno e tolueno nos PRCs e nas portarias com método de amostragem ativa pessoal.

<b>Local</b>	<b>Razão (T/B)</b>
<b>Portarias</b>	30,0
<b>Posto 1</b>	1,3
<b>Posto 2</b>	1,0
<b>Posto 3</b>	0,8
<b>Posto 5</b>	0,7

Tabela 16 são apresentadas as razões calculadas com os resultados obtidos na amostragem ativa pessoal em determinados pontos (em cima das bombas, no caso dos PRCs). Podemos observar que os Postos 5 e 6 apresentaram razões próximas a 1 e os Postos 1, 2 e 4 e as Portarias apresentaram razões maiores que 1 indicando emissão veicular recente.

Tabela 16: Razão das concentrações médias de benzeno e tolueno nos PRCs e nas portarias pelo método de amostragem ativa de área.

<b>Local</b>	<b>Razão (T/B)</b>
<b>Portarias</b>	1,1
<b>Posto 1</b>	1,0
<b>Posto 2</b>	1,4
<b>Posto 3</b>	-
<b>Posto 4</b>	2,5
<b>Posto 5</b>	0,9
<b>Posto 6</b>	0,5

Comparando as duas tabelas, nota-se que cada posto apresentou valores diferentes, devido, principalmente, aos resultados obtidos com as estratégias de

amostragem diferentes, onde na Tabela 15 temos a amostragem ativa fixa nos trabalhadores e na Tabela 16 tem a amostragem ativa fixas próximas as bombas.

Diferenças também foram observadas entre as razões T/B das Portarias (na Tabela 15 de 30,0 e na Tabela 16 de 1,1). Na amostragem ativa fixa em trabalhadores (resultados da Tabela 15), os cartuchos estão presos aos trabalhadores que, por sua vez, circulam pelas Portarias podendo ficar próximos às fontes de emissões e na amostragem ativa fixa em um local determinado, o cartucho fica imóvel, estando mais afastado das fontes de emissões, o que poderia levar a essa diferença nos valores.

Pode-se observar que nas duas tabelas nenhuma das razões apresentadas foram muito abaixo de 1, mostrando que nos postos estudados apresentam uma alta emissão de BTEX proveniente da emissão veicular. Haja vista, que os valores de razão T/B para fontes móveis (exaustão de carros) variam de 0,3-0,5 (SOUZA, 2011).

#### **5.4 Risco à saúde**

A presença dos compostos BTEX no ambiente de trabalho dos funcionários dos postos de revenda de combustíveis afeta a saúde dos mesmos, pois estão diretamente expostos a concentrações desses compostos, podendo levar a sintomas como sonolência, enjôo, tremor, dores de cabeça, inconsciência, dentre outros. Em vista aos vários riscos que a função frentista apresenta, o risco em relação a esses compostos, principalmente o benzeno, é alto, pois pode levar a geração de um câncer futuramente (MORIYAMA et al., 2017).

As concentrações de BTEX encontradas neste estudo foram relevantes e seus níveis são uma ameaça para a saúde dos trabalhadores. Uma das ameaças a saúde é o risco de desenvolvimento de um câncer, sendo um dos efeitos toxicológicos mais perigosos do BTEX, principalmente o benzeno. Foi observado que em pessoas que apresentam uma exposição ocupacional ao benzeno, tem um aumento na incidência de leucemia. Através do uso de modelos matemáticos, que foram baseados em estudos em humanos e animais, é possível estimar a probabilidade de uma pessoa vir a desenvolver um câncer por respirar ar contendo concentrações específicas de compostos químicos. Considerando que um indivíduo esteja exposto continuamente a um ar contendo benzeno em uma média de 13 - 45  $\mu\text{g m}^{-3}$ , suas chances de vir a desenvolver um câncer seriam maior do que 1 em 1.000 (EPA, 2005).

O grupo *European Scientific Expert* para os limites de exposição ocupacional, estima que o valor limite de exposição ocupacional de  $1600 \mu\text{g m}^{-3}$  reduziria o risco de vida útil estimados em até 0,25-3,3 casos adicionais de leucemia por 1000 trabalhadores expostos. A relativa exposição a agentes cancerígenos no local de trabalho estabelece um valor limite de exposição ao benzeno de  $3250 \mu\text{g m}^{-3}$ , durante 8 horas de trabalho por dia. Devido à pressão feita pelos setores industriais houve uma mudança, para atividades selecionadas, onde poderia ser permitido um valor limite máximo de  $9750 \mu\text{g m}^{-3}$ . Mas mesmo mantendo um valor de  $3250 \mu\text{g m}^{-3}$  ainda se tem um risco considerável de mortalidade na vida de um trabalhador (PERIAGO et al., 2005), sendo um equívoco seguir essa linha de pensamento, que por mais que se diminua os limites de exposição para benzeno, não existe limite seguro para o mesmo.

Por estudos realizados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é sabido que o benzeno é carcinogênico para humanos. A OMS estabelece que a exposição a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  de benzeno por um tempo de 15 anos pode levar ao aparecimento de 6 casos de leucemia em uma população de 1 milhão de habitantes, pois a intoxicação por BTEX, especialmente o benzeno, é gradativa e cumulativa, já que esses compostos são metabolizados e excretados lentamente pelo organismo (PERIAGO et al., 2005).

Nas Tabelas 17 e 18 estão presentes os resultados do Quociente de Risco (HQ) para os níveis de benzeno. É um parâmetro que demonstra os efeitos não carcinogênicos à saúde humana devido a um composto. Quando se apresenta um quociente de risco abaixo de 1, pode indicar que nenhum efeito adverso a saúde do trabalhador será observado durante o tempo de exposição, já quando o valor do quociente for acima de 1, indica prováveis efeitos adversos à saúde humana do trabalhador durante ao tempo de exposição.

Na Tabela 17 pode ser verificado que os postos 1, 3 e 5 apresentaram o valor do quociente de risco abaixo de 1 ( $\text{HQ} < 1$ ). Já no posto 2 podemos notar que o quociente do benzeno apresentou valor igual a 1 ( $\text{HQ} = 1$ ), mostrando ser provável efeitos adversos em relação a saúde dos trabalhadores.

Tabela 17: Avaliação de risco devido a exposição ao benzeno dos trabalhadores utilizando os dados obtidos com a amostragem ativa pessoal.

<b>Postos</b>	<b>LADD (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}</math>)</b>	<b>HQ</b>	<b>CR (25 anos de exposição)</b>
<b>Posto 1</b>	0,87	0,101	$23,75 \times 10^{-6}$
<b>Posto 2</b>	6,63	1,00	$181 \times 10^{-6}$
<b>Posto 3</b>	2,00	0,22	$54,6 \times 10^{-6}$
<b>Posto 5</b>	1,34	0,16	$36,6 \times 10^{-6}$

LADD= Life time average daily dose; HQ= Hazard Quotient; CR= Cancer Risk

Na Tabela 18, podem ser observados os níveis do Quociente de Risco (HQ) para os níveis de benzeno e em quatro dos seis PRCs estudados. O índice apresentado em todos os postos foi menor que 1.

Tabela 18: Avaliação de risco devido à exposição ao benzeno dos trabalhadores com amostragem ativa de área.

<b>Postos</b>	<b>LADD (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}</math>)</b>	<b>HQ</b>	<b>CR (25 anos de exposição)</b>
<b>Posto 2</b>	0,1	0,01	$2,73 \times 10^{-6}$
<b>Posto 4</b>	0,08	0,01	$2,2 \times 10^{-6}$
<b>Posto 5</b>	0,07	0,001	$2,00 \times 10^{-6}$
<b>Posto 6</b>	0,12	0,01	$3,27 \times 10^{-6}$

No estudo de Souza (2011) onde também foi realizado o cálculo para o Quociente de Risco para o composto benzeno em 3 postos de revenda de combustíveis, os valores encontrados para o primeiro posto foi de 4,22, o segundo posto foi de 9,31 e o terceiro posto apresentou um valor de 4,8, chegando a conclusão que são prováveis os efeitos adversos a saúde dos trabalhadores dos postos. Comparando os dois estudos observa-se que Souza (2011) apresentou valores maiores que no presente estudo, mas os postos 2 e 3 da Tabela 17, apresentou valor igual a 1 próximos aos resultados encontrados no estudo de Souza (2011), também indicando que esse posto apresenta um certo risco a saúde dos trabalhadores.

Lembrando que o Quociente de Risco (HQ) não é uma medida de risco, e sim apenas um ponto de partida para se estimar o risco (RODRICKUS, 1992).

Os valores encontrados para o risco de câncer para o benzeno em trabalhadores de postos de revenda de combustíveis ao longo de 25 anos de exposição ocupacional podem ser observados nas Tabelas 17 e 18.

Os resultados obtidos para o risco de câncer acumulado para os trabalhadores durante um período de exposição de 25 anos nos postos de revenda de combustíveis na Tabela 17 foram de  $23,75 \times 10^{-6}$  no posto 1;  $181 \times 10^{-6}$  no posto 2;  $54,6 \times 10^{-6}$  no posto 3 e  $36,6 \times 10^{-6}$  no posto 5, e na Tabela 18 foram de  $2,73 \times 10^{-6}$  no posto 2;  $2,2 \times 10^{-6}$  no posto 4;  $2 \times 10^{-6}$  no posto 5 e  $3,27 \times 10^{-6}$  no posto 6, observando que os valores se encontram acima do valor limite para o risco de câncer proposto pela USEPA que é igual  $1,0 \times 10^{-6}$ .

Observando as duas tabelas percebe-se que na Tabela 17 os valores para o risco ao câncer foram mais altos que na Tabela 18 e o Posto 2 na Tabela 17 apresentou o maior valor encontrado. Esse valor alto no posto 2 ( $181 \times 10^{-6}$ ) pode ocorrer devido ao volume de gasolina comercializada ser maior.

Em comparação a outros estudos, realizado por Cruz et al (2017) que realizou análise ambiental em postos de revenda de combustíveis na cidade de Salvador, o risco de câncer encontrado em 10 postos foi muito acima dos valores limites, sendo 40 a 378 vezes maior que o limite.

No estudo de Edokpolo et al (2014), que realizou os mesmos cálculos de risco para câncer para postos de revenda de combustíveis que neste presente estudo, foram feitas seis análises em diferentes postos, obtendo os seguintes resultados para o risco ao câncer: para a análise 1 foram  $670 \times 10^{-6}$ , análise 2 foram  $320 \times 10^{-6}$ , análise 3 foram  $170 \times 10^{-6}$ , análise 4 foram  $100 \times 10^{-6}$ , análise 5 foram  $90 \times 10^{-6}$  e análise 6 foram  $160 \times 10^{-6}$ . Por mais que os resultados encontrados neste estudo estejam acima do limite estipulado, ainda sim foram menores que no estudo de Edokpolo et al (2014), somente o posto 2 ( $181 \times 10^{-6}$ ) se aproximou dos resultados encontrados pelo estudo.

Resultados mais próximos foram relatados por Souza (2011), estudando risco à saúde de trabalhadores em 3 postos de revenda de combustíveis. Este verificou risco para câncer por um período de 30 anos, os resultados foram  $23,0 \times 10^{-6}$  no posto 1;  $42,9 \times 10^{-6}$  no posto 2 e  $27,6 \times 10^{-6}$  no posto 3 para mulheres e  $21 \times 10^{-6}$  no posto 1;  $41,1 \times 10^{-6}$  no posto 2 e  $26,4 \times 10^{-6}$  no posto 3 para homens.

Através dos resultados podemos ver que os riscos de câncer são muito altos em todos os postos, pois estes valores estão 2-200 vezes acima do limite estabelecido pela USEPA (2005), o que torna necessário a adoção de medidas que minimizem os riscos,

tais como o uso de equipamentos de proteção individual, a supervisão de agências responsáveis e o monitoramento de exposição.

A imposição de valores seguros para o benzeno deveria ser revista, já que não existe valor seguro para o benzeno, pois durante uma exposição em longo prazo, mesmo em concentrações baixas, há riscos à saúde, principalmente de efeitos sistêmicos e carcinogênicos.

### **5.5 Ácido *trans, trans*-mucônico (AttM)**

Para se avaliar a exposição ambiental e ocupacional à xenobióticos como o benzeno são utilizados biomarcadores. Dentre os biomarcadores utilizados na avaliação de exposição ocupacional e ambiental ao benzeno um dos mais utilizado é o ácido *trans, trans*-mucônico (AttM).

O objetivo da avaliação da exposição é a mensuração da intensidade, da frequência e da duração da exposição humana a um agente presente no ambiente. Na sua forma mais complexa descreve a magnitude, a duração, a via de exposição, o tamanho, a natureza, a classe da população exposta, e as incertezas deste processo (OGA et al., 2008).

Ao se estudar os efeitos causados pelo o benzeno a saúde humana, observa-se que em seu metabolismo o *trans*-di-hidro di-hidroxi-benzeno (benzeno di-hidrdiol) é primeiramente biotransformado em *cis, cis*-muconaldeído, em seguida em *cis, trans*-muconaldeído, e então em *trans, trans*-muconaldeído, para finalmente ser oxidado em ácido *trans, trans*-mucônico, este processo de biotransformação ocorre principalmente no fígado (BOOGAARD e VAN SITTERT, 1995; ARNOLD et al., 2013).

Na biotransformação do benzeno para AttM observa-se uma concentração máxima do produto em aproximadamente 5,1 horas sendo que 3,9% do benzeno absorvido é convertido em AttM e excretado pela urina (BOOGAARD e VAN SITTERT, 1995).

Um dos grandes problemas da utilização do AttM como biomarcador do benzeno é a sua especificidade, já que o consumo de ácido sórbico (presente em alimentos como derivados de queijo e enlatados) e sua metabolização também produz o AttM. Assim, mesmo que apenas 0,12% a 0,18% do ácido sórbico seja absorvido pelo organismo humano e excretado na urina como AttM, isto produz um fator de confundimento na avaliação do AttM em indivíduos não fumantes expostos a níveis baixos de benzeno e

com uma dieta de aproximadamente de 500 mg dia<sup>-1</sup> de ácido sórbico (DUCOS et al., 2008; RUPPERT et al., 1997). Sendo uma forma para contornar essa limitação, realizar um monitoramento do AttM antes e no final de uma jornada de trabalho (SANTOSA et al., 2017)

Na Tabela 19 se encontra a correlação entre as concentrações médias de benzeno com seu indicador de exposição de dose interna o AttM. Pode ser observado que os dados não apresentaram correlação, uma vez que era esperado que quanto maior fosse a concentração de benzeno no ar, maior seria a concentração de AttM na urina do trabalhador exposto. Esta informação corrobora com estudos que sugerem que o AttM não é o biomarcador ideal para indicar exposição ao benzeno (GONÇALVES et al., 2017; SANTOSA et al., 2017).

Tabela 19: Coeficiente de correlação de Spearman entre os níveis de benzeno no ar (amostragem ativa fixa nos trabalhadores) e os níveis do biomarcador de exposição ao benzeno, ácido *trans,trans*-mucoônico (AttM).

		Attm
Trabalhadores Portarias (n=12)	Benzeno	-0,317
Trabalhadores PRCs (n=22)	Benzeno	-0,117

Essa falta de correlação entre os resultados do indicador AttM e as concentrações médias dos trabalhadores dos postos de revenda de combustíveis, pode ser explicada também pelo fato do AttM não ser um indicador específico de exposição ao benzeno, já que a ingestão de ácido sórbico (sorbato), um aditivo alimentar que se encontra presente em vários alimentos, como queijo e enlatados, é um fator de confundimento.

Outra possível explicação é a influência do tolueno sobre o benzeno, ou seja, quando se tem uma exposição concomitante, como é o caso dos PRCs, o mesmo pode vir a interferir sobre o metabolismo do benzeno, diminuindo a excreção de AttM.

## 6. CONCLUSÕES

Neste estudo foram realizadas avaliações ambientais com amostragens passiva e ativas. A amostragem passiva apresentou valores menores que os limites de quantificação, o que pode ser explicado pelas fortes ações dos ventos, variações de temperatura e a técnica de amostragem escolhida não ter sido adequada.

As amostragens ativas foram consideradas mais adequadas em comparação com a amostragem passiva, pois os resultados encontrados foram, em sua maioria, valores acima dos limites de quantificação. As concentrações BTEX se mantiveram dentro dos limites preconizados pela NIOSH e pela NR-15 Ministério do Trabalho e Emprego, lembrando que para o benzeno não se deve ter limites seguros pois é um carcinógeno. As portarias da Fiocruz apresentaram concentrações de BTEX próximas ou maiores em comparação com o grupo exposto ocupacionalmente dos postos de revenda de combustíveis, logo não sendo uma boa população comparativa.

As razões de emissão encontradas nesse estudo mostraram que a emissão veicular é um dos fortes fatores que influenciam o aumento das concentrações de BTEX na atmosfera também nos postos de revenda de combustíveis e das portarias.

Foram realizados os cálculos para risco à saúde, como quociente de risco ou risco de não-câncer e o risco ao câncer. Os resultados do quociente de risco foram elevados em dois postos, mostrando que pode haver efeitos adversos a saúde dos trabalhadores desses postos. Em relação ao risco de câncer, os valores em todos os postos nas duas amostragens ativas foram acima do limite preconizado pela USEPA (2005), indicando uma alta probabilidade dos trabalhadores dos postos de revenda de combustíveis virem a desenvolver um câncer e indica ser necessário mudanças no ambiente ocupacional dos trabalhadores dos postos.

Além disso o indicador de dose interna, ácido *trans, trans*-mucônico, para o benzeno não apresentou correlação com as concentrações de benzeno dos trabalhadores dos postos e portarias.

É importante ressaltar que os resultados encontrados e discutidos ao longo desta dissertação devem ser tratados como significativos e não conclusivos, pois há uma necessidade de monitoramento contínuo para que se tenha conclusões mais definitivas.

## REFERÊNCIAS

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Biological Exposure Indices, p. 59, 2005.

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Documentation of the biological exposure indices, p. 1-18, 2010.

ADAMS, J. C.; DILLS, R. L.; MORGAN, M. S.; et al. A physiologically based toxicokinetic model of inhalation exposure to xylenes in Caucasian men. *Regul Toxicol Pharmacol*, v. 43, n<sup>o</sup>. 2, p. 203-214, 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological Profile for Benzene. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA*. 438p, 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Benzene. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta*, 2017.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Case studies in Environmental Medicine: Benzene toxicity. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA*. P. 32, 2001.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toluene. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta*, 2017.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological profile for ethylbenzene. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta*, 2010.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological profile for xylene. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta*, 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Interaction Profile for BTEX. *U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta*, 2004.

AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENIST (ACGIH). *Threshold Limit Values for Chemicals Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*. Cincinnati, OH, 2003.

ANDRADE, J.A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C.S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclética Química*, v. 35 n. 3 p. 17-43, 2010.

ANDREWS, L.S.; LEE, E.W.; WITMER, C.M. Effects of toluene on the metabolism, disposition and hemopoietic toxicity of <sup>3</sup>H benzene. *Biochemical Pharmacology*, v. 26 p. 293-300, 1977.

ANP, AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, Gás Natural Veicular Mercado em Expansão, Nota Técnica ANP nº 23, 2003.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DA PREVIDÊNCIA SOCIAL – AEPS, p. 576, 2012.

ARNOLD, S. M.; ANGERER, J.; BOOGARD, P. J.; HUGHES, M. F.; O’LONE, R. B.; ROBISON, S. H.; SCHNATTER, A. R. The use of biomonitoring data in exposure and human health risk assessment: benzene case study. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 43, n. 2, p. 119-153, 2013.

BAELUM, J.; MOLHAVE, L.; HANSEN, S. H. Hepatic metabolism of toluene after gastrointestinal uptake in humans. *Scand Journal Work Environmental Health*, v. 19, nº. 1, p. 55-62, 1993.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BADJAGBO, K.; LORANGER, S.; MOORE, S.; TARDIF, R.; SAUVÉ, S. BTEX exposures among automobile mechanics and painters and their associated health risks. *Hum. Ecol. Risk Assess*, v. 16, p. 301–316, 2010.

BARALE, R. Genotossita del benzene, p. 41-50. In: minoia c., apostoli p. & bartolucci g.b. (orgs.) ii benzene: tossicologia, ambienti di vita e di lavoro. Milão: Ed Morgan, 1995.

BARATA-SILVA, C.; et al. Benzeno: reflexos sobre a saúde pública, presença ambiental e indicadores biológicos utilizados para a determinação da exposição. *Cadernos Saúde Coletiva*, v. 22, n. 4, p. 329–342, 2014.

BARRETO, G. E. S. Estudo do efeito dos metabólitos do benzeno e tolueno sobre as mitocôndrias cerebrais e hepáticas de ratos. *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2005.

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*. 2008.

BOOGAARD, P. J.; VAN SITTERT, N. J. Biological monitoring of exposure to BUCZYNSKA, A. J.; KRATA, A.; STRANGER, M.; FLAVIA LOCATELI GODOI, A.; KONTOZOVA-DEUTSCH, V.; BENCS, L.; NAVEAU, I.; ROEKENS, E.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric BTEX concentrations in an area with intensive street traffic. *Environment*, v. 43, p. 311-318, 2009.

BOOGAARD, P. J.; VAN SITTERT, N. J. Biological monitoring of exposure to benzene: a comparison between S-phenylmercapturic acid, trans,trans-muconic acid, and phenol. *Occupational Environmental Medicine*, v. 52, p. 611-620, 1995.

BROCCO, D. et al., Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*. v. 31, p. 557-566, 1997.

CAGLIARI, J.; FEDRIZZI, F.; FINOTTI, A. R.; TEIXEIRA, C. E.; DO NASCIMENTO, I. Volatilization of monoaromatic compounds (benzene, toluene and xylenes; BTX) from gasoline: effect of the ethanol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 29, p. 808-812, 2010.

CALDERON-GUZMAN, D.; HERNANDEZ-ISLAS, J. L.; ESPITIA, I. R. V.; et al. Effect of toluene and cresols on Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase, and serotonin in rat brain. *Regul Toxicol Pharmacol*, v. 41, n<sup>o</sup>. 1, p. 1-5, 2005.

CAMPOS, M. A. A.; FERNANDES, A. P. S. M.; ANDRÉ, L. C. Avaliação da exposição ocupacional ao benzeno em trabalhadores frentistas e analistas de combustíveis utilizando o Teste Cometa como biomarcador de genotoxicidade. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 2017.

CAPPEART, N. L. M.; KLIS, S. F. L.; MUIJSER, H.; et al. Differential susceptibility of rats and guinea pigs to the ototoxic of ethyl benzene. *Neurotoxicol Teratol*, v. 24, n<sup>o</sup>. 4, p. 503-510, 2002.

CARRIERI, M.; BONFIGLIO, E.; ESCAPELLATO, M. L.; MACCÀ, I.; TRANFO, G.; FARANDA, P.; PACI, E.; BARTOLUCCI, G. D. Comparison of Exposure Assessment Methods in Occupational Exposure to Benzene in Gasolina filling-station Attendants. *Toxicology Letters*, v. 162, p. 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.

CARVALHO, L. V. B.; COSTA-AMARAL, I. C.; MATTOS, R. C. O. C.; LARENTIS, A. L. Exposição ocupacional a substâncias químicas, fatores socioeconômicos e saúde do trabalhador: uma visão integrada. *Saúde Debate*, v. 41, n. 2, p. 313-326, 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br>> Acesso em 12 out 2017.

COSTA-AMARAL, I. C.; CARVALHO, L. V. B.; PIMENTEL, J. N. S.; PEREIRA, A. C.; VIEIRA, J. A.; CASTRO, V.S.; BORGES, R. M.; ALVES, S. R.; NOGUEIRA, S. M.; TABALIPA, M. M.; OTERO, U. B.; OLIVEIRA, K. M. P. G.; CORRÊA, S. M.; FONSECA, A. S. A.; MOREIRA, J. C.; PERES, F.; TEIXEIRA, L. R.; MENEZES, M. A. C.; COSTA-MATTOS, R. C. O.; LARENTIS, A. L.; SARCINELLI, P. N. Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*; 2017.

CORREA, S.M; ARBILLA, G.; MARQUES, M.R.C.; OLIVEIRA, K. M. P. G. The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere. *Atmospheric Pollution Research*, v. 3, p. 163-169, 2012.

CRUZ, L. P. S.; ALVES, L. P.; SANTOS, A. V. S.; ESTEVES, M.B.; GOMES, I. V. S.; NUNES L. S. S. Assessment of BTEX concentrations in air ambiente of gas stations using passive sampling and health risks for workers. *Journal of Environmental Protection*, v. 8, p. 12-25, 2017.

DAPPER, S. N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R. Poluição do ar como fator de risco para saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. *Estudos Avançados*, v. 30, p. 86, 2016.

DE OLIVEIRA, K. M. P. G.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; GATTI, L. V. Exposure to volatile organic compounds in an ethanol and gasoline service station. *Bull Environ Toxicol*, v. 79, p. 237-241, 2007.

DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. *Journal of Chromatography A*, n. 843, p. 163-177, 1999.

DUCOS, P.; BERODE, M.; FRANCIN J. M.; et al. Biological monitoring of exposure to solvents using the chemical itself in urine: Application to toluene. *Int Arch Occup Environ Health*, v. 81, n<sup>o</sup>. 3, p. 273-284, 2008.

DU, Z. et al. Evaluation of a new passive sampler using hydrophobic zeolites as adsorbents for exposure measurement of indoor BTX. *Analytical Methods*, v. 5, p. 3463-3472, 2013.

ENGSTROM, K.; ELOVAARA, E.; AITIO, A. Metabolismo of ethylbenzene in the rat during long-term intermittent inhalation exposure. *Xenobiotica*, v. 15, p. 281-286, 1985.

EPA. Toxicological Review of toluene. *U.S Environmental Protection Agency*. 2005.

ERNSTGARD, L.; SJOGREN, B.; WARHOLM, M.; et al. Sex differences in the toxicokinetics of inhaled solvent vapors in humans. *Toxicol Appl Pharmacol*, v. 193, n<sup>o</sup>. 2, p. 147-157, 2003.

ESMAELNEJAD, F.; HAJIZADEH, Y.; POURZAMANI, H.; AMIN, M. M. Monitoring of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene isomers emission from Shahreza gas stations in 2013. *International Journal of Environmental Engineering*, 2013.

FABER, W. D.; ROBERTS, L. S. G.; STUMP D. G.; et al. Two generation reproduction study of ethylbenzene by inhalation in Crl-CD rats. *Birth Defects Res B Dev Reprod Toxicol*, v. 77, n<sup>o</sup> 1, p. 10-21, 2006.

FANG, Z.; SONNER, J.; LASTER, M. J.; et al. Anesthetic and convulsant properties of aromatic compounds and cycloalkanes: Implications for mechanisms of narcosis. *Anesth Analg*, v. 85, n<sup>o</sup>. 5, p. 1097-1104, 1996.

FOSTER, L. M. K.; TANNHAUSER, M.; TANNHAUSERS. L. Toxicologia do tolueno: aspectos relacionados ao abuso. *Revista Saúde Pública*, v. 28, n<sup>o</sup>. 2, p. 167-172, 1994.

FUCIARELLI, A. F.; NISHI, T.; IGARASHI, M.; et al. Ethylbenzene two-week repeated-dose inhalation toxicokinetic study report. *National Institute of Environmental Health Services*, 2000.

GIARDINI, I.; POÇA, K. S.; SILVA, V. S. P.; M, M. S. C.; FRIEDRICH, K. Vigilância sanitária em postos de revenda de combustíveis: aplicação de um modelo para integrar ações e promover saúde do trabalhador. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*; 2017.

GODISH, T. Air Quality. 2<sup>a</sup> Ed. *Lewis Publishers, Inc.* 1991.

GONÇALVES, E.S.; BORGES, R.M.; CARVALHO, L.V.; ALVES, S.R.; ANDRÉ, L.C.; MOREIRA, J.V.; Estratégias analíticas com cromatografia e espectrometria de massas para biomonitorização da exposição ao benzeno pela determinação do ácido S-fenilmercaptúrico urinário. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, v. 42, 2017.

GONZALEZ-RECHE, L. M.; SCHETTGEN, T.; ANGERER, J. New approaches to the metabolism of xylenes: Verification of the formation of phenylmercapturic acid metabolism of xylenes.v. 77, p. 80-85, 2003.

GORDON, S. M.; WALLACE, L. A.; BRINKMAN, M. C.; et al. Volatile organic compounds as breath biomarkers for active and passive smoking. *Environmental Health Perspectives*, v. 110, p. 689-698, 2002.

GROSJEAN, E., RASMUSSEN, R.A., GROSJEAN, D., Toxic air contaminants in Porto Alegre, Brazil. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 1970- 1978. 1999.

HARPER, C.; LICCIONE J. J. Toxicological profile for automotive gasoline. Department of Health and Human Services, 1995.

HELENO, F. F.; DE QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por Headspace em microextração em fase sólida. *Química Nova*, v. 33, n<sup>o</sup> 2, 2010.

HOQUE, R. R.; KHILLARE, P. S.; AGARWAL, T.; SHRIDHAR, V.; BALACHANDRAN, S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science Total Environ*, v. 392, n<sup>o</sup> 1, p. 30-40, 2008.

ITO, T.; YOSHITOME, K.; HORIKE, T.; et al. Distribution of inhaled m-xylene in rat brain and its effect on GABAA receptor binding. *Journal Occup Health*, v. 44, n<sup>o</sup> 2, p. 69-75, 2002.

JANASIK, B.; JAKUBOWSKI M.; WESOLOWSKI, W. Unmetabolized VOCs in urine as biomarkers of low level occupational exposure. *Int Journal Occupational Medical Environment Health*, v. 81, n<sup>o</sup> 4, p. 443-449, 2008.

JANG, J. Y.; DROZ, P.O.; KIM, S. Biological monitoring of workers exposed to ethylbenzene co-exposed to xylene. *Int Arch Environ Health*, v. 74, p. 31-37, 2001.

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

KIM, Y.M., HARRAD, S., HARRISON, R.M., Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 997–1004, 2001

KNECHT, U.; RESKE, A.; WOITOWITZ, H.; Biological monitoring of standardized exposure to ethylbenzene: Evaluation of biological tolerance (BAT) value. *Arch Toxicol.* v. 73, p. 632-64, 2000.

LAN, T. T. N; MINH, P. A. BTEX pollution caused by motorcycles in the megacity of HoChiMinh. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, p. 348-356, 2013.

LIU, J.; ZHANG, Y.; ZANG, J.; WANG, X.; LIU, Y.; SUN, Z. Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. *Science Total Environ*, v. 408, n<sup>o</sup>. 1, p. 109-116, 2009.

MAJUMDAR, D., MUKHERJEEA, A. K., SEN, S., BTEX in Ambient Air of a Metropolitan City. *Journal of Environmental Protection.* v. 2, p. 11-20, 2011.

MARTINS, E. M. et al. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere*, v. 67, p. 2096-2103, 2007.

MARTIN, N. A. et al. Studies using the sorbent CarbopackX for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 1963-1973, 2003.

MCDERMOTT, C.; ALLSHIRE, A.; VAN PELT, F. N.; et al. Sub-chronic toxicity of low concentrations of industrial volatile organic pollutants in vitro. *Toxicol Appl Pharmacol*, v. 219, n<sup>o</sup>. 1 p. 85-94, 2007.

MEHRJERDI, M. H.; TAHMASEBI, N.; ABADI, A. B.; FALLAHZADEH, H.; ESMAIELIAN, S.; SOLTANIZADEH, K. The investigation of exposure to benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) with Solid Phase Microextraction Method in gas station in Yazd province. *Iran S. Medical Journal*, v. 16, p. 419-427, 2014.

MENDES, M.; MACHADO, J. M. H.; et al. Normas ocupacionais do benzeno: uma abordagem sobre os riscos e exposição nos postos de revenda de combustíveis. *Revista brasileira de Saúde Ocupacional*, v. 42, 2017.

MERCK. Merck KGaA. Darmstadt, Germany, 2001. Disponível em: <<http://www.merck-chemical.com>>. Acesso em 20 out. 2017.

MILLER, E. C. Some current perspectives on chemical carcinogenesis in humans and experimental animals. *Cancer Research*, v. 38, p. 1479-1496, 1978.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO (MTE). NR-15. Atividades e operações insalubres, anexos 11, 12, 13 e 13<sup>a</sup>, 1978. Disponível em:

<<http://www.mte.gov.br/legislacao/normasreguladores/nr15.asp>> Acesso em 20 nov 2017.

MODJTAHEDI, B. S.; MAIBACH, H. I. In vivo percutaneous absorption of benzene in man: forearm and palm. *Food Chemical Toxicology*, v. 46, p. 1171-1174, 2008.

MORIYAMA, I. N. H.; PINTO, V. R. S.; SANTANA, L. G.; PINTO, A. C.; POLDI, R. M. V.; ALMEIDA, I. M. Prevenção da exposição ocupacional ao benzeno em trabalhadores de postos de revenda de combustíveis: a experiência do estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*; 2017.

MOURA-CORREA, M. J. Prevalência da exposição ocupacional ao benzeno e mortalidade por leucemia entre os expostos: estimativas para o Brasil [tese]. *Salvador: Universidade Federal da Bahia*; 2014.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH – NIOSH. *Centers for Disease Control and Prevention*. 1992.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). Hydrocarbons and Aromatic method 1501. Method for determination of Hydrocarbons and Aromatic in ambient using CSC anasorb adsorption and gas chromatography/FID. *Manual of Analytical Methods (NMAM)*, p. 3-7, 2003.

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*, v. 13, p. 524– 530, 2008.

NOMIYAMA, K.; NOMIYAMA, H. Respiratory elimination of organic solvents in man: Benzene, toluene, n-hexane, trichloroethylene, acetone, ethyl acetate and ethyl alcohol. *Internationales Archiv Arbeitsmedizin*, v. 32 p. 85-91, 1974a.

NOMIYAMA, K.; NOMIYAMA, H. Respiratory retention, uptake and excretion of organic solvents in man: Benzene, toluene, n-hexane, trichloroethylene, acetone, ethyl acetate and ethyl alcohol. *Internationales Archiv Arbeitsmedizin*, v. 32, p. 75-83, 1974b.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L. G.; OPORTUS, M.; REYES, P. Efeito do crom nas propriedades catalíticas da MCM-41. *Química Nova*, v. 28, n<sup>o</sup>. 21, p. 37-41, 2005.

OLIVEIRA, K.M.P.G.; ARBILLA, G.; SILVA, L.S.V. Monitoramento de BTEX em um Posto de Combustível na Cidade de Niterói. *Universidade Ferderal Fluminense*, 2007.

OGA, S.; CAMARGO, M.M.A.; BATISTUZZO, J.A.O. Fundamentos de Toxicologia. 3<sup>a</sup> ed. *Editores Atheneu*. 2008.

ORGANIZACAO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS. Disponível em: <<http://www.who.int/em/>>. Acesso em 21dez 2017.

PELLIZZARI, E. D.; WALLACE, L. A.; GORDON, S. M. Elimination kinetics of volatile organics in humans using breath measurements. *Journal Exposure Anal Environ Epidemiol*, v. 2, p. 341-355, 1992.

PERIAGO, J. F.; PRADO, C. Evolution of occupational exposure to environmental levels of aromatic hydrocarbons in service station. *Oxford University*, v. 49, n.º. 3, p. 233-240, 2005

PERIAGO, J. F.; ZAMBUDIO A, PRADO C. Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography. *Journal Chromatogr A*. v.778, p.263–268, 1997.

PRYOR, G.; REBERT C.; KASSAY, K.; et al. The hearing loss associated with exposure to toluene is not caused by a metabolite. *Brain Res Bull*, v. 27, p. 109-113.

RIBANI, M, BOTTOLI, C. B. G., MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIO DE JANEIRO (Cidade). SECRETARIA Municipal de Urbanismo. *Portal Eletrônico*. Rio de Janeiro: disponível em <<http://www2.rio.rj.gov.br/smu/>>. Acessado em 12 dez 2017.

RIO DE JANEIRO (Cidade). SECRETARIA Municipal do Meio Ambiente. *Portal Eletrônico*. Rio de Janeiro: disponível em <<http://www.rio.rj.gov.br/web/smac/>>. Acessado em 12 dez 2017.

RUPPERT, T. SCHERER, G.; TRICKER, A. R.; ADLKOFER, F. Trans,trans-muconic acid as a biomarker of non-occupational environmental exposure to benzene. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, v. 69, p. 247, 1997.

SAILLENFAIT, A. M.; GALLISSOT, F.; MOREL, G.; BONNET, P. Developmental toxicities of ethylbenzene, ortho-, meta-, para-xylene and technical xylene in rats following inhalation exposure. *Food and Chemical Toxicology*, v. 41, p. 415-429, 2003.

SAMS, P. A.; LOIZOU, G. D.; CROCKER, J.; et al. Metabolism of ethylbenzene by human liver microsomes and recombinant human cytochrome P450s (CYP). *Toxicol Lett*, v. 147, n.º. 3, p. 253-260, 2004.

SANTOS, M. A.; TÁVORA B. E.; KOIDE, S.; CALDAS, E. D. Human risk assessment of benzene after gasoline station fuel leak. *Revista Saúde Pública*, v. 47, n.º. 2, p. 335-344, 2013.

SANTOS, G. L. G. Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás. *Universidade Federal da Bahia*. 2014.

SANTOSA, M. V. C.; FIGUEIREDO, V. O.; ARCURI, A. S. A.; COSTA-AMARAL, I. C.; GONÇALVES, E. S.; LARENTIS, A. L. Aspectos toxicológicos do benzeno, biomarcadores de exposição e conflitos de interesse. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, v. 42, 2017

SHIM, H.; YANG, S. T. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in fibrous-bed bioreactor. *Journal Biotechnol*, v. 67, n<sup>o</sup> 2-3, p. 99-112, 1999.

SILVA, F. L. N.; SANTOS, R.; MACHADO, J. M. N.; SILVA, R. L. G. N. P. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos de Estado do Piauí. *Química Nova*, v. 32, n.1, p. 56-60, 2009.

SILVA T. F.; RODRIGUES, D. R. F.; SOARES A. M. T.; ALMEIDA, M. S.; SARCINELLI, P. N.; MATTOS, R. C. O. C.; LARENTIS, A. L.; MATOS, G. G. O. Ototoxicidade dos hidrocarbonetos presentes na gasolina: uma revisão de literatura. *Revista CEFAC*, v. 20, n. 1, p. 110-121, 2018.

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.

TAHTI, H. The neurotoxicity of organic-solvents, studied with in vitro models. *Altern Lab Anim*, v. 20, p. 290-296, 1992.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S. Contaminação de Águas por BTXs e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p.441-446, 2004.

TRAVIS, C. C.; BOWERS, J. C. Protein binding of benzene under ambient exposure conditions. *Toxicology and Industrial Health*, v. 5, n. 6, p. 1017-1024, 1989.

TUNG, E. W. Y.; PHILBROOK, N. A.; MACDONALD, K. D. D.; WINN, L. M. DNA Double-Strand Breaks and DNA Recombination in Benzene Metabolite-Induced Genotoxicity. *Toxicological Sciences*, v. 126, n.2, p. 569-577, 2012.

TUNSARINGKARN, T.; SIRIWONG, W.; RUNGSIYOTHIN, A.; NOPPARATBUNDIT, S. Occupational exposure of gasoline station workers to BTEX compounds in Bangkok, Thailand. *International Journal of Occupational and Environment Medicine*, v. 3, n. 3, p. 117-125, 2012.

U.S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund: Human Health Evaluation Manual Supplemental Guidance “Default Exposure Factors”. Disponível em: <[http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/pdf/oswer\\_directive\\_9285\\_6-03.pdf](http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/pdf/oswer_directive_9285_6-03.pdf)>. Acesso em 24 jan 2018.

VALENTE, D.; COSTA-AMARAL, I. C.; CARVALHO, L. V. B.; SANTOS, M. V. C.; CASTRO, V.S.; RODRIGUES, D. R. F.; FALCO, A.; SILVA, C. B.; NOGUEIRA, S. M.; GONÇALVES, E. S.; MOREIRA, J. C.; ANDRÉ, L. C.; TEIXEIRA, L. R.; SARCINELLI, P. N.; SISENANDO, H. A.; OLIVEIRA, J. A.; COSTA-MATTOS, R. C. O.; LARENTIS, A. L. Utilização de biomarcadores de genotoxicidade e expressão genica na avaliação de trabalhadores de postos de combustíveis expostos a vapores de gasolina. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*; 2017.

VAN KLEEF, R. G. D. M.; HENK, P. M.; VIJVERBERG, H. P. M.; et al. Selective inhibition of human heteromeric  $\alpha 9\alpha 10$  nicotinic acetylcholine receptors at a low agonist concentration by low concentrations of ototoxic organic solvents. *Toxicol In Vitro*, v. 22, n<sup>o</sup>. 6, p. 1568-1572, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Environmental Health Criteria; 214. Human exposure assessment. Geneva: International Programme on Chemical Safety. ICPS, Geneva, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Environmental Health Criteria. 150. Benzene. IPCS, Geneva, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Environmental Health Criteria. 150. Air quality guidelines. IPCS, Geneva, 2000.