UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises
Toxicológicas

Avaliação da exposição ocupacional a praguicidas
organofosforados em estufas de flores na região do
Alto Tietê - São Paulo

Camilla Gomes Colasso

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:

Prof. Dr. Mauricio Yonamine

São Paulo
2011

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Colasso, Camilla Gomes

C683a Avaliação da exposição ocupacional a praguicidas organofosforados
em estufas de flores na região do alto tiete – São Paulo / Camilla
Gomes Colasso. -- São Paulo, 2011.
239p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Análises Clínicas
e Toxicológicas.

Orientador: Yonamine, Mauricio

1. Toxicologia ocupacional 2. Pesticidas : Análise química
I. T. II. Yonamine, Mauricio, orientador.

615.902 CDD

Camilla Gomes Colasso

**Avaliação da exposição ocupacional a praguicidas
organofosforados em estufas de flores na região do
Alto Tietê - São Paulo**

Comissão Julgadora
da
Defesa de Mestrado

1º. examinador

2º. examinador

3º. examinador

São Paulo, _____ de ____.

A MINHA ETERNA AVÓ **ROSA LEONARDI TOZZO**,
POR TODO O CARINHO, POR TODO O AMOR
E TODA A DEDICAÇÃO. PELA CRIAÇÃO QUE ME DEU,
POR TER ME ENSINADO A LUTA PELOS MEUS SONHOS,
A BUSCAR MEUS OBJETIVOS.
E A MINHA GRANDIOSA MÃE **DINORÁ LEONARDI TOZZO**,
POR TUDO QUE SEMPRE FEZ POR MIM,
E PRINCIPALMENTE POR ESTAR COMIGO EM TODOS
OS MOMENTOS DE MINHA VIDA SEMPRE
ME APOIANDO E ME INCENTIVANDO

AGRADECIMENTOS

A **DEUS** PELA MINHA EXISTÊNCIA.

A **FUNDACENTRO** (FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO) PELA PARCERIA, POR TODA A INFRAESTRUTURA (TRANSPORTE, EQUIPAMENTOS, LABORATÓRIO), ONDE PUDE DESENVOLVER TODO O MEU PROJETO.

A DRA. **MARCELA GERARDO RIBEIRO** E AO DR. **WALTER PEDREIRA DOS REIS FILHO** POR TODA A COLABORAÇÃO, PELOS ENSINAMENTOS, OPORTUNIDADE E CONFIANÇA PARA REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.

A FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO, **FAPESP** PELO FINANCIAMENTO DO PROJETO.

AO CONSELHO NACIONAL DE PESQUISA, **CNPq**, PELA BOLSA CONCEDIDA.

A ALUNA DE GRADUAÇÃO **PAULA PEIXOTO MONTEIRO**, PELA PARCERIA, PELA COLABORAÇÃO, PELA DEDICAÇÃO, E PRINCIPALMENTE PELA AMIZADE, E POR TER SIDO FUNDAMENTAL NA REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.

AO TÉCNICO **AMARILDO APARECIDO** DA FUNDACENTRO PELA COLABORAÇÃO.

A FUNCIONÁRIA **HIRYS MIRANDA DA CUNHA** DA FUNDACENTRO PELA AJUDA E COLABORAÇÃO.

AOS MOTORISTAS **LUÍS, ROBERTO** E **CELSO** DA FUNDACENTRO PELA COLABORAÇÃO.

AOS FUNCIONÁRIOS DO LABORATÓRIO ANÁLISES TOXICOLÓGICAS, **BEATRIZ E ÂNGELO**,
PELA COLABORAÇÃO E PELO CONVÍVIO. AOS FUNCIONÁRIOS DA TOXICOLOGIA HELENA,
LUZIA E DALVA PELA COLABORAÇÃO.

AO PROF. DR. **MAURÍCIO YONAMINE** PELA OPORTUNIDADE E CONFIANÇA.

AS MINHAS AMIGAS **MELISSA ZANQUETTA E MORGANA OLIVEIRA** PELO

APOIO E AMIZADE.

A MINHA GRANDE AMIGA **SIMONE BUZO** POR TODA A PACIÊNCIA E INCENTIVO.

AGRADEÇO AOS FUNCIONÁRIOS DA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PELO APOIO.

A TODOS VOCÊS, MUITO OBRIGADA!

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	24
1.1. ESTUFAS DE FLORES	33
1.2. HISTÓRICO DOS ORGANOFOSFORADOS	34
1.3. TOXICOCINÉTICA E EFEITOS TÓXICOS DOS ORGANOFOSFORADOS	35
1.4. ESTUDOS EPIDEMIOLÓGICOS	41
1.5. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL AOS PRAGUICIDAS	43
1.5.1. EXPOSIÇÃO DÉRMICA AOS PRAGUICIDAS	47
1.5.2. EXPOSIÇÃO INALATÓRIA AOS PRAGUICIDAS	49
1.6. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS	52
1.7. CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS	52
1.8. MONITORIZAÇÃO BIOLÓGICA E AMBIENTAL	55
1.9. ESTRATÉGIAS DE AMOSTRAGENS	56
1.10. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	58
2. OBJETIVO GERAL	63
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	63
3. MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1. MATERIAIS PARA COLETA E ANÁLISE EM LABORATÓRIO	65
3.2. MATERIAIS PARA COLETA DE CAMPO	70
4. MÉTODOS	70
4.1. AVALIAÇÃO QUALITATIVA DA EXPOSIÇÃO	70
4.2. AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA EXPOSIÇÃO	72
4.2.1. MÉTODOS QUANTITATIVOS	73
4.2.2. VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS	77
4.2.3. AMOSTRAGEM DO AR NO INTERIOR DAS ESTUFAS	78
4.2.4. AMOSTRAGEM DÉRMICA	82
4.2.4.1. ANÁLISE DAS AMOSTRAS INALATÓRIAS E DÉRMICAS	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1. AVALIAÇÃO QUALITATIVA DA EXPOSIÇÃO	88
5.2. AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA EXPOSIÇÃO	118

5.2.1. VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS	118
5.2.2. MÉTODOS PROPOSTOS	126
5.2.2.1. MÉTODO NIOSH 5600	126
5.2.2.2. MÉTODO PATCH	127
5.2.3. AMOSTRAGEM	134
5.2.3.1. COLETA E DIAS DE COLETA	134
5.2.3.2. TEMPO DE COLETA	136
5.3. RESULTADOS DAS COLETAS	137
5.3.1. ESTUFA A	137
5.3.2. ESTUFA B	147
5.3.3. ESTUFA C	157
5.3.4. ESTUFA D	167
5.3.5. ESTUFA E	176
5.3.6. ESTUFA F	185
6. CONCLUSÃO	200
REFERÊNCIAS	202
ANEXOS	218

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTUFA DE FLORES VISITADA NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	32
FIGURA 2. PORCENTAGEM DA PRODUÇÃO NACIONAL DE FLORES E PLANTAS ORNAMENTAIS	34
FIGURA 3. ESQUEMA GERAL DE BIOTRANSFORMAÇÃO DE DIALQUIL, ARIL FOSFOROTIOATO INSETICIDAS	39
FIGURA 4. NÉVOA DO PRAGUICIDA ENVOLVENDO O TRABALHADOR DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO EM ESTUFAS	46
FIGURA 5. DISPOSITIVO XAD-2 PARA COLETA DE AMOSTRAS DE AR PARA QUANTIFICAÇÃO DE PRAGUICIDAS	66
FIGURA 6. BOMBA DE AMOSTRAGEM INDIVIDUAL BUCK-GENIE®, MODELO VSS-5, UTILIZADA NA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS PRAGUICIDAS A UMA VAZÃO DE 2L/MIN.	67
FIGURA 7. PATCHES DE ALGODÃO PARA COLETA DE AMOSTRAS DÉRMICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE PRAGUICIDAS	67
FIGURA 8. DIAGRAMA DO INTERIOR DAS ESTUFAS DE FLORES MOSTRANDO OS PONTOS FIXOS DAS BOMBAS COM OS XAD-2	80
FIGURA 9. PONTO FIXO NA ESTUFA DE FLORES PARA COLETA DE AMOSTRA PARA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS PRAGUICIDAS	81
FIGURA 10. PONTO MÓVEL (TRABALHADOR) NA ESTUFA DE FLORES PARA COLETA DE AMOSTRA PARA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS PRAGUICIDAS	81
FIGURA 11. ACONDICIONAMENTO DOS XAD-2 EM EMBALAGENS PLÁSTICAS E ARMAZENADAS EM CAIXAS TÉRMICAS	82
FIGURA 12. POSIÇÃO DOS <i>PATCHES</i> ANEXADOS NA PELE DO TRABALHADOR. ONDE P = PELE; F = FRONTAL; A = COSTAL; D = DIREITO E E = ESQUERDO	83
FIGURA 13. POSIÇÃO DOS <i>PATCHES</i> ANEXADOS NA VESTIMENTA DO TRABALHADOR. ONDE V = VESTIMENTA; F = FRONTAL ; C = COSTAL; D = DIREITO E E = ESQUERDO	84
FIGURA 14. TRABALHADORES DAS ESTUFAS DE FLORES COM OS <i>PATCHES</i> FIXADOS NO CORPO PARA COLETA DE AMOSTRAS DÉRMICAS PARA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS PRAGUICIDAS	85
FIGURA 15. ACONDICIONAMENTO DOS <i>PATCHES</i> EM TUBOS DE CENTRÍFUGA E EM EMBALAGENS TÉRMICAS	86
FIGURA 16. PRINCIPAIS TIPOS DE CULTIVOS NAS ESTUFAS DE FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	92
FIGURA 17. ESTUFA VISITADA NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP, COM CULTIVO DE CICLÂMEN	93
FIGURA 18. CULTIVOS DE CICLÂMEM E ORQUÍDEA NAS ESTUFAS VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	93
FIGURA 19. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS PELOS TRABALHADORES DAS 18 (DEZOITO) ESTUFAS DE FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	95
FIGURA 20. ÁREAS ADEQUADAS PARA HIGIENE, ALIMENTAÇÃO E DESCANSO	97

DESTINADOS A TRABALHADORES NAS 18 9DEZOITO) ESTUFAS DE FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP

FIGURA 21. GRUPOS QUÍMICOS DOS PRAGUICIDAS MAIS UTILIZADOS NAS 18 97
(DEZOITO) ESTUFAS DE FLORES DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP

FIGURA 22. CONDIÇÕES DO ARMÁRIO PARA ARMAZENAMENTO DOS PRAGUICIDAS 101
UTILIZADOS PARA PULVERIZAÇÃO NAS ESTUFAS DE FLORES DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP

FIGURA 23. ARMÁRIO PARA ARMAZENAMENTO DE PRAGUICIDAS LOCALIZADO EM 101
UM GALPÃO EM UMAS DAS VISITAS REALIZADAS NA REGIÃO DO ALTO TETÊ, SP

FIGURA 24. CONSTRUÇÃO ONDE SÃO ARMAZENADOS OS PRAGUICIDAS EM UMA 102
DAS VISITAS REALIZADAS NAS ESTUFAS DE FLORES DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP

FIGURA 25. DESCARTE DAS EMBALAGENS DE PRAGUICIDAS EM UMA DAS 103
ESTUFAS DE FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ – SP

FIGURA 26. DESCARTE DAS EMBALAGENS DE PRAGUICIDAS JUNTAMENTE COM 104
OUTROS MATERIAIS FOI OBSERVADO EM UMA DAS VISITAS REALIZADAS

FIGURA 27. ACONDICIONAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS DE PRAGUICIDAS EM 104
UMA DAS ESTUFAS DE FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP

FIGURA 28. PREPARO DA CALDA SEM A UTILIZAÇÃO DE NENHUM CONSTITUINTE 107
DO EPI

FIGURA 29. TANQUE ONDE É REALIZADO O PREPARO DA CALDA EM UMA DAS 107
VISITAS REALIZADAS

FIGURA 30. CONDIÇÕES DO EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL (EPI) 110
UTILIZADO POR UM TRABALHADOR EM UMA DAS ESTUFAS DE FLORES VISITADAS

FIGURA 31. TRABALHADOR SEM USO ADEQUADO DE EPI, DURANTE A 110
PULVERIZAÇÃO DE PRAGUICIDAS, EM UMA DAS ESTUFAS DE FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ - SP

FIGURA 32. CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO DO EPI EM UMA DAS ESTUFAS DE 111
FLORES VISITADAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP

FIGURA 33. ARMAZENAMENTO DA MÁSCARA RESPIRATÓRIA EM UMA DAS VISITAS 112
REALIZADAS

FIGURA 34. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE DICLORVÓS EM CONCENTRAÇÃO DE 119
500NG/ML NO MODO SIM, OBTIDO NO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)

FIGURA 35. ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE DICLORVÓS OBTIDO NO MODO 119
SIM ATRAVÉS DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)

FIGURA 36. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE METIL PARATION EM 120
CONCENTRAÇÃO DE 500NG/ML NO MODO SIM, OBTIDO NO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)

FIGURA 37. ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE METIL PARATION OBTIDO NO 120
MODO SIM ATRAVÉS DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)

FIGURA 38. CROMATOGRAMA DO PADRÃO DE METIDATION EM CONCENTRAÇÃO 121
DE 500NG/ML NO MODO SIM, OBTIDO NO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA

ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (*GC-MS*)

FIGURA 39. ESPECTRO DE MASSAS DO PADRÃO DE METIDATION OBTIDO NO MODO SIM ATRAVÉS DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (<i>GC-MS</i>)	121
FIGURA 40. CURVA ANALÍTICA DO DICLÓRVOS	122
FIGURA 41. CURVA ANALÍTICA DO METIL PARATION	123
FIGURA 42. CURVA ANALÍTICA DO METIDATION	123
FIGURA 43. PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO PARA OS SOLVENTES TESTADOS PARA MÉTODO PROPOSTO	128
FIGURA 44. CURVA DE LINEARIDADE PARA A RECUPERAÇÃO DO DICLÓRVOS EM PATCHES	129
FIGURA 45. CURVA DE LINEARIDADE PARA RECUPERAÇÃO DO METIL PARATION EM PATCHES	130
FIGURA 46. CURVA DE LINEARIDADE PARA RECUPERAÇÃO DO METIDATION EM PATCHES	131
FIGURA 47. CURVA DE LINEARIDADE PARA RECUPERAÇÃO DO DICLORVÓS EM XAD-2	132
FIGURA 48. CURVA DE LINEARIDADE PARA RECUPERAÇÃO DO METIL PARATION EM XAD-2	133
FIGURA 49. CURVA DE LINEARIDADE PARA RECUPERAÇÃO DO METIDATION EM XAD-2	134
FIGURA 50. PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS DÉRMICAS E INALATÓRIAS EM ESTUFAS DE FLORES NAS CIDADES DE ARUJÁ, SANTA ISABEL E GUARULHOS – SP	135
FIGURA 51. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (PELE) PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA A	141
FIGURA 52. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (VESTIMENTA) PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA A	142
FIGURA 53. REGIÕES DO CORPO MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA A	143
FIGURA 54. REGIÕES DA VESTIMENTA MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA A	144
FIGURA 55. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (PELE) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA B	151
FIGURA 56. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (VESTIMENTA) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA B	151
FIGURA 57. REGIÕES DO CORPO MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA B	152
FIGURA 58. REGIÕES DA VESTIMENTA MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA B	153
FIGURA 59. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DÉRMICA DA VESTIMENTA PATCH Nº 19 (CABEÇA FRONTAL), DA VISITA REALIZADA NA ESTUFA B (05/10/10) , DO COMPOSTO METIDATION, OBTIDO NO MODO SIM NO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (<i>GC-MS</i>)	154

FIGURA 60. ESPECTRO DE MASSAS DA AMOSTRA DÉRMICA DA VESTIMENTA PATCH Nº 19 (CABEÇA FRONTAL) DO COMPOSTO METIDATION OBTIDO NO MODO SIM NO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	154
FIGURA 61. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE AR XAD-2, INTERMEDIÁRIO DIREITO (I.D.) DA VISITA REALIZADA EM 07/10/10 ESTUFA C DO COMPOSTO METIL PARATION, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	159
FIGURA 62. ESPECTRO DE MASSAS DA AMOSTRA DE AR XAD-2, INTERMEDIÁRIO DIREITO (I.D.) DA VISITA REALIZADA EM 07/10/10 ESTUFA C DO COMPOSTO METIL PARATION, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	159
FIGURA 63. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (PELE E VESTIMENTA) PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA C	162
FIGURA 64. REGIÃO DO CORPO MAIS EXPOSTA DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA C	162
FIGURA 65. REGIÃO DA VESTIMENTA MAIS EXPOSTA DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA C	163
FIGURA 66. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DÉRMICA DA PELE PATCH Nº 1 (PELE FRENTE DIREITO OMBRO) DA VISITA REALIZADA EM 07/10/10 ESTUFA C DO COMPOSTO METIL PARATION, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	164
FIGURA 67. ESPECTRO DE MASSAS DA AMOSTRA DÉRMICA DA PELE PATCH Nº 1 (PELE FRENTE DIREITO OMBRO) DA VISITA REALIZADA EM 07/10/10 ESTUFA C DO COMPOSTO METIL PARATION, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	164
FIGURA 68. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (PELE) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA D	171
FIGURA 69. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (VESTIMENTA) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA D	171
FIGURA 70. REGIÕES DO CORPO MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA D	172
FIGURA 71. REGIÕES DA VESTIMENTA MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA D	173
FIGURA 72. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE AR XAD-2, FRENTE ESQUERDA (F.E.) DA VISITA REALIZADA EM 27/10/10 ESTUFA E DO COMPOSTO METIDATION, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	178
FIGURA 73. ESPECTRO DE MASSAS DA AMOSTRA DE AR XAD-2, FRENTE ESQUERDA (F.E.) DA VISITA REALIZADA EM 27/10/10 ESTUFA E DO COMPOSTO METIDATION, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	178
FIGURA 74. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (PELE) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA E	180

FIGURA 75. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (VESTIMENTA) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA E	181
FIGURA 76. REGIÕES DO CORPO MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA E	181
FIGURA 77. REGIÕES DA VESTIMENTA MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO DA ESTUFA E	182
FIGURA 78. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE AR XAD-2 , DA ZONA DE RESPIRAÇÃO DO TRABALHADOR DA VISITA REALIZADA EM 03/11/10 ESTUFA F DO COMPOSTO DICLORVÓS, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	187
FIGURA 79. ESPECTRO DE MASSAS DA AMOSTRA DE AR XAD-2 , DA ZONA DE RESPIRAÇÃO DO TRABALHADOR DA VISITA REALIZADA EM 03/11/10 ESTUFA F DO COMPOSTO DICLORVÓS, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	187
FIGURA 80. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (PELE) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA F	190
FIGURA 81. VALORES DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA (VESTIMENTA) PARA AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA F	191
FIGURA 82. REGIÕES DO CORPO MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA F	192
FIGURA 83. REGIÕES DA VESTIMENTA MAIS EXPOSTAS DURANTE O PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO NA ESTUFA F	193
FIGURA 84. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DÉRMICA PATCH Nº 5 (PELE FRENTE DIREITA PERNA) DA VISITA REALIZADA EM 03/11/10 ESTUFA F DO COMPOSTO DICLORVÓS, OBTIDO NO MODO SIM NO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	194
FIGURA 85. ESPECTRO DE MASSAS DA AMOSTRA DÉRMICA DO PATCH Nº 5 (PELE FRENTE DIREITA PERNA) DA VISITA REALIZADA EM 03/11/10 ESTUFA F DO COMPOSTO DO DICLORVÓS, OBTIDO NO MODO SIM DO CROMATÓGRAFO EM FASE GASOSA ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	194

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. DADOS DO SINITOX SOBRE INTOXICAÇÕES POR PRAGUICIDAS ENTRE 1999 A 2009	28
QUADRO 2. PRAGUICIDAS MAIS UTILIZADOS NO BRASIL	29
QUADRO 3. CARACTERÍSTICAS DOS PRAGUICIDAS ESTUDADOS	69
QUADRO 4. LIMITES ESTABELECIDOS PARA TRABALHADORES NA ÁREA DE PRODUÇÃO PARA OS PRAGUICIDAS ESTUDADOS COM UMA JORNADA DE TRABALHO DE 40 HORAS	198

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PADRÕES DE PRAGUICIDAS, COM SEUS RESPECTIVOS CAS NUMBER, MARCAS COMERCIAIS E GRAU DE PUREZA	68
TABELA 2. ESTUFAS DE FLORES VISITAS NA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	94
TABELA 3. TRABALHADORES PERMANENTES E TEMPORÁRIOS NAS 18 (DEZOITO) ESTUFAS DE FLORES VISITADAS DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	95
TABELA 4. USO DE EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL (EPI) POR PARTE DOS TRABALHADORES ENTREVISTADOS NAS 6 (SEIS) ESTUFAS DE FLORES DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	108
TABELA 5. PERFIL DOS TRABALHADORES ENTREVISTADOS NAS 6 (SEIS) ESTUFAS DE FLORES DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	115
TABELA 6. SINTOMAS RELATADOS PELOS TRABALHADORES ENTREVISTADOS NAS 6 (SEIS) ESTUFAS DE FLORES DA REGIÃO DO ALTO TIETÊ, SP	116
TABELA 7. TEMPO DE RETENÇÃO (TR) E VALORES DE MASSA/CARGA (M/Z) DOS PRAGUICIDAS ESTUDADOS, DETERMINADOS NO GC-MS	119
TABELA 8. VALORES DA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO E VALORES DE CORRELAÇÃO (R^2) OBTIDOS NO ESTUDO DE LINEARIDADE PARA OS ORGANOFOSFORADOS EM ESTUDO	122
TABELA 9. VALORES DOS LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E DE QUANTIFICAÇÃO (LQ) DOS ORGANOFOSFORADOS ESTUDADOS	124
TABELA 10. CONDIÇÕES DO CROMATÓGRAFO GASOSO ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS) UTILIZADAS PARA ANÁLISE DOS ORGANOFOSFORADOS ESTUDADOS	125
TABELA 11. COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES OBTIDOS PARA LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E TEMPO DE RETENÇÃO (TR) DO MÉTODO PROPOSTO E DO MÉTODO NIOSH 5600	127
TABELA 12. VALORES DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DO DICLORVÓS EM PATCHES	129
TABELA 13. VALORES DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DO METIL PARATION EM PATCHES	130
TABELA 14. VALORES DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DO METIDATION EM PATCHES	130
TABELA 15. VALORES DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DO DICLORVÓS EM XAD-2	131
TABELA 16. VALORES DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DO METIL PARATION EM XAD-2	132
TABELA 17. VALORES DA PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DO METIDATION EM XAD-2	133
TABELA 18. CONDIÇÕES DA ESTUFA A DURANTE A COLETA DE AMOSTRAS	137
TABELA 19. CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS DE AMOSTRAGEM ANTES E APÓS A COLETA NA ESTUFA A	138
TABELA 20. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS INALATÓRIAS COLETADAS NA ESTUFA A	138

TABELA 21. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO INALATÓRIA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA A	139
TABELA 22. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS DÉRMICAS COLETADAS NA ESTUFA A	139
TABELA 23. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA A	140
TABELA 24. REGIÕES DO CORPO PARA FIXAÇÃO DO PATCH E A ÁREA (CM ²) CORRESPONDENTE	141
TABELA 25. CONDIÇÕES DA ESTUFA B DURANTE A COLETA DE AMOSTRAS	147
TABELA 26. CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS DE AMOSTRAGEM ANTES E APÓS A COLETA NA ESTUFA B	147
TABELA 27. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS INALATÓRIAS COLETADAS NA ESTUFA B	148
TABELA 28. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO INALATÓRIA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA B	148
TABELA 29. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS DÉRMICAS COLETADAS NA ESTUFA B	149
TABELA 30. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA B	150
TABELA 31. CONDIÇÕES DA ESTUFA C DURANTE A COLETA DE AMOSTRAS	157
TABELA 32. CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS DE AMOSTRAGEM ANTES E APÓS A COLETA NA ESTUFA C	157
TABELA 33. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS INALATÓRIAS COLETADAS NA ESTUFA C	158
TABELA 34. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO INALATÓRIA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA C	158
TABELA 35. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS DÉRMICAS COLETADAS NA ESTUFA C	160
TABELA 36. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA A	161
TABELA 37. CONDIÇÕES DA ESTUFA D DURANTE A COLETA DE AMOSTRAS	167
TABELA 38. CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS DE AMOSTRAGEM ANTES E APÓS A COLETA NA ESTUFA D	167
TABELA 39. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS INALATÓRIAS COLETADAS NA ESTUFA D	168
TABELA 40. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO INALATÓRIA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA D	168
TABELA 41. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS DÉRMICAS COLETADAS NA ESTUFA D	169
TABELA 42. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA D	170
TABELA 43. CONDIÇÕES DA ESTUFA E DURANTE A COLETA DE AMOSTRAS	176

TABELA 44. CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS DE AMOSTRAGEM ANTES E APÓS A COLETA NA ESTUFA E	176
TABELA 45. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS INALATÓRIAS COLETADAS NA ESTUFA E	177
TABELA 46. CÁLCULO EXPOSIÇÃO INALATÓRIA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA E	177
TABELA 47. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS DÉRMICAS COLETADAS NA ESTUFA E	179
TABELA. 48. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA E	179
TABELA 49. CONDIÇÕES DA ESTUFA F DURANTE A COLETA DE AMOSTRAS	185
TABELA 50. CALIBRAÇÃO DAS BOMBAS DE AMOSTRAGEM ANTES E APÓS A COLETA NA ESTUFA F	185
TABELA 51. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS INALATÓRIAS COLETADAS NA ESTUFA F	186
TABELA 52. CÁLCULO EXPOSIÇÃO INALATÓRIA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA F	186
TABELA 53. CONCENTRAÇÕES (NG/ML) OBTIDAS NO GC-MS PARA AMOSTRAS DÉRMICAS COLETADAS NA ESTUFA F	188
TABELA 54. CÁLCULO DA EXPOSIÇÃO DÉRMICA PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA ESTUFA F	188

LISTA DE ABREVIATURAS

ACGIH	<i>THE AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS</i>
AFLORD	ASSOCIAÇÃO DOS FLORICULTORES DA REGIÃO DA VIA DUTRA
ANVISA	AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA
DDT	DICLORODIFENILTRICLOROETANO
DP	DESVIO PADRÃO
DPR	DESVIO PADRÃO RELATIVO
EPI	EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL
GC-MS	<i>GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY</i>
HPLC	<i>HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY</i>
IBRAFLO	INSTITUTO BRASILEIRO DE FLORICULTURA
IC	INCLINAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA
LD	LIMITE DE DETECÇÃO
LIQ	LIMITE INFERIOR DE QUANTIFICAÇÃO
LQ	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO
LSQ	LIMITE SUPERIOR DE QUANTIFICAÇÃO
MTE	MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO
NIOSH	<i>THE NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH</i>
NIST	<i>NIST MASS SPECTRAL DATABASE LIBRARY</i>
NR	NORMA REGULAMENTADORA
OIT	ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO TRABALHO
OECD	<i>ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT</i>
OMS	ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE ORGANIZAÇÃO
OPAS	PAN-AMERICANA DE SAÚDE <i>OCCUPATIONAL SAFETY</i>
OSHA	<i>AND HEALTH ADMINISTRATION</i> LIMITE DE EXPOSIÇÃO
PEL	PERMITIDO
R²	COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO
REL	LIMITE DE EXPOSIÇÃO RECOMENDADO
SCAN	MODO DE VARREDURA

SIM	MONITORAMENTO SELETIVO DE ÍONS
SINITOX	SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS
SNC	SISTEMA NERVOSO CENTRAL
SST	SEGURANÇA E SAÚDE DO TRABALHO
TEPP	TETRAETILPIROFOSFATO
TR	TEMPO DE RETENÇÃO
TLV	VALOR LIMITE
XAD	TUBOS SORVENTES PARA AMOSTRAGEM DE AR

ANEXOS

ANEXO I – QUESTIONÁRIO DE OBSERVAÇÃO COM OS PRODUTORES	218
ANEXO II – QUESTIONÁRIO DE OBSERVAÇÃO COM OS TRABALHADORES	222
ANEXO III – QUESTIONÁRIO DE OBSERVAÇÃO DA JORNADA DE TRABALHO	225
ANEXO IV – PARECER SUBSTANCIADO DO COMITÊ DE ÉTICA – FCF	231
ANEXO V – FICHA DO ALUNO	234
ANEXO VI – TERMO DE COLETA DO TRABALHADOR	236

COLASSO, C. G.; **Avaliação da exposição ocupacional a praguicidas organofosforados em estufas de flores na região do Alto Tietê - São Paulo**

RESUMO

O estado de São Paulo é responsável por 70% da produção nacional de flores e plantas ornamentais. Esses cultivos ocupam 7,5 mil hectares e mais da metade desta área é cultivada em estufas. Atualmente existem aproximadamente 8 mil produtores de pequeno, médio e grande porte em todo Brasil e este setor gera em torno de 200 mil empregos diretos, abrangendo produção e comércio. As estufas são microcosmos planejados para propiciar as condições ambientais adequadas ao crescimento de plantas. Qualquer infestação é controlada usando praguicidas que, devido ao enclausuramento e ajustes das condições climáticas, podem prolongar e intensificar a exposição ocupacional aos mesmos. Alguns estudos sugerem que os trabalhadores de estufas de flores e plantas ornamentais estão expostos a níveis mais elevados de praguicidas durante o carregamento, mistura e aplicação dos praguicidas, bem como pelo contato contínuo com as flores e plantas ornamentais, quando comparados a outros trabalhadores que entram em contato com essa classe de compostos. No presente trabalho, objetivou-se conhecer o processo de trabalho, práticas de saúde, higiene e segurança e localizar possíveis fontes de exposição ocupacional a praguicidas nas estufas de flores da região do Alto Tietê, e também otimizar métodos analíticos para a detecção e quantificação de praguicidas organofosforados (diclorvós, metil-paration e metidation) em *patches* de algodão e em tubos coletores XAD-2, com o intuito de analisar a exposição ocupacional dérmica e inalatória. O processo de avaliação incluiu o acompanhamento da jornada de trabalho, entrevistas e aplicação de questionários de trabalhadores de 18 estufas. Destas 18 foram selecionadas 6 estufas para coleta de amostras. Os organofosforados diclorvós, metidation e metilparation foram detectados e quantificados por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC-MS), operado no modo de ionização por impacto de elétrons. Os dados da avaliação qualitativa demonstraram percentual elevado de desconhecimento das práticas adequadas de saúde, higiene e segurança para a utilização destes compostos, sugerindo que há risco de exposição durante a manipulação, armazenamento e descarte dos mesmos. Os limites de quantificação (LQ) obtidos foram abaixo de 0,4 ng/mL e limites de detecção (LD) foram abaixo de 0,1 ng/mL para todos os compostos. O método mostrou boa linearidade na concentração estudada (LSQ-500 ng/mL), com coeficiente (r) maior que 0,99. A precisão foi avaliada pelo desvio padrão relativo e apresentou valores inferiores a 15% para todos os compostos estudados. Após os métodos serem validados, foi realizada a amostragem dérmica e do ar e encontraram-se concentrações variadas de praguicidas.

Palavras-chave: Estufas de flores. Avaliação Qualitativa. Organofosforados. Exposição ocupacional dérmica e inalatória. Cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC-MS)

COLASSO, C. G.; Evaluation of occupational exposure to organophosphate pesticides in greenhouses of flowers in the Alto Tietê region, state of S. Paulo, Brazil

ABSTRACT

The state of São Paulo - Brazil, accounts for 70% of domestic production of flowers and ornamental plants. Currently, these crops occupy 7.5 thousand hectares and over 50% of this area is cultivated in greenhouses. This market has an average of 8.000 producers and generates around 200.000 jobs. Greenhouses are microcosms designed to provide environmental conditions suitable for plant growth. Infestation is controlled using pesticides that due to the closure and adjustment to the weather conditions can prolong and intensify the exposure to them. Some studies suggest that workers in greenhouses of flowers and ornamental plants are exposed to higher levels of pesticides during loading, dilution and application, as well as by continuous contact with flowers and ornamental plants, when compared to other workers who enter in contact with this class of compounds. The aim of the present was to know the work process, to survey the practices of health, hygiene and safety standards and locate possible sources of occupational exposure to pesticides in greenhouses of flowers in the Alto Tietê region (São Paulo state), and to optimize analytical methods for detection and quantification of organophosphate pesticides (dichlorvos, methyl parathion and methidathion) in *patches* of cotton and in XAD-2 sorbent tubes, with the aim of analyzing the occupational dermal and inhalation exposure. The evaluation process included the monitoring of the working day, interviews and questionnaires, and samples collected in greenhouses. The organophosphorus compounds were detected and quantified by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) operated in electron impact ionization. The data show a high percentage of lack of appropriate health practices, hygiene and safety for pesticide use suggests that there is risk of exposure during handling, storage and disposal of them. The limits of quantification (LOQ) obtained were below 0.4 ng/mL and limits of detection (LOD) were below 0.1 ng/mL for all compounds. The method showed good linearity in the studied concentration (LOQ-500 ng/mL), with coefficient (r) greater than 0.99. The precision was evaluated by relative standard deviation and showed values below 15% for all compounds studied. After the methods are validated, the dermal and air sampling was performed and a great range of pesticide concentrations was found. So it is evident that this study is valuable for future analysis and guidance to workers about possible hazards and proper use for reducing exposure to these compounds.

Keywords: Flowers greenhouses. Qualitative evaluation. Organophosphates. Occupational dermal and inhalation exposure. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO:

Os praguicidas compreendem uma ampla gama de substâncias químicas utilizadas para controlar desde a população de insetos até o aparecimento de doenças em plantas. Eles podem ser classificados, pelo modo de uso, como inseticidas, herbicidas, fungicidas ou fumigantes, ou também pelo grupo químico a qual pertencem, como ácidos amídicos, triazinas, uréias, organofosforados, organoclorados, carbamatos, piretróides, etc. Os praguicidas apresentam outras denominações como “defensivos agrícolas”, “pesticidas” e “agrotóxicos”. A legislação brasileira frequentemente utiliza o termo “agrotóxico” em seus textos e apresenta como definição

os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Lei federal 7.802/1989).

No ambiente de trabalho, os indivíduos são expostos frequentemente a diversos praguicidas ou misturas diferentes de praguicidas, simultaneamente ou em série (KAMEL; HOPPIN, 2004; KOJIMA et al., 2004). O uso extensivo dos praguicidas na produção de alimento em todo o mundo e seu uso irracional torna-se uma ameaça à saúde humana e ao meio ambiente.

A aplicação dos praguicidas, sem utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) pode causar intoxicação aguda, além do desenvolvimento de várias doenças devido à exposição crônica (SMIT et al., 2003; STOKES et al., 1995). Além do homem e dos animais, o uso indevido de

praguicidas provoca ainda a contaminação dos recursos hídricos, do ar, da névoa, da chuva e dos solos (GLOTFELTY et al., 1987; FOREMAN et al., 2000).

Embora a utilização de maneira descontrolada de praguicidas represente um problema à saúde humana, tanto em países desenvolvidos como nos países emergentes, estes últimos são os mais afetados (BARBIERI, 2006). Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) mais de três milhões de casos de intoxicação aguda por praguicidas ocorrem por ano com aproximadamente 220 mil mortes, sendo que a maioria destes incidentes ocorre em países da África, Ásia, América Central e do Sul (SATO, 2006).

Outra estimativa da Organização Mundial da Saúde e da Organização Mundial do Trabalho (OMS/OIT) relata que os praguicidas causam anualmente nos países em desenvolvimento mais de sete milhões de doenças agudas ou crônicas devido ao uso destes compostos (FARIA et al., 2007).

Países emergentes, como África do Sul, Egito, China, Índia, Turquia, Argentina e Brasil, são responsáveis por 20% do mercado mundial de praguicidas (BARBIERI, 2006). Dentre eles, o Brasil se destaca como o maior mercado individual, representando 35% do montante comercializado (PERES et al., 2001). Entre 1995 e 1998, houve um crescimento de 160% na venda de praguicidas no Brasil, e aproximadamente 12 milhões de trabalhadores rurais foram expostos a estes compostos (VEIGA et al., 2006). Segundo dados da revista AgroAnalysis em 2008, o Brasil bateu recorde de vendas de praguicidas, com faturamento de US\$ 7,5 bilhões, superando os EUA. No primeiro semestre

de 2009, as vendas no mercado interno cresceram 5,4% em comparação ao mesmo período de 2008 (AHLGRIMM, 2009).

As razões para as elevadas taxas da exposição aos praguicidas em países em desenvolvimento são muitas, incluindo a falta de um sistema de leis eficaz, poucas informações nos rótulos dos recipientes que contêm praguicidas, más condições de armazenamento dos mesmos, larga utilização de organofosforados e carbamatos, falta de orientação e insuficiente conhecimento dos fatores de risco inerentes aos praguicidas, além dos custos elevados dos EPI (OLIVEIRA; TONIATO, 1995). Mesmo se disponível, o uso de macacões e máscaras é, na maioria das vezes, desconfortável e, portanto, apresenta certa resistência para que seja devidamente utilizado pelos trabalhadores pouco informados. Adicionalmente, ocorre o uso de quantidade maior de praguicidas mais tóxicos devido aos baixos preços destes compostos no varejo (MAUMBE; SWINTON, 2003).

A maioria dos organofosforados é amplamente tóxica e facilmente disponível, principalmente nos países em desenvolvimento. Dados relatam que o envenenamento por praguicidas é um fato comum nestes países (PETER et al., 2008; RANJABAR et al., 2005; SATOH, 2006). Estudo realizado por ROTHER (2010) na África do Sul, na cidade de Cape Town relata a comercialização ilegal de praguicidas altamente tóxicos nas ruas da cidade. Estes são utilizados para o controle de pragas (ratos, baratas, outros) e são comercializados em garrafas pet, sem nenhuma identificação e muitas vezes misturados com outros praguicidas. Há diversos casos de intoxicação de

adolescentes, pois na maior parte da comercialização é realizada por eles. Também foram relatados casos de contaminação do meio ambiente (ROTHER, 2010).

No mercado atual brasileiro, há aproximadamente 300 ingredientes ativos e mais de 2.000 formulações de praguicidas (DOMINGUES et al., 2004). A comercialização e o consumo destes têm aumentado muitos nos últimos anos principalmente em países da América Latina (MEYER et al., 2007), uma vez que a utilização destes produtos se torna indispensável para garantir a produção de diversas culturas (DOMINGUES et al., 2004).

Antes da obtenção da autorização para a comercialização de qualquer praguicida, há diversas avaliações para garantir que estes produtos não representem risco para a saúde dos trabalhadores. Nesta avaliação são incluídos testes para o preparo da calda, aplicação do produto diluído, reentrada no ambiente de trabalho, entre outros (RAMWELL et al., 2005).

No Brasil, o Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX) é o responsável pelas notificações de casos de intoxicações, como as notificações relacionadas aos praguicidas. No Quadro 1 estão os dados relativos a algumas causas de intoxicações por praguicidas, ocorridas no país entre 1999 e 2009.

Quadro 1. Dados do SINITOX sobre intoxicações por praguicidas entre 1999 a 2009

Causas de intoxicação no Brasil	ANOS										
	2009	2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001	2000	1999
Acidente Individual	604	938	1369	1301	1340	1437	1642	1470	1342	1338	1285
Acidente Coletivo	43	50	87	97	85	87	113	88	67	121	39
Ocupacional	926	986	1564	1927	1790	1763	1750	1792	1370	1378	7
Acidente Ambiental	24	12	16	30	29	26	23	23	373	204	1499
Ingestão de Alimentos	04	6	9	7	21	10	4	20	6	4	-
Tentativa de suicídio	1719	2049	2899	2710	2696	2504	2281	2095	2019	1933	1673
Uso Indevido	25	13	30	34	37	16	25	16	19	5	não consta
Total nº intoxicações	3813	4243	6260	6346	6249	6103	6072	5717	5384	5127	4674
nº óbitos	115	157	209	190	202	164	182	150	157	141	154

É importante ressaltar que para cada caso de intoxicação registrado no Brasil, existem outros 50 casos não registrados ou registrados de forma incorreta (SOBREIRA; ADISSI, 2003).

No Quadro 2 são apresentados os praguicidas mais utilizados em nosso país. Nota-se que os organofosforados são os de maior emprego como praguicida.

Quadro 2. Praguicidas mais utilizados no Brasil*

Princípio Ativo	Grupo Químico	Classe Toxicológica	Estrutura
Acefato	Organofosforado	III
Deltametrina	Piretróide	I
Malation	Organofosforado	I
Mancozeb	Ditiocarbamato	I
Metamidofós	Organofosforado	I
Metidation	Organofosforado	II
Monocrotofós	Organofosforado	I
Paraquat	Bipiridílio	I
Metil Paration	Organofosforados	I

* Adaptado de BARBIERI, 2006 e LARINI, 1999.

O risco de uma substância química é função de dois fatores: a exposição e a toxicidade. A toxicidade dos praguicidas e de suas formulações comerciais é avaliada através de vários parâmetros, com normas e critérios rígidos, definidos por órgãos oficiais. A classificação toxicológica dos praguicidas é obtida a partir da DL_{50} (dose necessária para provocar a morte de 50% de uma população de animais estudadas em laboratório). Os praguicidas podem ser classificados em quatro classes, conforme a DL_{50} por via oral ou dérmica: classe I (extremamente tóxico), classe II (altamente tóxicos), classe III (moderadamente tóxicos) e classe IV (pouco tóxicos) (FARIA et al., 2007).

Os praguicidas mais utilizados no Brasil são: paraquat (bipiridílio), mancozeb (ditiocarbamato), monocrotofós (organofosforado), paration (organofosforado), malation (organofosforado) deltametrina (piretróide), metamidofós (organofosforado) todos pertencentes à classe toxicológica I. (ANVISA).

Os compostos organofosforados e carbamatos são as classes mais utilizadas como inseticidas mundialmente (SCHMIDT; GODINHO, 2006; SOARES et al., 2003; SOTH; HOSOKAWA, 2000).

Dentre as classes de praguicidas utilizados no Brasil, os organofosforados representam 40% do total de praguicidas comercializados (KUBOTA-ALEXANDRE, 2000). Nos Estados Unidos, de todos os praguicidas utilizados, os organofosforados representam 70% dos praguicidas comercializados. São praguicidas não somente utilizados na agricultura, mas também no controle de pragas residenciais (DE ALWIS; NEEDHAM; BARR,

2006) e em menor escala, no setor de saúde pública, com o objetivo de controlar e eliminar vetores de insetos causadores de doenças como a dengue e a malária (DE ALWIS; NEEDHAM; BARR, 2006).

Muitos fatores influenciam o grau de exposição aos praguicidas, tais como: misturar e aplicar os praguicidas, reentrada no campo, atividades executadas, locais da aplicação (*indoor* ou ao ar livre), características do clima, uso dos EPI, práticas do trabalho relacionadas à higiene, disponibilidade da água para banho e água para beber, condições de armazenamento e derramamentos dos resíduos, além das atitudes frente ao risco. Por exemplo, o desgaste das luvas pode aumentar a exposição em algumas circunstâncias, talvez porque as luvas de tecido, como as luvas de algodão (ao contrário das quimicamente impermeáveis), podem ficar impregnadas com praguicidas e servir como um reservatório de exposição. Nos países em desenvolvimento, o uso de sistemas fechados para mistura e aplicação de praguicidas pode aumentar a exposição, pois o ambiente fechado (estufas) é usado com o intuito de acelerar a produção, ao invés de proteger a saúde dos trabalhadores (HAY, 1991).

Vários estudos avaliam a exposição ocupacional *indoor* aos praguicidas, e, especificamente, a exposição ocupacional em estufas (APREA et al., 1999; APREA et al., 2001; APREA et al., 2002; BROUWER et al., 1993). As estufas são essencialmente microcosmos planejados para propiciar as condições ambientais adequadas à sobrevivência e ao crescimento de plantas, independentemente das condições climáticas externas, como mostra a Figura

1. A temperatura, a intensidade de luz, a umidade e os níveis atmosféricos do dióxido de carbono podem ser controlados, a fim de incentivar o crescimento das plantas (ILLING, 1997).

Figura 1. Estufa de flores visitada na região do Alto Tietê, São Paulo

Em estufas, qualquer infestação é controlada usando produtos químicos que, devido ao enclausuramento e ajustes das condições do clima, podem prolongar e intensificar a exposição ocupacional. As condições climáticas neste ambiente são projetadas para otimizar o crescimento da planta e não necessariamente para proteger a saúde do trabalhador.

Alguns estudos sugerem que os trabalhadores de estufas de flores e plantas ornamentais estão expostos a níveis mais elevados de praguicidas durante o carregamento, mistura e aplicação dos praguicidas, bem como pelo contato contínuo com as flores e plantas ornamentais, quando comparados a outros trabalhadores que entram em contato com essa classe de compostos (MUNNIA et al., 1999; LU, 2005).

1.1. Estufas de flores

O mercado brasileiro de plantas e flores ornamentais tem um faturamento anual de US\$ 2 bilhões e esse mercado cresce ano a ano. Atualmente esses cultivos ocupam 7,5 mil hectares e mais de 50% desta área é cultivada em estufas. Esse mercado tem em média 8.000 produtores e gera em torno de 200.000 empregos (VALE, 2009).

O estado de São Paulo é responsável por mais de 70% da produção nacional de flores e plantas ornamentais (Figura 2). (APRENDENDO A EXPORTAR, 2002) Este setor cresceu muito nos últimos anos e deverá ganhar grande incremento econômico de 100 a 150% nos próximos cinco anos com um faturamento que chegará aos US\$ 3 bilhões (Instituto Brasileiro de Floricultura – IBRAFLOR).

No Brasil, o setor de plantas e flores ornamentais é uma atividade realizada por pequenos produtores. Os dados relativos a essa atividade são inconsistentes, uma vez que há poucas informações sobre os produtores (APRENDENDO A EXPORTAR, 2002).

Figura 2. Porcentagem da produção nacional de flores e plantas ormanentais (Adaptado de APRENDENDO A EXPORTAR, 2002)

A despeito da importância econômica de tal atividade, não há orientações específicas para utilização de praguicidas em ambientes protegidos (estufas). Além disso, dados relativos às práticas de Segurança e Saúde do Trabalho (SST), relacionadas ao uso de praguicidas em estufas de flores, são muito escassos.

1.2. Histórico dos organofosforados

Os compostos organofosforados foram sintetizados pela primeira vez pelo químico alemão Dr. Gerhart Scchrader em 1937. Os primeiros compostos sintetizados foram tabun e sarin, e o exército alemão se interessou devido às propriedades neurotóxicas dos compostos. O tabun e sarin foram produzidos

pelos alemães na Segunda Guerra Mundial, como potentes armas químicas de guerra. (SMART, 1997; SZINICZ, 2005)

Um dos primeiros compostos com ação inseticida desenvolvido foi o paration e seus análogos em meados de 1944, com propriedades inseticidas, com baixa volatilidade, estabilidade química em luz solar e na presença de água, mas ainda com alta toxicidade para os seres humanos (COSTA, 2008).

A partir da década de 1950, iniciou-se a substituição dos organoclorados, como por exemplo, diclorodifeniltricloroetano (DDT) pelo paration, resultando em diversos casos de intoxicações fatais e diversos acidentes com trabalhadores que manipulavam este composto. Após estes incidentes, diversos estudos foram realizados visando desenvolver análogos menos tóxicos para os seres humanos (COSTA, 2008).

As intoxicações agudas por praguicidas em países desenvolvidos são menos freqüentes do que nos países emergentes. Enquanto no Reino Unido são registrados menos do que 20 casos de intoxicação ocupacional a organofosforados, no Sri Lanka há 100 mil internações hospitalares e mil mortes por ano decorrentes da exposição aos organofosforados (DELGADO; PAUMGARTTEN, 2004).

1.3. Toxicocinética e efeitos tóxicos dos organofosforados

Os efeitos adversos dos praguicidas dependem da sua toxicidade, da duração da exposição, frequência, dose, das condições climáticas, como temperatura e umidade relativa do ar, da absorção do composto e das

condições de saúde do trabalhador, como idade, gênero e estado nutricional, (DOMINGUES et al., 2004).

Os compostos organofosforados são moléculas lipossolúveis, facilmente absorvidos pela vias dérmica, respiratória e oral. As prováveis vias de exposição para o ser humano são:

Inalatória e dérmica no local de trabalho onde o produto é produzido ou utilizado; e

via oral para a população em geral, através da ingestão acidental ou intencional, ou por meio do consumo de alimentos contaminados com resíduos do produto.

A exposição inalatória pode ocorrer através de vapores, névoas e aerossóis. A absorção depende do tipo e do tamanho da partícula que está sendo inalada. Os organofosforados, quando inalados, produzem efeitos tóxicos, principalmente no músculo liso dos bronquíolos, causando broncoconstrição e aumento das secreções traqueobrônquicas. Pode ocorrer, também, absorção sistêmica desses compostos pela mucosa respiratória ou pelos alvéolos pulmonares, o que deflagrará a toxicidade sistêmica (BALLANTYNE; SALEM, 2006).

A absorção dérmica de praguicidas fosforados pode ocorrer por difusão passiva intercelular, através da epiderme e derme, e/ou pelos folículos capilares e poros. Estes últimos contribuem muito pouco para o transporte dérmico da maioria dos agentes tóxicos, comparados com o transporte pela epiderme

(BARRY, 1991). É evidente que um produto químico aplicado topicamente deve primeiramente atravessar a superfície dérmica, para depois causar quaisquer efeitos tóxicos nas camadas mais profundas da pele.

Nos casos de ingestão voluntária (tentativas de suicídio) e involuntária (acidentais, geralmente com crianças, contaminação de alimentos e/ou água, homicídios), a principal via de absorção é o trato digestivo. A absorção por essa via também pode ocorrer em ambientes de trabalho em que a higiene pessoal e a industrial são precárias ou quando os trabalhadores se alimentam em áreas contaminadas (ALONZO; CORRÊA, 2008).

Após serem absorvidos, são distribuídos por todo organismo e apresentam maior afinidade pelo tecido adiposo, fígado, rins, glândulas salivares, tireóide, pâncreas, pulmão e paredes do estômago e intestinos, sistema nervoso central (SNC - em menor grau) e musculatura (KARAMI-MOHAJERI; ABDOLLAHI, 2011; TIMCHALK, 2006). São biotransformados através de reações de oxidação (reação de fase I), quando ocorre a formação de metabólitos menos lipofílicos, e em seguida através de reações de conjugação (reação de fase II, sendo conjugado com glutatona e ácido glicurônico) quando ocorre formação de metabólitos mais polares que, por sua vez, são mais solúveis sendo excretados na urina (COSTA, 2008).

Estes compostos se ligam de forma bastante estável ao centro esterásico da enzima acetilcolinesterase (que é a enzima responsável fisiologicamente pela degradação da acetilcolina em colina e ácido acético) inibindo sua ação. Desta forma, a acetilcolinesterase não consegue se ligar a acetilcolina, que por

sua vez acumula-se nas fendas sinápticas, promovendo os vários sinais característicos da intoxicação (LARINI, 1999).

Portanto, a neurotoxicidade é um efeito comum aos organofosforados, pois o acúmulo de acetilcolina promove a síndrome aguda colinérgica, na qual a neurotransmissão é contínua, o que gera sintomas nicotínicos e muscarínicos (KEIFER; FIRESTONE, 2007; HSIEH et al., 2001; KANDEL et al., 1995b; LARINI, 1999).

A característica tóxica destas substâncias está relacionada à sua estrutura química. As moléculas resultantes da reação 1 (Figura 3) são altamente reativas devido à formação de um composto oxon, na qual a ligação $P=O$ favorece a afinidade destes compostos com o centro esterásico da acetilcolinesterase. A toxicidade destes compostos aumenta na proporção em que se aumentam o número de átomos de carbono nos radicais ligados ao oxigênio (LARINI, 1999). As outras reações são reações de desintoxicação enzimática, que contribuem para produtos que não inibem a acetilcolinesterase. As reações 2 e 4 são reações de dealquilação, enquanto a reação 3 é de dearilação. Todas são mediadas por vários citocromos P450. A reação 5 é uma reação enzimática, catalisada pela paraoxonase. É importante ressaltar que nem todas as reações ocorrem com todos os inseticidas organofosforados.

Figura 3. Esquema geral de biotransformação de dialquil, aril fosforotioato inseticidas (Adaptado COSTA, 2008)

A intoxicação aguda por organofosforados apresenta sinais e sintomas bem clássicos. Entre os sinais e sintomas da intoxicação aguda estão inclusos: sensação de fadiga, dores de cabeça, visão borrada, fraqueza, confusão mental, vômitos, dores abdominais, transpiração e salivação excessivas, constrição das pupilas. Podem ocorrer dificuldades para respirar, devido à congestão pulmonar e fraqueza dos músculos diafragmáticos. Arritmias e falência cardíaca já foram reportadas. Na intoxicação aguda podem ocorrer espasmos musculares, inconsciência e convulsões. A insuficiência respiratória poderá evoluir para parada respiratória, levando ao óbito (O'MALLEY; 1997; RUSYNIAK; NAÑAGAS, 2004).

Apesar dos compostos organofosforados apresentarem diversas estruturas e muitas delas não se assemelharem, estas substâncias apresentam um mecanismo de ação comum, que é a inibição da acetilcolinesterase. Atualmente, sabe-se também que a exposição a estes compostos pode causar neurotoxicidade persistente, efeito este que pode persistir por diversos meses após a exposição e envolve funções comportamentais, cognitivas e neuromusculares (BALLANTYNE; SALEM, 2006).

A exposição crônica aos organofosforados pode afetar o sistema nervoso, sistema imunológico, sistema reprodutor, sistema endócrino entre outros. A neurotoxicidade é um efeito comum aos organofosforados, Como se viu, os organofosforados inibem a enzima AChE, o que impede a degradação do neurotransmissor ACh nas terminações nervosas. O acúmulo de ACh promove a síndrome aguda colinérgica, pois a neurotransmissão é contínua, o que gera sintomas nicotínicos e muscarínicos (KEIFER; FIRESTONE, 2007; HSIEH et al., 2001; KANDEL et al., 1995b).

A toxicidade para o sistema nervoso central (SNC) inclui ansiedade, inquietação, ataxia, convulsões, depressão respiratória e coma, podendo levar à morte (JOKANOVIC, 2009; PAJOUHAND et al., 2004; PETER et al., 2006; SUNGUR; GUVEN, 2001). A minoria dos pacientes, após um a quatro dias da intoxicação, apresenta manifestações neurológicas atípicas, como paralisia dos músculos proximais dos membros, músculos flexores do pescoço, músculos respiratórios e vários nervos craniais motores, o que é chamado síndrome intermediária (AARON, 2008; KARALLIEDDE et al., 2006;

SENANAYAKE;KARALLIDDE, 1987). Em torno de duas a três semanas após a intoxicação, pode surgir neuropatia periférica tardia, que começa com formigamento e dor nos membros inferiores e pode progredir para paralisia (LOTTI; MORETTO, 2005; SENANAYAKE; JOHNSON, 1982).

Estudos sobre a genotoxicidade dos organofosforados indicam que estes compostos podem atuar diretamente através da interação com o DNA ou, indiretamente, através da avaliação de reparo de DNA, produção de mutações genéticas ou alterações cromossômicas (ERGENE et al., 2007; PRESTON; HOFFMANN, 2008; REMOR et al., 2009).

Leucemia, e outros tipos de câncer (HARDELL et al., 2002), enfermidades neurológicas (ELBAZ et al., 2004; BALDI et al., 2003 a; BALDI et al., 2003 b), supressão imunológica (COLOSIO et al., 2005), reações que conduzem à asma, alergia alveolar, dermatites (UNITED STATES, 1999) irritações cutâneas (SALAMEH et al 2003) e disfunções hormonais (KAVLOCK et al., 1996) e reprodutivas (BOLOGNESI, 2003) são alguns dos efeitos observados após a exposição freqüente aos organofosforados.

1.4. Estudos epidemiológicos

Muitos casos de intoxicação por organofosforados são relatados na literatura, seja por exposição ocupacional, por resíduos em alimentos, por intoxicação acidental e/ou intencional, entre outros (ARAUJO et al., 2000;; BESELER et al., 2008; CHAN et al., 1996; CHAN, 2001; FAIZIEV, 1989; GÜVEN et al., 1997; JAGA; DHARMANI, 2007; KHAN et al., 2008; OLIVEIRA;

GOMES, 1990; OLIVEIRA-SILVA et al., 2001; SUMI et al., 2008; VAN WIJNGAARDEN, 2003; WU et al., 2001).

TACAL e LOCKRIDGE (2010) realizaram um estudo para identificar a formação de aductos resultantes da reação da butirilcolinesterase (BChE) humana com organofosforados, e mostraram alterações inesperadas no sítio ativo da BChE. Além disso, dois tipos de aductos foram formados. Um estudo realizado por KHAN et al., (2008) para a determinação dos resíduos de praguicidas no plasma (*HPLC* e *GC-NPD*), de marcadores bioquímicos e atividade da BChE em trabalhadores agrícolas expostos a praguicidas dentre eles os organofosforados, demonstrou que a atividade desta enzima estava significativamente diminuída em comparação ao grupo controle; e os marcadores bioquímicos aumentaram significativamente em comparação ao grupo controle.

Na Turquia, ERGONEN et al., (2005) realizaram um trabalho sobre a obtenção de dados relativos à utilização de praguicidas em cultivos realizados em estufas, a partir de entrevistas e aplicação de questionários com 131 trabalhadores agrícolas. Os resultados mostraram que 29% utilizavam frequentemente o organofosforado metamidofós (entre os trabalhadores entrevistados havia inclusive duas gestantes); 86,9% dos trabalhadores utilizavam praguicidas; as práticas de trabalho, como utilização de EPI, armazenamento e descarte das embalagens entre outras atividades não eram realizadas de forma correta pela maioria dos entrevistados. Na Malásia, KIMURA et al., (2005) avaliaram os efeitos dos praguicidas sobre o sistema nervoso central e periférico (máxima velocidade neuronal motora e sensorial,

potenciais cerebrais devido a estímulo visual e auditivo, somatosensorial, oscilação postural) em 80 trabalhadores do sexo masculino agrícolas que cultivavam tabaco e 40 controles (homens e mulheres). Observaram que houve um aumento da oscilação postural, indicando um efeito vestibulo cerebelar e menores amplitudes dos potenciais provocados por estímulos auditivos e visuais.

SÁNCHEZ-PEÑA et al., (2004) realizaram um estudo no México, em Durango, na comunidade de VillaJuaréz para verificar alterações na cromatina dos espermatozoides de 227 trabalhadores agrícolas masculinos que doaram amostras de sêmen e urina. Estes trabalhadores realizavam a pulverização de uma mistura de praguicidas, entre eles organofosforados. Os autores verificaram alterações na cromatina do espermatozoide mostrando que este é um alvo sensível a exposição aos organofosforados.

1.5. Exposição ocupacional aos praguicidas

A utilização dos praguicidas se dá em diversos setores, como na agricultura, floricultura, horticultura, saúde pública (BALLANTYNE; SALEM, 2006). A exposição dos trabalhadores a estes compostos pode ocorrer através da pele, da respiração, do trato gastrointestinal e também através da conjuntiva dos olhos (TOUMAINEN et al., 2002).

A exposição ocupacional a estes compostos ocorre de diversas maneiras, como na produção, formulação, no transporte, armazenamento, manipulação e pulverização destes compostos, na manipulação dos alimentos,

na manipulação das plantas entre outros (BALLANTYNE; SALEM, 2006). Os trabalhadores que manipulam os praguicidas são uma parcela mais reduzida da população, mas não menos preocupante, uma vez que os casos de intoxicação por exposição ocupacional aos praguicidas representam 80% das notificações. Isso se dá pela frequência, concentração, intensidade e do contato dos trabalhadores com estes compostos (MOREIRA et al., 2002).

As consequências da exposição aos praguicidas dependem de fatores como: utilização inadequada dos praguicidas, utilização de compostos altamente tóxicos, falta de utilização de equipamentos no processo de trabalho, falta de conhecimento e informações sobre estes produtos, falta de fiscalização (SILVA et al., 2001), falta de legislação, o desconhecimento dos riscos associados a utilização destes compostos, a falta de informações nos rótulos e bulas, a falta de normas de saúde, segurança e higiene no processo de trabalho, a facilidade de comercialização destes compostos e falta de apoio aos trabalhadores rurais (MOREIRA et al., 2002). Esta situação se torna mais preocupante se levarmos em conta o baixo nível socioeconômico dos trabalhadores rurais e também o baixo nível cultural. Todos esses fatores provocam o agravamento de contaminação humana e do meio ambiente no Brasil (MOREIRA et al., 2002).

A pulverização dos praguicidas no local de trabalho ocorre de diferentes maneiras, como em ambientes fechados (estufas) ou em ambientes abertos (campos).

Durante o processo de trabalho os trabalhadores podem utilizar tipos diferentes de pulverizadores, como os costais, os semi-estacionários ou ainda os tratores, assim como também utilizam bicos diferentes lançar a calda durante a pulverização. Além dos trabalhadores que entram em contato direto com os praguicidas, há também os trabalhadores que estão expostos de maneira indireta, estes manipulam as plantas, ou alimentos após a pulverização. (BALLANTYNE; SALEM, 2006).

A exposição ocupacional aos praguicidas ocorre em todo o processo de trabalho, e muitas vezes, além da toxicidade do produto ativo, ainda ocorre a presença de solventes nas formulações e ainda os trabalhadores misturam tipos diferentes de praguicidas e assim podendo aumentar a toxicidade, uma vez que as misturas destes compostos não apresentam estudos para verificação do grau de toxicidade e agravos à saúde (DOMINGUES et al., 2004).

Durante o processo, os trabalhadores das estufas que realizam a manipulação e pulverização dos praguicidas estão expostos tanto através da pele como através da inalação destes compostos. De fato, as pulverizações em estufas envolvem um tipo diferente de aplicação em comparação às pulverizações em ambientes externos, devido à alta temperatura e umidade relativa do ar presentes nas estufas. Nestas condições, a utilização de todos os constituintes do EPI acaba sendo desagradável aos trabalhadores, expondo ainda mais o trabalhador aos praguicidas (TOUMAINN et al., 2002). Além disso,

a nuvem produzida durante a pulverização permanece mais tempo nas estufas do que nos ambientes abertos, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4. Névoa do praguicida envolvendo o trabalhador durante o processo de pulverização em estufas

Durante o processo de pulverização, uma parcela dos praguicidas se deposita na superfície externa dos equipamentos de pulverização, e essa etapa não passa por nenhuma avaliação. Além disso, o trabalhador realiza a manipulação e limpeza dos pulverizadores sem luvas e sem EPI. Assim, estes podem estar expostos a esses resíduos principalmente porque a exposição aos praguicidas é maior durante o processo de mistura, diluição e carregamento do que na própria pulverização (RAMWELL et al., 2005).

Outro ponto importante são as habilidades e o comportamento dos trabalhadores durante o processo de pulverização para determinar a exposição.

Muitas vezes, devido ao comportamento diferenciado entre eles, o nível de exposição pode se tornar variável (TOUMAINN et al., 2002).

Outra maneira de exposição é através da ingestão de praguicidas devido à falta de práticas de higiene após a manipulação dos próprios praguicidas e de equipamentos contaminados. Observa-se que muitos trabalhadores manipulam os equipamentos sem luvas e depois ingerem alimentos sem realizar a lavagem das mãos. Esse resíduo presente na superfície dos equipamentos pode estar em um nível capaz de causar danos à saúde do trabalhador. Por esses e outros fatores, é imprescindível que as práticas de saúde, segurança e higiene sejam cumpridas adequadamente para evitar esse tipo de contaminação (RAMWELL et al., 2005).

1.5.1. Exposição dérmica aos praguicidas

A avaliação dérmica começou a despertar interesse no século XX, após diversas mortes terem sido relatadas devido à absorção dérmica de compostos químicos que foram descritos na literatura a partir de 1880 (VAN-WENDEL-DE-JOODE et al., 2003).

Entretanto, apenas nas últimas décadas a avaliação da exposição dérmica tem recebido mais atenção (VAN-WENDEL-DE-JOODE et al., 2003). Esta avaliação tem sido importante na determinação do perigo, e para ajudar a caracterizar a via de exposição, quantificação da extensão da contaminação e avaliar as fontes e o comportamento do trabalhador durante a jornada de trabalho e manipulação destes compostos (FRENICH et al., 2002). Como as

formulações de praguicidas apresentam solventes orgânicos, a absorção dos praguicidas, principalmente através da pele, pode ser facilitada. (TOUMAINN et al., 2002).

Vários métodos são utilizados para determinar a exposição dérmica aos praguicidas (FRENICH et al., 2002). Os mais utilizados são o método de correção (desenvolvido por Durham e Wolfe 1962) e o método de dosimetria do corpo inteiro (desenvolvido por Fenske 1993).

No método de correção, *patches* (normalmente de pano, algodão, ou outros materiais absorventes) são anexados em determinadas regiões do corpo do trabalhador enquanto ocorre a pulverização dos praguicidas. Após o término da aplicação, estes *patches* são removidos e analisados, obtendo-se o teor dos praguicidas. Embora sejam amplamente utilizados, alguns especialistas acreditam que este método pode levar a estimativas erradas, uma vez que se avalia alguns locais do corpo e não o todo, havendo a necessidade de extrapolação dos dados para todo o corpo, levando em conta a absorção como uniforme, o que pode não ocorrer (FRENICH et al., 2002).

O método de dosimetria do corpo inteiro seria o mais indicado, no qual é colocado um macacão no trabalhador e após a pulverização este macacão é retirado, cortado em diversas partes e analisado cada parte separadamente. Neste método é realizada a determinação da concentração dos praguicidas depositados e a sua distribuição pelo corpo (FRENICH et al., 2002).

Entretanto, neste método é mais difícil a análise, uma vez que há um desconforto para o trabalhador em colocar uma roupa qualquer, depois um

macacão de algodão e por cima o EPI, o que torna também mais complicada a extração e a análise de cada parte também se torna mais complicado. Já o método de correção é mais aceito pelo trabalhador, uma vez que são apenas anexados os *patches* e os processos de extração e as análises são mais simples.

1.5.2. Exposição inalatória aos praguicidas

A exposição inalatória dos praguicidas é considerada mais crítica nas estufas do que em ambientes externos, porém, os estudos sobre esse tipo de exposição nas estufas são limitados (TSIROPOULOS et al., 2006).

No processo de pulverização dos praguicidas há uma fração da calda aplicada que não atinge a área alvo e outra fração que é perdida na atmosfera. Essa perda é conhecida como *spray drift*, que são consideradas perdas durante a aplicação dos praguicidas mensuráveis perto da área pulverizada. O *spray drift* depende das características da pulverização, além dos equipamentos pulverizadores, das características dos praguicidas utilizados (tais como volatilidade e viscosidade), das técnicas utilizadas durante a pulverização e das condições climáticas (temperatura e umidade). Esses fatores se tornam mais agravantes em pulverizações realizadas em estufas, onde o ambiente é fechado, sujeitando o trabalhador a condições mais adversas (YUSÀ et al., 2009).

Atualmente, estuda-se a volatilização dos praguicidas definida como o processo pelo qual uma substância evapora para o ar a partir de outro ambiente

compartimentado. Diversos fatores interferem no processo de volatilização, como sua formulação, as propriedades físico-químicas dos praguicidas (pressão de vapor, solubilidade, entre outros), condições climáticas (principalmente temperatura e umidade relativa do ar) e as práticas de trabalho (YUSÀ et al., 2009).

A respiração de vapores de praguicidas durante a jornada de trabalho é um dos principais perigos que estes trabalhadores estão expostos nas estufas, podendo se expor através de vapores, névoas, poeiras e aerossóis (BALLANTYNE; SALEM, 2006).

A absorção depende do tipo e tamanho da partícula que está sendo inalada. Os vapores são transportados para os alvéolos pulmonares, já as poeiras e aerossóis dependem do tamanho da partícula. Também se deve levar em conta a toxicidade do material inalado. Dependendo da toxicidade, os efeitos podem ser desde uma irritação do trato respiratório até asma (BALLANTYNE; SALEM, 2006). Em particular, os organofosforados quando inalados produzem efeitos principalmente no músculo liso bronquiolar, causando broncoconstrição e aumento das secreções traqueobrônquicas. Ainda pode ocorrer a absorção sistêmica destes compostos através da mucosa respiratória ou através dos alvéolos pulmonares e provocar toxicidade sistêmica (BALLANTYNE; SALEM, 2006).

Para a análise de amostras de ar, a quantificação da exposição inalatória pode ser realizada de forma direta ou indireta, segundo a NIOSH (*National*

Institute of Occupational Safety and Health) por meio de amostragem pessoal e/ou geral (KOTAKA – ELIA, 2005).

A amostragem de ar, utilizando-se equipamento de monitoramento pessoal, é considerada o método de escolha para a determinação de concentrações de praguicidas dispersos no ar. Neste tipo de amostragem, bombas individuais acopladas ao dispositivo de amostragem, como adsorventes sólidos, espumas de poliuretano, filtros, entre outros, são colocadas nas bombas e coletam amostras do ar. É importante que a avaliação e as coletas consigam representar bem a realidade do ambiente de trabalho e sempre devem ser realizadas em regiões próximas a zona de respiração do trabalhador (KOTAKA – ELIA, 2005).

O método mais utilizado para a coleta de amostras de ar é adsorção em sólidos sorventes, principalmente devido às vantagens de seleção de um sorvente apropriado para cada grupo de praguicida. Esses sorventes são embalados em tubos (normalmente de vidro) facilitando assim a amostragem de ar (TSIROPOULOS et al., 2006).

Atualmente, vem crescendo o número de pesquisas e estudos referentes à avaliação do ar através da utilização de diferentes tipos de sorventes sólidos para a determinação de resíduos de praguicidas no ar. Os sorventes como espuma de poliuretano, XAD-2 e XAD-4 estão entre os materiais mais utilizados para a avaliação de praguicidas organoclorados, organofosforados, piretróides entre outros (TSIROPOULOS et al., 2006).

Os tubos recheados com sorvente sólidos mais utilizados são os XAD-2, que é constituído de resina de poliestireno hidrofóbico e que interage com os analitos através de ligações de van der Waals e também por interação com anéis aromáticos (YUSÀ et al., 2009).

1.6. Identificação e quantificação dos organofosforados

Métodos para identificação e quantificação de compostos organofosforados tem sido desenvolvidos, principalmente em resíduos de alimentos e contaminação ambiental, porém a análise para determinação da exposição ocupacional em estufas de flores tem sido pouco relatada. Um dos métodos que poderiam ser úteis com essa finalidade é a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS).

1.7. Cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas

A base para a teoria da cromatografia gasosa foi realizada por Martin e Synge, em 1941, e em 1952, Martin e James publicaram o primeiro trabalho sobre a cromatografia gasosa (LANÇAS, 1993; COLLINS, et al., 2006).

A cromatografia é um método físico de separação, onde os analitos de interesse estão distribuídos em duas fases, uma fase fixa com uma grande área superficial, denominada fase estacionária e uma fase fluída que percorre por essa fase estacionária, sendo esta conhecida como fase móvel (LANÇAS, 1993).

Em particular a cromatografia em fase gasosa apresenta diversas vantagens, como o fato de ser uma técnica rápida, eficiente, sensível, e necessita de pequena concentração de amostra, além do baixo custo quando comparada com HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*), bem como pela excelente resolução (COLLINS et al., 2006).

A principal desvantagem da cromatografia em fase gasosa é que os analitos devem ser voláteis ou volatilizáveis, assim pode-se derivatizá-los, contudo o custo é elevado (COLLINS, et al., 2006).

A cromatografia em fase gasosa é atualmente uma das principais técnicas analíticas para separação de diversos compostos. É amplamente utilizada para a detecção, identificação e separação de compostos voláteis e/ou volatilizáveis. É uma técnica que permite a detecção de diversos analitos em vários tipos de matrizes, como sangue, urina e outros, além de se poder utilizar amostras sólidas, gasosas e líquidas, desde que os analitos não sofram degradação térmica, já que a cromatografia gasosa utiliza temperaturas bem elevadas (PENTEADO et al., 2008).

Quanto a espectrometria de massas, foi introduzida por Joseph John Thomson após experimentos realizados envolvendo os raios catódicos, onde ele aplicou um campo elétrico em um tubo e observou que ocorria uma deflexão de elétrons, em meados de 1897 (LANÇAS, 2009).

O Prof. John Bennett Fenn descreve a espectrometria de massas, com a seguinte frase: *“é a arte de medir átomos e moléculas para determinar suas massas moleculares. Tal informação sobre a massa ou peso é muitas vezes*

suficiente, frequentemente necessária, e sempre útil na determinação da identidade de uma espécie. Para praticar esta arte, colocamos carga nas moléculas de interesse, e então medimos como as trajetórias dos íons resultantes respondem, sob vácuo, a várias combinações de campos elétricos e magnéticos” (LANÇAS, 2009).

A espectrometria de massas é uma técnica analítica que analisa qualitativamente e quantitativamente diversas substâncias, e estuda as massas de íons moleculares e/ou os fragmentos de moléculas (HARRIS, 2001).

Nesta técnica, normalmente as moléculas na forma gasosa são ionizadas (essa ionização apresenta elevada energia e isso faz com que as moléculas se quebrem e gerem diversos fragmentos) e aceleradas em um campo elétrico, e assim ocorre a separação de acordo com a carga massa de cada substância analisada (HARRIS, 2001).

O resultado apresentado dessas massas/cargas é através de um gráfico, chamado espectro de massas, que mostra a abundância relativa de cada fragmento (RANGEL – FATIMA, 2008).

Para realizar a identificação dos compostos, podem-se comparar os espectros de massas obtidos nas análises com os espectros de massas presentes em diversas bibliotecas mundiais, como por exemplo, a NIST (*Nist Mass Spectral Database Library*), onde uma lista de vários compostos prováveis e o nível de confiança (em %) são fornecidos e compara-se. Outra maneira de realizar essa comparação é através da injeção de padrões com elevado grau de pureza, assim montando uma biblioteca própria (RANGEL – FATIMA, 2008).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) se tornou técnica amplamente utilizada, assim podendo identificar e quantificar de forma específica os componentes presentes em diversas matrizes, principalmente nas análises de praguicidas (STASHENKO; MARTÍNEZ, 2010).

A GC-MS é muito utilizada para a determinação de praguicidas em alimentos, como também em monitorização ambiental e ocupacional. A utilização desta técnica para determinação dos níveis de praguicidas presentes em ambientes de trabalho tem se mostrado importante para determinar as concentrações de substâncias que são inaladas e absorvidas pela derme dos trabalhadores, como, por exemplo, aqueles expostos aos praguicidas.

1.8. Monitorização Biológica e Ambiental

Em 1980, a Commission European Community (EC) (CEC), a US *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) e a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) organizaram um seminário “Avaliação de Agentes tóxicos no ambiente de trabalho”. Os participantes estabeleceram as seguintes definições:

Monitorização: consiste numa atividade relacionada com o estado de saúde sistemática, contínua ou repetitiva, se necessário, com a adoção de medidas corretivas;

Monitorização ambiental: consiste na determinação, habitualmente ao nível da atmosfera do ambiente de trabalho, dos agentes presentes

neste ambiente, para avaliar esta exposição ambiental e o risco a saúde comparando-se os resultados obtidos com referências apropriadas;

Monitorização biológica: consiste na determinação dos agentes presentes no ambiente de trabalho e/ou dos seus metabólitos nos tecidos, secreções, ar expirado dos indivíduos expostos, para avaliar a exposição e o risco à saúde, comparando-se os resultados obtidos com referências apropriadas (WHO, 1996).

1.9. Estratégias de amostragens

A estratégia de amostragem descreve os instrumentos de medição que devem ser utilizados para a realização da avaliação da exposição ocupacional (de indivíduos ou grupos de indivíduos). Considera-se onde amostrar, a duração e a frequência da coleta, além da variabilidade no local de trabalho bem como da dinâmica das atividades laborais desenvolvidas no local (LEIDEL, 1977).

A análise referente aos riscos ocupacionais devido à exposição aos praguicidas estudados, e o estudo do processo e operações envolvidas serão complementadas pelas visitas aos locais de trabalho. Assim, pode-se identificar e estimar o risco potencial sobre as condições reais de exposição dos trabalhadores.

É de suma importância que nas visitas de trabalho ocorra a observação da rotina dos trabalhadores durante a jornada de trabalho, as atividades executadas e as características do ambiente de trabalho, pois estas podem

influenciar no grau de exposição dos trabalhadores aos praguicidas (LEIDEL, 1977).

Uma vez que, através das visitas para avaliação qualitativa ao local de trabalho, foram identificados os riscos à saúde dos trabalhadores, inicia-se a etapa de planejamento estratégico para a realização da amostragem, que consiste em:

- Seleção do tipo de amostragem realizada para a avaliação inalatória da exposição:

Amostragem pessoal: dispositivo de amostragem é colocado na zona de respiração (150 mm das narinas do trabalhador).

Amostragem de área, ambiental ou do ar geral (estática), o dispositivo de amostragem é colocado em um local fixo na área de trabalho, e este local deve ser onde o trabalho permanece durante a jornada de trabalho

- Seleção do tipo de amostragem realizada para a avaliação dérmica da exposição:

Método patch, onde os patches algodão geralmente de 10cm x 10 cm², são anexados no trabalhador em pontos definidos, seja por fora da vestimenta ou sob a própria pele do trabalhador (OECD, 1997)

Segundo a NIOSH, preconizam-se os seguintes tipos de amostragens:

Amostragem com amostra única de período completo, apenas uma amostra cobre toda a jornada de trabalho, normalmente oito horas de trabalho;

Amostragem através de amostras consecutivas de período completo, durante a jornada de oito horas de trabalho. Coletam-se duas ou mais amostras de iguais ou diferentes durações;

Amostragem com amostras consecutivas de período parcial, onde amostras de igual ou diferente duração cobrem parte do tempo de exposição dos trabalhadores. Neste caso, pode ser amostrado pelo menos 70% da jornada de trabalho diária ou semanal, o que corresponde de seis a sete horas em um dia e três a quatro dias em uma semana;

Amostragem com amostras pontuais, amostras de curta duração (menos de uma hora, em geral minutos de duração são coletadas aleatoriamente durante a jornada de trabalho.

1.10. Validação de métodos analíticos

A validação de um método consiste na avaliação dos seus parâmetros para a garantia da confiabilidade na sua aplicação. Segundo a ANVISA: “A validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método

atenda as exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados” (ANVISA, 2003).

Os parâmetros de desempenho do método analítico investigadas no processo de validação são: limite de detecção e de quantificação, linearidade, especificidade, precisão, exatidão, recuperação, sensibilidade e faixa linear de trabalho.

Especificidade; a especificidade de um método está diretamente ligada à detecção, nas técnicas mais modernas que utilizam o espectrômetro de massas como detector a especificidade é determinada por esse detector, uma vez, que o mesmo identifica de forma específica os compostos de interesse, através do monitoramento seletivo de íons (SIM) características das substâncias de interesse, no caso de cada praguicida analisado (RIBANI, et al., 2004).

A confirmação de cada substância baseia-se no tempo de retenção e na razão entre os íons qualificadores, que é dada pelo valor Q. Este é um parâmetro calculado pelo próprio software do equipamento que expressa em porcentagem a confiabilidade do fragmentograma de íons do composto analisado por comparação com um fragmentograma gerado a partir da injeção dos padrões de praguicida com alto grau de pureza. Desse modo, o critério de aceitação para confirmação foi apresentar valor Q igual ou maior que 70%.

Linearidade: é a capacidade de um determinado método analítico em gerar resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração dos

compostos em amostras em uma determinada faixa de concentração (RIBANI, et al., 2004).

Faixa linear de trabalho: a faixa linear de trabalho de um método analítico corresponde ao intervalo entre os níveis inferior e superior da concentração do composto e espera-se que os requisitos de precisão e exatidão sejam atendidos. A faixa linear de trabalho pode ser definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante, e é expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico (RIBANI, et al., 2004).

Sensibilidade: a sensibilidade é a razão da variação da resposta em função da concentração do composto, e pode ser expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração, e determina-se simultaneamente com os ensaios de linearidade. A sensibilidade depende da natureza do composto e da técnica de detecção utilizada (RIBANI, et al., 2004).

Exatidão: a exatidão para um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor dito como verdadeiro (ANVISA, 2003 b). A exatidão pode ser calculada como a porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do composto que foi adicionada à matriz, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança.

Recuperação é a porcentagem de um composto que é recuperado após a adição de uma determinada concentração de uma solução padrão do composto.

A recuperação foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Concentração após extração}}{\text{Concentração teórica da amostra}} \times 100$$

Os valores de recuperação devem aproximar-se o máximo possível de 100%, podendo variar de 80 a 120%.

Precisão: Indica o quanto os resultados obtidos em várias medições de uma mesma amostra se aproximam entre si. Por meio da precisão, é possível conhecer a reprodutibilidade de um método analítico. Repetibilidade é a concordância entre os resultados de medições dentro de um curto período de tempo, sob as chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento de medição; mesmo analista mesmo instrumento sob as mesmas condições; mesmo local; e repetições dentro de um curto período de tempo (ANVISA, 2003 b). A precisão pode ser expressa como desvio padrão relativo (DPR).

Limite de Detecção (LD): é definido como a menor concentração de uma substância presente em uma matriz que pode ser detectada, sob as condições estabelecidas no método em estudo (ANVISA, 2003 b). O LD pode ser determinado através da equação $LD = 3 \times DP/IC$; onde DP é o desvio padrão e IC é a inclinação da curva analítica.

Limite de Quantificação (LQ): é a menor concentração da substância que pode ser quantificada com precisão e exatidão sob as condições estabelecidas no método em estudo (ANVISA, 2003 b). O LQ pode ser determinado através da equação $LQ = 10 \times DP/IC$; onde DP é o desvio padrão e IC é a inclinação da curva analítica.

OBJETIVOS

2. Objetivo geral

O objetivo geral consiste em avaliar as condições de trabalho e quantificar os compostos organofosforados em amostras ocupacionais.

2.1. *Objetivos específicos*

Conhecer o processo de trabalho, práticas de saúde, higiene e segurança, e localizar possíveis fontes de exposição ocupacional a praguicidas nas estufas de flores da região do Alto Tietê – São Paulo.

Otimizar métodos analíticos para a detecção e quantificação de praguicidas organofosforados (diclorvós, metil-paration e metidation) em *patches* de algodão e em tubos coletores XAD-2, com o intuito de analisar a exposição ocupacional dérmica e inalatória.

Otimizar métodos de coletas, tanto para amostras dérmicas, como amostras inalatórias;

MATERIAIS E MÉTODOS

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais para coleta e análise em laboratório

Frascos de vidro com rosca, com capacidade para 10 mL e tampa com selo de teflon

Frascos de vidro com rosca, com capacidade para 4 mL

Seringas cromatográficas, com volume total de 10 μ L

Pipetas Pasteur

Béqueres com capacidade de 10 mL; 25 mL; 50 mL; 100 mL e 250 mL

Balões volumétricos de vidro, com capacidade de 2 mL; 5 mL e 10 mL;

Vial âmbar com capacidade de 2 mL

Tampa de plástica para *vial*

Micropipetas (Eppendorf®) 10 - 100 μ L; 20 – 200 μ L e 100 – 1000 μ L

Ponteiras para as micropipetas acima

Pipetas de Pasteur

Filtro de fibra de quartzo XAD-2 (270/140 mg; SKC 226-58A) acoplada a bombas de amostragem individual (coleta do ar) Buck-Genie®, modelo VSS-5 (Figuras 5 e 6)

Microseringa de 100 μ L

Dessecador

Pinças

Seringas de vidro

Filtros de seringa (Acrodisc®, membrana de PTFE 0,45 μ m)

Placa de vidro

Tubos para centrífuga (50 mL) – Labcon® (ref.3181-345-008)

Proveta de 50 mL

Patches de algodão (Tex Wipe® TX 304 – 10 cm x 10 cm – Figura 7)

Fita adesiva para pele – SKC 578-003

Fita adesiva para vestimenta – SKC 578-004

Termo higrômetro – INCONTERM®

Figura 5. Dispositivo XAD-2 para coleta de amostras de ar para quantificação de praguicidas

Figura 6. Bomba de amostragem individual Buck-Genie®, modelo VSS-5, utilizada na avaliação quantitativa dos praguicidas a uma vazão de 2L/min.

Figura 7. Patches de algodão para coleta de amostras dérmicas para quantificação de praguicidas

➤ **Solventes**

Acetona grau HPLC – Carlo Erba®

Metanol grau HPLC – Carlo Erba®

Tolueno grau HPLC – Carlo Erba®

➤ **Padrões de praguicidas organofosforados**

Na Tabela 1 são apresentados os dados dos padrões de praguicidas adquiridos.

Tabela 1. Padrões de praguicidas, com seus respectivos *CAS number*, marcas comerciais e grau de pureza

Praguicidas	<i>Cas number</i>	Pureza (%)
Diclorvós*	62-73-7	97,0
Metidation*	950-37-8	98,5
Metil Paration*	298-00-0	98,5

* Dr. Ehrenstorfer (Ausberg, Germany)

Os praguicidas analisados neste trabalho foram definidos após um levantamento na região, utilizando-se aplicação de questionário sobre os praguicidas mais utilizados e levando-se em consideração a toxicidade dos praguicidas. O Quadro 3 apresenta os praguicidas utilizados e algumas informações pertinentes.

Quadro 3. Características dos praguicidas estudados (Adaptado de LARINI, 1999; ANVISA a)

Praguicidas	Fórmula Estrutural	Classe Toxicológica	Propriedades
Diclorvós		Classe II	Líquido, de coloração incolor a amarela, com densidade de 1,142(25°C) e miscível em solventes orgânicos.
Metidation		Classe II	Na forma pura é um sólido cristalino, incolor, com ponto de fusão entre 39 – 40°C, solúvel em solventes orgânicos.
Metil Paration		Classe I	Na forma pura é sólido cristalino, de coloração branca, ponto de fusão entre 35-36°C, bastante solúvel em solventes orgânicos.

➤ Gases

Como gás de arraste do sistema GC-MS foi utilizado hélio ultra puro – White Martins® (99,9999%).

➤ Equipamentos

Banho ultrassônico, Cole-Parmer® modelo 8893R-MT

Centrífuga modelo GF-8 Fanem®

Balança digital (analítica) com 4 casas decimais, Ohaus®, modelo EP214

Cromatógrafo em fase Gasosa acoplado com Espectrômetro de Massas,
Shimadzu® modelo QP5050

Sistema de injeção automática – Shimadzu® modelo AOC -5000

3.2. Materiais para coleta de campo

Macacão Tyvek®

Bota de PVC

Respirador semi-facial para vapores e névoas e cartucho químico -
SÉRIE 6000 MODELO 6200 3M® e SÉRIE 6000 MODELO 6001 3M®

Luvas nitrílicas

Óculos de proteção

4. Métodos

4.1. Avaliação qualitativa da exposição

O estudo preliminar para Avaliação Qualitativa foi realizado na região do Alto Tietê, localizada no estado de São Paulo, compreende as cidades de Arujá, Guararema, Jacareí e Santa Isabel.

Estas cidades foram selecionadas após uma prospecção que identificou as principais áreas produtoras de flores e plantas ornamentais em estufas.

O primeiro passo deste estudo foi o contato com a Associação de Floricultores da Região da Dutra (AFLORD), e identificou a pessoa encarregada de intermediar o contato com os floricultores, para promover uma reunião.

Na reunião, o conceito do projeto foi apresentado aos produtores e vários concordaram em participar do estudo.

Após a reunião, três séries de visitas às estufas foram programadas. Todas as visitas foram agendadas por telefone, para garantir que todas as visitas e entrevistas fossem previamente consentidas.

A primeira etapa das visitas foi realizada em dezoito estufas, para reconhecer o local de trabalho e, quando possível, identificar situações de potencial exposição. Um questionário oral foi dirigido ao proprietário.

O questionário abordou questões referentes ao nome da empresa, área cultivada, tipos de culturas, instalações do local de trabalho, atividades realizadas pelos trabalhadores, tipos de praguicidas utilizados, armazenamento e descarte dos mesmos. (ANEXO I)

Na segunda etapa um questionário oral foi dirigido aos trabalhadores que realizam a pulverização dos praguicidas.

O questionário abordou temas como: diluição dos praguicidas, carregamento, mistura e aplicação dos praguicidas, características dos equipamentos de pulverização, duração e frequência do contato com os praguicidas, uso de equipamento individual de proteção (EPI), programa de treinamento para realização das pulverizações, atividades realizadas, e perfil dos trabalhadores e condições de saúde (ANEXO II).

A terceira etapa das visitas ocorreu com as mesmas estufas visitadas na segunda etapa, e compreendeu a observação da jornada de trabalho, condições de saúde e segurança, manipulação dos praguicidas, incluindo armazenamento e descarte dos mesmos, intervalo de reentrada após a pulverização. Além de observação de limpeza dos equipamentos de pulverização, armazenamento e descarte dos EPIs, conscientização sobre as propriedades tóxicas dos praguicidas e a capacidade de compreensão e entendimento das informações contidas nos rótulos dos compostos (ANEXO III).

Os questionários foram baseados em questionários padronizados já publicados e projetados para fornecer informações como produção, principais cultivos, produtos químicos utilizados, perfil dos trabalhadores e as práticas de saúde e segurança do trabalho (ERGONEN et al., 2005; RECENA et al., 2006)

4.2. Avaliação quantitativa da exposição

Nessa fase foram otimizados e validados os métodos analíticos para quantificação dos organofosforados de interesse através da cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). Inicialmente, foram avaliadas as condições cromatográficas de detecção dos compostos de interesse (diclorvós, metilparation e metidation). Em seguida os métodos foram validados para os dispositivos de coleta de deposição dérmica (*patches* de

algodão) e de coleta do ar do interior das estufas (amostradores XAD-2 acoplados com bombas).

4.2.1. Métodos quantitativos

Preparo das soluções estoque de padrões dos organofosforados

Soluções de referência dos praguicidas estudados foram preparadas a partir de padrões analíticos sólidos (metidation e metil paration) e padrão líquido diclorvós. Soluções individuais dos padrões de praguicidas foram preparadas pesando-se 10 mg em balança analítica de cada padrão em balão volumétrico de 10 mL. Em seguida completou-se o volume com solvente orgânico acetona grau HPLC .

Diluições de 2 g/mL de cada solução padrão foram injetadas individualmente no GC-MS (modo de varredura - SCAN) para verificar o tempo de retenção de cada composto e o perfil de resposta do detector.

Após a determinação dos tempos de retenção dos compostos, os praguicidas foram monitorados no modo SIM para quantificá-los.

Preparo das diluições da curva de calibração do equipamento

A curva de calibração foi preparada a partir de diluições da solução estoque, nas seguintes concentrações: 10, 15, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 350 e 500 ng/mL para metilparation e diclorvós, e para o metidation foram as seguintes concentrações: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 350 e 500

ng/mL. Determinaram-se os parâmetros de especificidade, linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão.

Ensaio de Recuperação para as matrizes de estudo

(i) Matriz de estudo: *Patch*

Para avaliar a recuperação, foram utilizados os *patches* de algodão (10 cm x 10 cm). Realizou-se aplicação dos padrões nos *patches* a partir da solução estoque e as demais soluções foram preparadas com tolueno, para a obtenção de 6 concentrações de 0 (branco), 2, 4, 6, 8 e 10 g/mL, em duplicata.

Após a fortificação dos *patches*, estes foram submetidos ao processo de extração, onde aplicou-se 2 mL de cada ponto de fortificação em cada *patch* e deixou secando durante 2 horas. Em seguida foram adicionados 40 mL de tolueno em tubo de centrifuga de 50 mL e colocado na centrifuga por 10 minutos a 4.000 rpm. Após esse procedimento retirou-se uma alíquota de 2 mL acondicionada em *vial* e injetada 1 L no GC-MS. Para cada replicata foram realizadas 5 leituras. Então, foi construída a curva de calibração do método para cada praguicida estudado em 6 concentrações de 0, 100, 200, 300, 400 e 500 ng/mL, levando em consideração a diluição do processo de 1:20.

A recuperação percentual em cada ponto de fortificação foi avaliada através da razão entre a concentração obtida e a concentração teórica, calculada pela fórmula:

$$R = \frac{\text{concentração obtida}}{\text{concentração teórica}} \times 100$$

(ii) Matriz de estudo: XAD-2

Para avaliar a recuperação, seguiu-se o método 5600 preconizado pela NISOH para determinação de organofosforados em ar. Para a análise dos compostos, foram utilizados os XAD-2, realizou-se a injeção dos padrões de organofosforados nos XAD a partir da solução estoque e as demais soluções foram preparadas com tolueno, para a obtenção de 6 concentrações de 0 (branco), 10, 20, 30, 40 e 50 g/mL, em duplicata.

Após a fortificação dos XAD, estes foram submetidos ao processo de extração, onde injetou-se 30 uL das soluções dos padrões de organofosforados e deixadas em um dessecador por 4hrs. Após este processo o XAD foi transferido para um *vial* e o XAD controle transferido para outro *vial*, em cada *vial* foi adicionado 3 mL de tolueno e deixados em repouso durante 30 min., e depois foram deixados em banho de ultrassom por mais 30 min., e filtrados com filtro de seringa; retirou-se uma alíquota de 2 mL acondicionada em *vial* e injetada 1 L no GC-MS, para cada replicata foram realizadas 5 leituras. Então, foi construída a curva de calibração do método para cada praguicida estudado em 6 concentrações de 0, 100, 200, 300, 400 e 500 ng/mL, levando em consideração a diluição do processo de 1:100.

A recuperação percentual em cada ponto de fortificação foi avaliada através da razão entre a concentração obtida e a concentração teórica, calculada pela fórmula:

$$R = \frac{\text{concentração obtida}}{\text{concentração teórica}} \times 100$$

Condições cromatográficas e do espectrômetro de massas

As análises foram realizadas pela técnica de cromatografia gasosa com por espectrometria de massas, utilizando um Cromatógrafo Gasosa – GC – (Shimadzu) com detector massas (MS).

O método NIOSH 5600 propõe as seguintes condições cromatográficas para a determinação de organofosforados:

Detector: NPD (fósforo-nitrogênio)

Dimensões da coluna: DB 5 (30m x 0,32 mm x 1,00 mm)

Fase estacionária: 5% fenil 95% metilsilicone

Volume de injeção: 1 – 2 mL

Para o desenvolvimento do presente trabalho, a fase estacionária da coluna utilizada teve as mesmas especificações que o preconizado pela NIOSH, porém as dimensões foram alteradas, assim como o tipo de detector utilizado.

Análise qualitativa e quantitativa dos organofosforados

As análises qualitativas dos praguicidas organofosforados foram realizadas no modo SCAN e a análise quantitativa foi realizada utilizando-se o Monitoramento Seletivo de Íons (*selected ion monitoring* - SIM).

Para cada padrão de praguicidas organofosforados injetou-se uma solução de 2 g/mL preparada a partir da solução estoque no modo SCAN

(modo de varredura) para obtenção dos tempos de retenção e valores de massa/carga (m/z) específicos de cada praguicida estudado, e desta forma determinar-se o íon alvo e os íons fragmentados.

A escolha dos íons de cada praguicida foi realizada a partir da abundância relativa, fragmentos de íons característicos do composto, não interferência com picos próximos, fragmentos de maiores massas e, quando possível do íon molecular.

Para a quantificação dos praguicidas, definiram-se três íons de cada composto para o monitoramento: íon alvo e dois íons qualificadores (Q1, Q2).

4.2.2. Validação dos métodos analíticos

Determinação do Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção da análise cromatográfica foi calculado pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, $LD = 3 \times DP/IC$, onde DP é a estimativa do desvio padrão da resposta referente a 10 injeções da solução com o menor nível de concentração de organofosforados utilizada na curva analítica, e IC é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

Determinação do Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação foi calculado considerando $LQ = 10 \times DP/IC$.

Exatidão do método

A exatidão dos métodos foi avaliada pelas porcentagens (%) de recuperação para XAD-2 e patches, os valores obtidos ficaram entre 90 e 110%.

Precisão do método

A precisão dos métodos foi avaliada por meio do desvio padrão relativo dos resultados obtidos nos estudos de recuperação.

Estratégias de amostragem

As seis estufas definidas como relevante ao estudo foram as que utilizavam praguicidas organofosforados e realizavam pulverizações semanais. As estufas selecionadas apresentavam entre 1.300 a 1.500 m². Os pontos de amostragem foram pontos estacionários e individuais, sendo seis pontos de amostragem estacionários e um ponto individual, para cada estufa.

Os trabalhadores selecionados para a coleta de amostras dérmicas foram os que realizavam rotineiramente pulverizações com praguicidas organofosforados nas culturas de flores e plantas ornamentais.

As coletas das amostras ocorreram durante o período de pulverização dos compostos estudados. Em cada estufa selecionada foi realizada uma visita para coleta das amostras.

4.2.3. Amostragem do ar interior das estufas

A análise do ar no interior das estufas foi realizada, utilizando tubos amostradores XAD-2 acoplados a bombas de amostragem (Figuras 5 e 6). As amostras foram coletadas em pontos fixos das estufas e em pontos móveis através de um dispositivo de amostragem montado na zona de respiração do trabalhador exposto. O material coletado foi extraído com tolueno. A identificação e quantificação destes compostos foram realizadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (*GC-MS*).

No total foram coletadas 6 amostras da zona de respiração do trabalhador que aplica os praguicidas, 36 amostras de pontos estáticos dentro das estufas visitadas. As amostras foram coletadas em pontos fixos das estufas (Amostras: Frente Direita, Intermediário Direita, Atrás Direita, Frente Esquerda, Intermediário Esquerda e Atrás Esquerda), conforme Figura 8, e em ponto móvel através de um dispositivo de amostragem montado na zona de respiração do trabalhador exposto (Amostra: Trabalhador).

Figura 8. Diagrama do interior das estufas de flores mostrando os pontos fixos das bombas com os XAD-2

As amostras da exposição inalatória foram obtidas colocando-se os XAD-2 acoplados as bombas dentro das estufas, em pontos anteriormente descritos. Os XAD-2 permaneceram durante todo o processo de pulverização, como mostrado na Figura 9, no ponto móvel – zona de respiração dos trabalhadores – permaneceram durante todo o processo de pulverização do praguicida, como mostrado na Figura 10. Após o término da pulverização os tubos coletores XAD-2 foram tampados (Figura 11) - tampas constituintes do próprio tubo – chapéu - e acondicionados em embalagens plásticas individuais e armazenados

em caixas térmicas com gelo gel para manterem-se resfriados até a chegada ao laboratório, conforme mostra a Figura11, quando foram acondicionadas a -4°C até a realização das análises.

Figura 9. Ponto fixo na estufa de flores para coleta de amostra para avaliação quantitativa dos praguicidas

Figura 10. Ponto móvel (trabalhador) na estufa de flores para coleta de amostra para avaliação quantitativa dos praguicidas

Figura 11. Acondicionamento dos XAD-2 em embalagens plásticas e armazenadas em caixas térmicas

4.2.4. Amostragem dérmica

A amostragem dérmica foi realizada através do método de Patches (OECD, 1997). Os *patches* (Figura 7) foram colocados por todo o corpo do trabalhador embaixo da EPI, permanecendo durante o processo de pulverização dos organofosforados. Estes *patches* foram mantidos sob refrigeração até a análise. Para a extração destes compostos dos *patches* foi utilizado tolueno. Os compostos foram identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

Um trabalhador de cada estufa participou da coleta das amostras para exposição dérmica, os locais do corpo para coleta das amostras dérmicas são mostrados nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Posição dos *patches* anexados na pele do trabalhador. Onde P = Pele; F = Frontal; A = Costal; D = Direito e E = Esquerdo

19 – VF Cabeça
 22 – VFD Coxa
 25 – VFE Antebraço
 28 – VC Cabeça
 31 – VCD Coxa
 34 – VCE Perna

20 – VFD Braço
 23 – VFD Pé
 26 – VFE Perna
 29 – VCD Tórax
 32 – VCE Braço

21 – VFD Abdômen
 24 – VFE Tórax
 27 – VFE Pé
 30 – VCD Antebraço
 33 – VCE Abdômen

Figura 13. Posição dos *patches* anexados na vestimenta do trabalhador. Onde V = Vestimenta; F = Frontal ; C = Costal; D = Direito e E = Esquerdo

As amostras da exposição dérmica foram coletadas através dos *patches* de algodão que foram fixados sobre a pele (Figura 12) e sobre as vestimentas (Figura 13) dos trabalhadores, conforme mostra a Figura 14. Cada *patch* foi acondicionado dentro de um tubo de centrifuga (com capacidade de 50 mL) e colocado em embalagem térmica, conforme mostra a Figura 15, sendo armazenados em caixas térmicas com gelo gel para manterem-se resfriadas até a chegada ao laboratório, onde foram acondicionadas a -4°C até a realização das análises.

Figura 14. Trabalhadores das estufas de flores com os *patches* fixados no corpo para coleta de amostras dérmicas para avaliação quantitativa dos praguicidas

Figura 15. Acondicionamento dos *patches* em tubos de centrifuga e em embalagens térmicas

4.2.4.1. Análise das amostras dérmicas e inalatórias

Após todas as etapas de validação do método analítico ter sido concluída realizou-se a análise das amostras da exposição dérmica e inalatória coletadas.

Para a realização das análises as amostras que estavam refrigeradas a - 4°C foram deixadas em temperatura ambiente. Seguiu-se o método de extração descrito no *item 4.2.2.1* para as amostras inalatórias, e no *item 4.2.2.2* para as amostras dérmicas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5.1. Avaliação Qualitativa

Metodologia do Estudo

O crescente comércio internacional de produtos químicos, sobretudo daqueles que oferecem riscos à saúde humana e ao meio ambiente, como é o caso dos praguicidas, levou a Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO) e o United Nations Development Program (UNDP) a desenvolverem instrumentos legais (“Código Internacional de Conduta na Distribuição e Uso de Praguicidas”, e as “Diretrizes de Londres para o Intercâmbio de Informações sobre o Comércio Internacional de Produtos Químicos”) para tornar disponíveis as informações a respeito dos produtos químicos perigosos, objetos de comércio internacional. Desse modo, as autoridades dos países importadores podem avaliar os perigos/riscos associados à utilização de tais produtos.

Em conferência internacional sobre o gerenciamento de produtos químicos, (SAICM) realizada em DUBAI, nos Emirados Árabes Unidos, a Fundacentro (representando o ministério do Trabalho e Emprego), juntamente com outros Ministérios do governo brasileiro (Saúde, Meio Ambiente, Agricultura e Indústria e Comércio), assumiu, em nível global dentro da Agenda 21 e de outros mecanismos e acordos internacionais, o compromisso de usar os procedimentos de avaliação e gestão baseados em conceitos científicos, levando em consideração o princípio da precaução, assim como acordos e

práticas de reconhecida eficácia. Devendo, também, contribuir para uma melhor convergência das abordagens internacionalmente aceitas, na área de segurança química, para o manejo de produtos químicos considerados nocivos à saúde humana.

A preocupação da comunidade científica mundial com relação aos danos provocados à saúde pelo mau uso dos praguicidas vem crescendo a cada ano. Organizações como a EPA, OIT, OMS, vêm buscando ao longo da última década parcerias com instituições de pesquisa para a geração de dados que permitam o controle dessas substâncias no meio ambiente e no ambiente de trabalho onde são manipuladas.

A Fundacentro, instituição de pesquisa ligada ao Ministério do Trabalho e Emprego, é um órgão federal cuja atividade de pesquisa é voltada exclusivamente à Saúde e Segurança do Trabalhador. Por essa razão, mantém parcerias com Organização Internacional do Trabalho (OIT), com a Agência Européia de Segurança e Saúde no Trabalho e é Centro Colaborador da Organização Mundial de Saúde (OMS).

Com o objetivo de proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos danosos dos poluentes orgânicos sintéticos, a Fundacentro tem atuado e diversos fóruns governamentais e não governamentais, no sentido de promover a utilização, a comercialização, o manejo e o descarte destes poluentes orgânicos de maneira sustentável e ambientalmente correta.

Por outro lado, a demanda crescente por flores e plantas ornamentais promoveu o rápido crescimento do cultivo em estufas, o setor gera em torno de

200.00 empregos no país, e os dados sobre como os praguicidas são manuseados, transportados e armazenados ainda são escassos. Assim, a Fundacentro em parceria com a Faculdade de Ciências Farmacêuticas desenvolveu um estudo para avaliar qualitativamente as condições de trabalho em estufas de flores e analisar os compostos organofosforados em amostras ocupacionais.

Características do local

A região de Guarulhos é a segunda cidade mais populosa do estado de São Paulo, e está localizada na região metropolitana de São Paulo. Tem uma área de 318.014 km² e uma população de 1.299.283 habitantes, está situado a 17 km da capital paulista, com altitude de 759 metros. As principais rodovias são Presidente Dutra, Fernão Dias, Ayrton Senna e Helio Smidt. Guarulhos faz limites com as cidades de Mariporã, Nazaré Paulista a norte, Santa Isabel a noroeste, Arujá e Itaquaquecetuba a leste e São Paulo a sul e oeste (IBGE, 2006).

Arujá têm uma população de 74.905 habitantes, com uma área de 96,359 km² e com densidade demográfica de 777,35 hab/km² (IBGE, 2006).

A região é situada a nordeste da capital de São Paulo, entre as serras da Cantareira e Itapeti, junto à Rodovia Presidente Dutra e às margens dos córregos Baquirivu-Mirim, afluente do Ribeirão Baquirivu e Arujá, que deu o nome a cidade (IBGE, 2006)

Somente a região de Arujá concentra 72 floricultores, o bairro de Itapeti que fica entre Santa Isabel e Mogi das Cruzes possui mais de 170 produtores, predominantemente orquídeas e em grande parte os produtores são de origem japonesa (PREFEITURA DE MOGI DAS CRUZES).

Esta região é um importante pólo produtor agrícola do estado de São Paulo, sendo responsável por 13,11% da produção de flores e plantas ornamentais. Em termos de produção nacional, é o maior produtor de orquídeas e hortênsias. Toda essa diversidade produtiva está concentrada em mais de 5.000 produtores, sendo 75% enquadrados como pequenos produtores (PREFEITURA DE MOGI DAS CRUZES).

As estufas visitadas são empresas familiares. Em muitas estufas, o trabalho é realizado pelos próprios membros da família; em outras por trabalhadores assalariados, a grande maioria dos trabalhadores são permanentes. Muitos dos trabalhadores residem próximos à empresa e fazem a refeição na própria residência. Assim, a exposição aos praguicidas torna-se uma preocupação ainda maior, porque os homens, mulheres e crianças residem próximo das estufas, onde há a que pulverização e armazenamento dos praguicidas (RECENA et al., 2006).

Poucas são as empresas que contratam funcionários temporários. Os que contratam os temporários deve-se ter uma atenção maior, pois estes não receberam orientações e nem treinamento sobre o manuseio e pulverização e estão expostos aos praguicidas.

Características dos cultivos

As visitas realizadas na região possibilitou identificar que os principais tipos de cultivos são as orquídeas, seguidas por outros tipos de cultivos conforme ilustra a Figura 16, esses dados confirmam que a região é uma das maiores produtoras de orquídeas do estado de São Paulo.

Figura 16. Principais tipos de cultivos nas estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê, SP

Os cultivos estão ilustrados nas Figuras 17 e 18. As áreas de cultivo são ilustradas na Tabela 2, e demonstra que há uma grande variação no tamanho dos cultivos, desde pequena produção, com característica bem familiar, até áreas maiores de cultivos, onde além de elevada produção de flores plantas ornamentais há também a exportação.

Figura 17. Estufa visitada na região do Alto Tietê, SP, com cultivo de ciclâmen

Figura 18. Cultivos de ciclâmem e orquídea nas estufas visitadas na região do Alto Tietê, SP

Tabela 2. Estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê, SP

	Cidade	Área cultivada (m²)
1	Arujá	25.000
2	Arujá	20.000
3	Arujá	15.000
4	Arujá	10.000
5	Arujá	10.000
6	Arujá	6.000
7	Guararema	35.000
8	Guararema	4.000
9	Jacareí	15.000
10	Jacareí	3.000
11	Santa Isabel	20.000
12	Santa Isabel	16.000
13	Santa Isabel	16.000
14	Santa Isabel	15.000
15	Santa Isabel	10.000
16	Santa Isabel	9.800
17	Santa Isabel	8.000
18	Santa isabel	2.000

Atividades e condições de trabalho

Na Tabela 3 é possível observar a diferença da quantidade de trabalhadores nas estufas.

Tabela 3. Trabalhadores permanentes e temporários nas 18 (dezoito) estufas de flores visitadas da Região do alto Tietê, SP

	Trabalhadores permanentes	Trabalhadores temporários
1	22	-
2	10	-
3	13	-
4	03	1 - 3
5	27	-
6	08	-
7	18	-
8	02	-
9	13	-
10	05	-
11	02	1 - 5
12	10	-
13	08	-
14	13	-
15	05	-
16	11	-
17	11	1 - 20
18	02	-

Os funcionários realizam diversas atividades como ilustra a Figura 19.

Figura 19. Atividades desenvolvidas pelos trabalhadores das 18 (dezoito) estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê, SP

Em algumas propriedades há o desenvolvimento de mudas, mas na grande maioria das propriedades visitadas isso não ocorre. A poda ocorre apenas em alguns tipos de cultivos. A clonagem de flores e plantas ocorre em poucas propriedades. O estaquiamento é um processo onde os trabalhadores colocam uma haste para manter a planta erguida.

Atividades como plantio, irrigação, fertilização, pulverização dos praguicidas, limpeza (retirar as partes envelhecidas), colheita e embalagem são realizadas em todas as propriedades visitadas.

Todos os trabalhadores relataram realizarem carga horário de trabalho de 44 horas semanais.

A Figura 20 ilustra a presença de áreas adequadas para higiene, alimentação e descanso dos trabalhadores das 18 estufas de flores visitadas no presente estudo. Os dados da Figura 20 relatam o que os proprietários responderam no questionário e entrevista, porém, quando realizamos a observação do local de trabalho, a realidade não era essa.

Em algumas propriedades, eles consideravam o bebedouro uma torneira disposta ao ar livre e que era utilizada também para coletar água para as atividades de trabalho. Outros consideravam o refeitório um galpão onde estava armazenado equipamentos, e vários outros materiais, e os funcionários se sentavam neste local e realizavam as refeições.

Em uma das propriedades visitadas, o banheiro era um buraco no chão e não possuía chuveiro, pia ou vaso sanitário.

Figura 20. Áreas adequadas para higiene, alimentação e descanso destinados a trabalhadores nas 18 (dezoito) estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê, SP

Praguicidas utilizados

Os grupos de praguicidas mais utilizados nas estufas visitadas (18 estufas) estão ilustrados na Figura 21.

Figura 21. Grupos químicos dos praguicidas mais utilizados nas 18 (dezoito) estufas de flores da região do Alto Tietê, SP

Após o questionário, entrevista e observação da jornada de trabalho, pode-se verificar que os trabalhadores utilizavam diversos tipos de praguicidas devido à falta de informações a respeito de quais os compostos seriam mais eficientes para cada cultivo. Como não estão disponíveis essas informações, eles utilizam vários tipos, muitas vezes até do mesmo grupo, e também fazem misturas de praguicidas. A mistura de grupos diferentes de praguicidas traz uma preocupação adicional, pois não há estudos determinando a toxicidade dessas misturas (GARCIA, 2001).

Abaixo está descrito uma calda de 200L preparada por um produtor para a realização das pulverizações em cultivos de crisântemo e orquídeas.

Amistar® 20g para 100L (fungicida)

Cartap® 100g para 100L (inseticida/fungicida)

Daconil® 300ml para 200L (fungicida)

Tamaron® - Metamidofós 75ml para 100L

Sulfato de enxofre 200g para 100L (Kumulus® acaricida e fungicida)

Silvet® 25ml para 200L (cloro)

Antiespumante 10ml para 100L

Óleo vegetal (ele acha que é 200ml para 100L)

Fertamin (adubo) 200ml para 100L

Sulfato de Magnésio 100g para 100L

Sulfato de potássio 200g para 100L

1,5kg de açúcar para cada 100L

Calda de alho

Nesta mistura estavam contidos dois tipos de fungicidas e dois tipos de inseticidas.

A mistura de compostos é realizada na maioria das propriedades visitadas, pois eles combatem vários tipos de pragas que atacam os cultivos.

Condições de armazenamento dos praguicidas

O armazenamento de praguicidas, mesmo em pequenas quantidades, deve seguir algumas instruções baseadas na NBR 9843/2004. Segundo a norma:

A construção deve ser de alvenaria, com boa ventilação, e iluminação natural, não permitir o acesso de pessoas não autorizadas;

Deve ter placas com os símbolos de perigo;

O piso deve ser cimentado e o telhado resistente e sem goteiras;

As instalações elétricas estar em bom estado de conservação para evitar curto-circuito e incêndios;

O depósito deve estar em um local livre de inundações e separados de fontes de água e de outras construções, como residências e instalações para animais (mínimo 30 metros);

As portas devem permanecer trancadas;

As embalagens devem ser colocadas sobre estrados;

Não armazenar esses produtos junto com alimentos, rações, semente ou medicamentos. Devem ser armazenados separadamente por tipo (herbicidas, inseticidas, etc.) com parede de material incombustível;

Todos os produtos devem ser mantidos nas embalagens originais, após a remoção parcial do conteúdo, as embalagens devem ser novamente fechadas;

Nunca armazenar restos de produtos em embalagens sem tampa, com vazamentos ou sem identificação;

Entre outras.

O armazenamento destes compostos na maioria das estufas visitadas era em quartos e/ou armários sem nenhuma ventilação, o local não era seguro, não havia controle do acesso e no local havia também fertilizantes, adubos, alguns equipamentos, embalagens vazias dos praguicidas. Os locais eram sem iluminação, não havia nenhum sistema contra vazamento, nem torneiras ou chuveiros. Em vários locais visitados notava-se um odor forte devido ao local não apresentar ventilação.

Alguns armários estavam enferrujados (Figura 22), em outros as fechaduras ou portas estavam quebradas, várias embalagem que apresentavam o praguicida na forma de pó estavam armazenadas sem nenhum cuidado e muitas abertas e facilmente poderia ocorrer um derramamento (Figuras 23 e 24).

Figura 22. Condições do armário para armazenamento dos praguicidas utilizados para pulverização nas estufas de flores da região do Alto Tietê, SP

Observou-se que não havia nenhum tipo de preocupação com o local de armazenamento. A percepção de risco dos proprietários e dos trabalhadores é que apenas alguns compostos podem ser “venenosos” quando eles preparam a calda.

Figura 23. Armário para armazenamento de praguicidas localizado em um galpão em umas das visitas realizadas na região do Alto Tetê, SP

Figura 24. Construção onde são armazenados os praguicidas em uma das visitas realizadas nas estufas de flores da região do Alto Tietê, SP

Condições de descarte dos praguicidas

Para o descarte das embalagens vazias de praguicidas, deve-se realizar uma lavagem especial das embalagens (plástica, metálica ou de vidro) que acondicionam formulações para serem diluídas em água. Este procedimento é denominado tríplex lavagem. Após a realização deste procedimento, a embalagem deve ser perfurada para impedir sua reutilização. Também devem ser identificados, preferencialmente mantendo o rótulo intacto e assim enviados ao fornecedor ou aos postos de coleta especializados no descarte (ANDEF, 2011).

No presente estudo alguns produtores realizam de maneira correta o descarte dos compostos: 50% dos proprietários e/ou trabalhadores informaram realizar a tríplex lavagem e inutilização das embalagens para depois enviarem ao porto de coleta mais próximo. Entretanto 39% dos proprietários informaram que acumulam várias embalagens e armazenam em sacos plásticos a céu

aberto, dentro da estufa ou no local de armazenamento dos praguicidas e 11% dos proprietários relataram que fazem a incineração das embalagens vazias de maneira informal, no quintal da propriedade. As Figuras 25, 26 e 27 ilustram as maneiras de descarte destes compostos.

Figura 25. Descarte das embalagens de praguicidas em uma das estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê – São Paulo

Figura 26. Descarte das embalagens de praguicidas juntamente com outros materiais foi observado em uma das visitas realizadas

Figura 27. Acondicionamento de embalagens vazias de praguicidas em uma das estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê, SP

Manipulação dos praguicidas e equipamentos

Para a realização das pulverizações 95% dos trabalhadores utilizavam pulverizadores semi-estacionários nas estufas visitas. Não é realizada em nenhuma das estufas visitadas a limpeza dos equipamentos e nem são realizadas manutenções, nem testes antes de utilizá-los. Durante a aplicação dos questionários e a observação da rotina de trabalho, tanto os produtores como os trabalhadores desconhecem as características do equipamento, como tipo de bico, a pressão, fluxo.

Em uma as visitas realizadas, o proprietário preparou a calda e ligou o equipamento para realizar a pulverização. Contudo, o equipamento estava sem pressão e o bico entupido. Ocorreu o vazamento do praguicida e o proprietário estava sem nenhum EPI, a calda escorria pelas mãos enquanto ele tentava arrumar o equipamento.

Após a pulverização, 50% dos trabalhadores realizaram a lavagem do tanque que fica acondicionada a calda, e a água utilizada para a lavagem foi descartada no solo. A calda que sobra após a pulverização é armazenada e reutilizada nas próximas pulverizações, e 22% eliminam a calda que sobrou descartando no solo.

A pulverização é uma atividade executada apenas por homens, e em 83% das estufas a pulverização é realizada semanalmente e em 17% realizada quinzenalmente. A duração das pulverizações varia muito, em algumas estufas ocorre entre uma a duas horas, em outras de duas a três horas, e em uma das estufas a pulverização pode durar a cinco horas.

Nos questionários os trabalhadores informaram utilizar o EPI durante o preparo da calda (Figura 28 e 29), porém, durante a observação da jornada de trabalho e entrevistas, eles informaram que apenas utilizam o EPI para preparar a calda quando o praguicida tem um odor forte. Nota-se que eles associam um odor forte e irritante com a toxicidade do praguicida. Após a pulverização, 83% dos trabalhadores relataram lavar as mãos após a pulverização, antes de comer ou fumar, 58% dos trabalhadores relataram tomar banho após o término da pulverização, alguns na própria propriedade e outros na residência (por residirem próximo) e 42% dos trabalhadores informaram que lavavam as vestimentas após a pulverização. No entanto, durante as visitas de observação da jornada de trabalho, nenhum dos trabalhadores lavou as mãos, tomou banho ou lavou o EPI.

Verifica-se que as práticas relativas à saúde e segurança do trabalho e as instalações relativas ao bem estar do trabalhador são inadequadas. O manuseio, armazenamento e descarte dos praguicidas são realizados de maneira incorreta. A utilização inadequada do EPI, as condições dos equipamentos utilizados demonstram que há falhas e necessidade urgente de melhorar esse ambiente de trabalho para minimizar o risco.

Por outro lado, observa-se que muitos dos trabalhadores receberam cursos sobre os praguicidas, EPI e manuseio dos equipamentos de trabalho. Entretanto, nota-se que as informações transmitidas não foram captadas e incorporadas na rotina de trabalho. Há necessidade de melhorar a comunicação

de risco e deve-se estabelecer uma maneira de transmitir a informação de maneira compreensível e clara.

Figura 28. Preparo da calda sem a utilização de nenhum constituinte do EPI

Figura 29. Tanque onde é realizado o preparo da calda em uma das visitas realizadas

Utilização, armazenamento e descarte do EPI

A NR-31 preconiza quais as partes constituintes do EPI devem ser utilizados para a pulverização de praguicidas. Durante a aplicação dos questionários e as entrevistas, observou-se que as partes mais utilizadas pelos trabalhadores são luvas, botas e máscaras e os menos utilizados são viseiras, óculos de proteção e avental, conforme resume a Tabela 4.

Tabela 4. Uso de equipamento de proteção individual (EPI) por parte dos trabalhadores entrevistados nas 6 (seis) estufas de flores da região do Alto Tietê, SP

Partes constituintes do EPI	% utilização
Botas	94
Máscara	88
Luvas	86
Blusa	83
Calça	83
Touca árabe	61
Viseira	30
Óculos	20
Avental	15

Durante a realização das visitas, pôde-se observar que os proprietários e/ou trabalhadores relataram utilizar os constituintes do EPI. Porém, quando foi observada a jornada de trabalho, alguns deles questionaram se era necessário utilizá-lo completamente. A conduta foi dizer para que eles realizassem a pulverização da maneira que sempre fizeram. Outro ponto observado durante as visitas, é que havia diferença no aspecto do EPI, as partes utilizadas já estavam amareladas e gastas e as partes menos utilizadas estavam

praticamente novas. Isso demonstra que eles sabem que deve ser utilizado o EPI, pois muitos dos trabalhadores informaram ter participado de cursos sobre utilização do EPI, mas a rotina e a percepção de risco fazem com que se sintam seguros e não necessitem da proteção individual.

A lavagem do EPI adequadamente com água corrente e sabão é realizada por 72% dos trabalhadores entrevistados. Porém, durante a observação da jornada de trabalho, nenhum deles realizou este procedimento após o término da pulverização.

O EPI não é armazenado em local limpo e seguro (Figura 30 e 32). Separado da vestimenta normal, na maioria dos locais visitados, o EPI é armazenado no mesmo local dos praguicidas. Esse comportamento é controverso, pois 58% dos trabalhadores informaram terem participado de cursos sobre a utilização de EPI e também sobre o manuseio, armazenamento e descarte de praguicidas. Referente ao descarte do EPI apenas 8% informou que após 30 lavagens o EPI é enviado ao local de coleta específico, conforme recomenda o fornecedor.

Delgado e Paumgarten (2004) relatam em seu estudo que mais da metade dos trabalhadores entrevistados reportam a utilização de EPI, mas observou-se que havia uma superestimação destas informações. A negligência com o uso do EPI por trabalhadores de estufas de flores também foi relatada por estudo realizado em estufas na Turquia, mostrando que nenhum dos trabalhadores que pulverizavam praguicidas utilizava roupas de proteção e 88,5% dos trabalhadores informaram não utilizarem luvas durante o processo

de pulverização (ERGONEN et al., 2005). Silva et al., (2001) relata em seu estudo que a não utilização de EPI também é observada em outros países em desenvolvimento (Figura 31).

Figura 30. Condições do equipamento de proteção individual (EPI) utilizado por um trabalhador em uma das estufas de flores visitadas

Figura 31. Trabalhador sem uso adequado de EPI, durante a pulverização de praguicidas, em uma das estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê - São Paulo

Figura 32. Condições de armazenamento do EPI em uma das estufas de flores visitadas na região do Alto Tietê, SP

Outro ponto importante é a utilização de máscaras corretas durante o processo de preparo e pulverização da calda. As máscaras utilizadas na maioria das visitas estão bem desgastadas e muitas não são trocadas periodicamente conforme recomenda o fabricante. Em algumas das visitas realizadas, as máscaras ficavam guardadas penduradas dentro da estufa, em outras conforme ilustra a Figura 33 ficava em um armário junto com o EPI e sem nenhum cuidado. Em uma estufa, inclusive, a máscara estava com o elástico rasgado e o trabalhador pulverizava o cultivo segurando com uma mão o pulverizador e com a outra a máscara.

Quando questionados, os trabalhadores não informaram qual seria o tipo de máscara adequado para a pulverização. Em algumas visitas observou-se que o trabalhador não utilizava a máscara durante o preparo da calda. Muitos

deles se queixam que as máscaras respiratórias são desconfortáveis e dificultam muito a respiração. Após o questionário e entrevista, percebe-se que os trabalhadores desconhecem os filtros adequados para a atividade desenvolvida (que no caso são filtros combinados para vapores e névoas), que estes também têm um tempo de vida útil e devem ser trocados periodicamente e que, para uma melhor eficiência da máscara, recomenda-se que o trabalhador esteja barbeado.

Figura 33. Armazenamento da máscara respiratória em uma das visitas realizadas

Intervalo de reentrada

O intervalo de reentrada depende do praguicida utilizado, do método de pulverização e da área (estufas ou campo aberto). Em estufas, a pulverização pode ser realizada através de névoa, aerossol ou spray e toda a estufa fica restrita a entrada de pessoas e animais, até o tempo expirar. Os rótulos dos praguicidas descrevem qual o tempo de reentrada, que pode variar de 24 horas

até sete dias, e deve ser respeitado após a pulverização. Caso haja necessidade de entrar na estufa, o indivíduo deve estar utilizando o EPI corretamente.

Nas visitas foi observado que nenhum dos trabalhadores respeita esta determinação. O que ocorre é que após a pulverização, os trabalhadores voltam a entrar e a realizar suas atividades rotineiras e não utilizam o EPI.

Quando questionados sobre o intervalo de reentrada, muitos deles disseram que não tem mais cheiro e que nunca sentiram mal-estar, então não seria necessário respeitar esse tempo.

A reentrada nas estufas imediatamente após a pulverização dos praguicidas é um fator maior de exposição, pois as estufas por serem ambientes fechados, dificultam a dispersão dos praguicidas, (LU, 2005). Alguns autores observaram que alguns trabalhadores permanecem expostos aos praguicidas mesmo após o término do intervalo de reentrada (JUREWICZ et al., 2009), sugerindo que para as estufas, o intervalo de reentrada deve ser maior do que os estipulados nos rótulos de praguicidas pulverizados em campo aberto.

Treinamentos

Nas entrevistas e questionários, 58% dos trabalhadores informaram que receberam treinamento sobre o manuseio, armazenamento e descarte de praguicidas e utilização de EPI, e 67% informaram terem recebido treinamento sobre os equipamentos de pulverização.

Porém, como já descrito anteriormente, a forma de armazenamento e descarte destes compostos é realizada de maneira incorreta, assim como a utilização de EPI. Esse fato demonstra que os trabalhadores não aplicam os conhecimentos e informações obtidas nos treinamentos, ou que não compreendem as informações recebidas, e ainda deve-se levar em conta a percepção de risco, uma vez, que os aspectos emocionais interferem nesta percepção.

A rotina de trabalho, o contato contínuo com estes produtos e a dificuldade de compreensão fazem com que estes trabalhadores tenham uma percepção baixa do risco de manipulação destes compostos.

Durante uma entrevista com um trabalhador que informou ter recebido curso sobre manuseio dos praguicidas e utilização de EPI, foi perguntado como ele procederia caso ocorresse algum acidente. Como exemplo, foi questionado se ocorresse um derramamento de praguicida em seu corpo o que ele faria. O trabalhador informou que ele iria imediatamente lavar o local com sabonete de soda cáustica. Após essa informação, fica evidente que as informações passadas no curso não são devidamente compreendidas pelos trabalhadores.

Perfil dos trabalhadores

A Tabela 5 resume o perfil dos trabalhadores entrevistados na região do Alto Tietê, SP.

Tabela 5. Perfil dos trabalhadores entrevistados nas 6 (seis) estufas de flores da região do Alto Tietê, SP

	% de indivíduos
Gênero	
Homens	100
Mulheres	0
Idade	
De 20 a 29	33
De 30 a 39	17
De 40 a 49	25
Acima de 50	25
Educação	
Fundamental incompleto	17
Fundamental completo	42
Ensino médio	34
Superior	7
Anos na função	
0 a 5	42
5 a 10	34
10 a 15	8
25 a 30	8
30 a 35	8

Entre os trabalhadores entrevistados, 59% relataram fazer o consumo de álcool e 8% são tabagistas. Questionados sobre as condições de saúde, 25% dos trabalhadores relataram apresentar doenças crônicas, tais como úlcera gástrica, rinite e asma. Sobre possíveis sintomas durante o processo de trabalho, como diluição, pulverização dos praguicidas, os mais relatados foram

cefaléia (33%), prurido (25%) e esquecimento (25%). A Tabela 6 resume os sintomas relatados. Mesmo apresentando esses sintomas, os trabalhadores não procuram atendimento médico, quando questionados sobre exame periódico, poucos realizam.

Os sintomas relatados são subjetivos, mas alguns sintomas como, esquecimento, cefaléia e déficit de atenção podem ser sintomas neurológicos da exposição aos compostos organofosforados.

Nenhum dos trabalhadores relacionou os sintomas como uma possível intoxicação pelos praguicidas.

Tabela 6. Sintomas relatados pelos trabalhadores entrevistados nas 6 (seis) estufas de flores da Região do Alto Tietê, SP

Sintomas relatados pelos trabalhadores	%
Cefaléia	33
Prurido (mãos/olhos)	25
Esquecimento	25
Dor no peito	17
Tonturas	17
Déficit de atenção	17
Sintomas respiratórios	17
Dor de estômago/queimação	8
Diminuição da visão/dor	8
Tosse	8
Pele seca	8
Coceira na garganta	8
Nervosismo	8
Tremores (corpo)	8
Salivação	8
Boca seca	8

Entendimento e compreensão das informações contidas nos rótulos

Nos questionários dirigidos aos trabalhadores, eles relataram que compreendiam as informações contidas nos rótulos dos praguicidas. Nas visitas de observação da jornada de trabalho, foi apresentado o rótulo de um dos praguicidas mais utilizados e questionado sobre qual o significado dos pictogramas contidos no rótulo. Foram questionados também quais seriam as medidas descritas no rótulo para manuseio do praguicida e qual procedimento em caso de acidente. Como resultado, a maioria dos trabalhadores (67%) não conseguiram compreender o significado dos pictogramas e não conseguiu interpretar corretamente as medidas seguras de manuseio dos compostos e dos procedimentos que devem ser realizados em caso de acidentes.

Neste cenário, observa-se que mesmo com 42% dos trabalhadores terem o ensino fundamental completo, não conseguem interpretar a informação. Ou seja, mesmo alfabetizados eles não captam a mensagem que está contida nos rótulos.

De fato, alguns autores também observaram que, após programas de treinamento sobre praguicidas, armazenamento e descarte, a informação transmitida não era necessariamente entendida pelos trabalhadores e também não eram incorporadas nas práticas de trabalho (ARCURY et al., 2002)

Os rótulos e as FISPQ (ficha de informação de segurança de produtos químicos) apresentam informações claras e concisas, porém, os trabalhadores

têm dificuldade de compreender. Esse fato provavelmente se deve a pouca educação relativa aos perigos da exposição aos compostos. Assim, a pouca percepção da aceitação do risco, faz com que os trabalhadores minimizem ou subestimem esse risco. (CABRERA; LECKIE, 2009).

5.2. Avaliação quantitativa

5.2.1. Validação dos métodos analíticos

Avaliação dos parâmetros de validação dos métodos analíticos propostos

Para garantir a confiabilidade de um método analítico, deve-se avaliar alguns parâmetros de validação do método de análise, como: seletividade, linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

Seletividade

A seletividade do método foi determinada pelos tempos de retenção e na razão entre os íons qualificadores, que é dada pelo valor Q. Assim, comparou-se o espectro de massas obtido na separação com o do padrão dos compostos analisados. A Tabela 7 ilustra o tempo de retenção e os valores de massa/carga de cada um dos compostos analisados. As Figuras 34 a 39 ilustram os cromatogramas e espectros de massas dos compostos estudados.

Tabela 7. Tempo de retenção (TR) e valores de massa/carga (m/z) dos praguicidas estudados, determinados no GC-MS

OP	TR (min)	m/z (1)	m/z (2)	m/z (3)
Diclorvós	3,991	109	185	79
Metil Paration	13,643	109	125	263
Metidation	13,630	145	302	85

Figura 34. Cromatograma do padrão de diclorvós em concentração de 500ng/mL no modo SIM, obtido no cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 35. Espectro de massas do padrão de diclorvós obtido no modo SIM através do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 36. Cromatograma do padrão de metil paration em concentração de 500ng/mL no modo SIM, obtido no cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 37. Espectro de massas do padrão de metil paration obtido no modo SIM através do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 38. Cromatograma do padrão de metidation em concentração de 500ng/mL no modo SIM, obtido no cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 39. Espectro de massas do padrão de metidation obtido no modo SIM através do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Os cromatogramas obtidos mostram a eluição de apenas um pico em cada cromatograma e os espectros de massa confirmam os íons respectivos aos organofosforados estudados. Assim, a seletividade está de acordo com o que é preconizado pela ANVISA.

Linearidade do Método

O estudo para a determinação da linearidade foi obtido utilizando a menor faixa linear para cada praguicida estudado.

A Tabela 8 ilustra os valores de correlação (r^2) e a faixa de concentração estudada. Os resultados demonstram que o método apresenta linearidade satisfatória, conforme preconiza a ANVISA, onde os valores devem ser superiores a 0,98. As Figuras 40, 41 e 42 ilustram a curva de calibração de cada organofosforado estudado.

Tabela 8. Valores da faixa de concentração e valores de correlação (R^2) obtidos no estudo de linearidade para os organofosforados em estudo

OP	Faixa de concentração ug/mL		r^2
Diclorvos	0,402	500	0,999
Metil paration	0,273	500	0,999
Metidation	0,159	500	0,999

Figura 40. Curva analítica do Diclorvos

Figura 41. Curva analítica do Metil paration

Figura 42. Curva analítica do Metidation

Limites de detecção e quantificação da análise cromatográfica

Pode-se obter valores bem baixos dos organofosforados estudados, tanto para os valores de detecção como para os valores de quantificação. A

Tabela 9 demonstram os valores de detecção e quantificação dos organofosforados estudados.

Tabela 9. Valores dos Limites de Detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos organofosforados estudados.

OP	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
Diclorvós	0,121	0,402
Metil paration	0,082	0,273
<u>Metidation</u>	<u>0,048</u>	<u>0,159</u>

O método proposto para a determinação dos limites de detecção e quantificação foi satisfatório e obtiveram-se baixas concentrações de tais compostos.

Condições cromatográficas

As condições cromatográficas foram ajustadas a partir das soluções padrões, e o metil paration e o metil paration co-eluíam, ou seja, os dois organofosforados saíam no mesmo tempo de retenção, assim, foram necessários diversos ajustes para a separação dos picos, porém, não foi possível separá-los. Optou-se por realizar a análise dos organofosforados separadamente. No método NIOSH 5600 são determinados diversos organofosforados, mas não é determinado o metidation.

A Tabela 10 ilustra as condições finais para a determinação dos organofosforados no GC-MS.

Tabela 10. Condições do cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) utilizadas para análise dos organofosforados estudados

Condições do equipamento	Diclorvós	Metil Paration	Metidation
Dimensões da coluna	HP-5 MS 25m;	HP-5 MS 25m;	HP-5 MS 25m;
Fase estacionária da Coluna	% fenil 95% metilpolissiloxano	5% fenil 95% metilpolissiloxano	5% fenil 95% metilpolissiloxano
Temperatura inicial da coluna	120 °C	70 °C	120 °C
Temperatura final da coluna	200 °C	210°C	250 °C
Programação da temp. do forno	120°C – 2min. – 30°C/min. – 180°C – 2min. – 20°C/min. – 200°C – 0min.	70°C – 1min. – 25°C/min. – 125°C – 0min. – 10°C/min. – 210°C – 3min.	120°C – 2min. – 30°C/min. – 180°C – 0min. – 5°C/min. – 200°C – 3min. – 20°C/min – 250°C – 3min.
Temperatura de injeção	250°C	260°C	250°C
Volume de injeção			
Modo de injeção	Split	Split	Split
Temperatura do detector	300°C	280°C	300°C
Gás de Arraste	Hélio	Hélio	Hélio
Fonte de ionização IE	70 eV	70 eV	70 eV

As condições cromatográficas preconizadas para a determinação dos organofosforados mostrou-se satisfatória, e os picos cromatográficos ficam bem definidos e sem interferências de outras substâncias. As análises dos organofosforados não foram simultâneas, mas para o presente estudo, não havia a necessidade de análise simultânea, pois, as estufas pulverizam apenas

um organofosforado, existe a mistura de outros praguicidas, mas não dois compostos do mesmo grupo químico.

5.2.2. Métodos propostos

5.2.2.1. Método NIOSH 5600

O método NIOSH 5600 é um método padrão para a análise de organofosforados em matriz XAD-2. Porém, neste estudo alguns parâmetros foram otimizados, como a vazão da bomba de amostragem, preconizado pela NIOSH 1L/min. e otimizado para 2L/min. as condições cromatográficas, o detector do cromatógrafo gasoso, a NIOSH utiliza um GC-NPD e no estudo utilizou-se um GC-MS.

A vazão estipulada pelo o método NIOSH 5600 preconiza a vazão da bomba de amostragem de 1L/min., mas o Guia OECD (1997) estipula que a vazão deve ser com fluxo alto e que pode variar de 1 – 4L/min., assim evita que o material fique retido na resina. Machera et al., (2003) estipula a vazão de 2L/min. com resultados satisfatórios, assim no método proposto determinou-se a vazão de 2L/min.

Comparando os tempos de retenção entre o método proposto e o método NIOSH, o tempo de retenção do método proposto é mais rápido e os valores obtidos foram menores quando comparados com os valor obtido pelo método NIOSH 5600, conforme ilustra a Tabela 11.

Tabela 11. Comparação entre os valores obtidos para Limite de Detecção (LD) e tempo de retenção (TR) do método proposto e do método NIOSH 5600

OP	LD (ng/mL) proposto	LD (NIOSH)	TR (min) NIOSH	TR (min)Propo sto
Diclorvós	0,121	-	5,81	3,99
Metil paration	0,082	0,0019 ng/mL	25,37	13,64
Metidation	0,048	-	-	-

A utilização do detector de massas tem uma especificidade/seletividade mais elevada se comparado ao detector preconizado do método NIOSH 5600.

5.2.2.2. Método Patch

O estudo realizado por Machera et al., (2003) descreve o procedimento de análise de compostos organofosforados através do método de dosimetria do corpo todo. Neste método, a matriz é um macacão e após a pulverização o macacão é cortado em diversas partes e realiza-se a extração dos compostos. Para a realização da extração dos organofosforados otimizou-se diversos parâmetros, como o solvente de extração, as condições cromatográficas, o procedimento de extração e o detector.

Para a realização da otimização do método, foi inicialmente utilizado como solvente extrator o metanol, mas não se obteve uma recuperação aceitável. Como segunda opção foi utilizada a acetona, e não apresentou resultado satisfatório. Também foi utilizado n-hexano, e n-hexano com acetona. Porém, nenhum dos solventes utilizados foram satisfatórios, assim, optou-se pela utilização do tolueno. A Figura 43 ilustra a porcentagem de recuperação para cada um dos solventes testados.

Figura 43. Porcentagem de recuperação para os solventes testados para método proposto

O procedimento de extração também foi otimizado, no método proposto por Machera et al., (2003) utiliza 100mL de solvente orgânico em *erlenmayer* com o macacão cortado em pedaços e sob agitação durante 45 min. No método proposto os *patches* foram acondicionados em tubos de centrifuga e adicionado 40mL de tolueno como solvente extrator, os tubos eram agitados em centrifuga durante 10 min., e uma alíquota era injetada no GC-MS.

Exatidão (Recuperação do Método)

Para a determinação da recuperação dos métodos foi realizado adicionando o padrão de OP nas matrizes em estudo (*patch* e XAD-2).

Para os ensaios de recuperação, foram utilizados dois pontos para cada concentração, e cada análise foi realizada em triplicata, e construída a curva de calibração para cada praguicida estudado.

As Tabelas 12, 13 e 14 mostram os seis níveis de concentração e os valores obtidos na recuperação para o *patch*, e as Figuras 44, 45 e 46 ilustram a linearidade para recuperação de cada praguicida.

Tabela 12. Valores da porcentagem de recuperação do diclorvós em patches

Diclorvós - Patch		
Nível		
(ng/mL)	% Recuperação	% DPR
0	0	0
100	94,9	4,1
200	99,3	4,7
300	101,7	4,4
400	100,4	7,6
500	99,5	1,9

Figura 44. Curva de linearidade para a recuperação do diclorvós em patches

Tabela 13. Valores da porcentagem de recuperação do metil paration em patches

Metil paration - Patch		
Nível		
(ng/mL)	% Recuperação	% DPR
0	0	0
100	103,9	4,4
200	98,1	1,8
300	97,8	2,2
400	100,8	1,2
500	100,4	2,1

Figura 45. Curva de linearidade para recuperação do metil paration em patches**Tabela 14.** Valores da porcentagem de recuperação do metidation em patches

Metidation - Patch		
Nível		
(ng/mL)	% Recuperação	% DPR
0	0	0
100	107,8	3,8
200	101,9	3,7
300	99,9	1,7
400	100,1	2,2
500	99,4	1,8

Figura 46. Curva de linearidade para recuperação do metidation em patches

As Tabelas 15, 16 e 17 mostram os seis níveis de concentração e os valores obtidos na recuperação para XAD-2, e o gráfico de linearidade para cada praguicida.

Tabela 15. Valores da porcentagem de recuperação do diclorvós em XAD-2

Diclorvós – XAD-2		
Nível		
(ng/mL)	% Recuperação	% DPR
0	0	0
100	97,2	2,7
200	100,5	3,2
300	99,3	1,7
400	99,7	0,6
500	100,5	1,8

Figura 47. Curva de linearidade para recuperação do diclorvós em XAD-2

Tabela 16. Valores da porcentagem de recuperação do metil paration em XAD-2

Metil paration – XAD-2		
Nível		
(ng/mL)	% Recuperação	% DPR
0	0	0
100	100,2	2,9
200	99,8	4,3
300	99,7	3,6
400	100,1	3,4
500	100,2	0,9

Figura 48. Curva de linearidade para recuperação do metil paration em XAD-2

Tabela 17. Valores da porcentagem de recuperação do metidation em XAD-2

Metidation – XAD-2		
Nível		
(ng/mL)	% Recuperação	% DPR
0	0	0
100	100,5	7,2
200	99,9	3,3
300	99,5	3,2
400	100,4	1,1
500	100,3	2,1

Figura 49. Curva de linearidade para recuperação do metidation em XAD-2

A ANVISA preconiza como aceitáveis valores de recuperação entre 80 a 120%. Os métodos de extração para patches e XAD-2 foram satisfatórios, apresentando resultados entre 90 a 110%.

Os métodos propostos neste estudo são considerados aplicáveis para a quantificação de compostos organofosforados em materizes ocupacionais, como amostras do ar e amostras dérmicas.

5.2.3. Amostragem

O estudo para coleta de amostra dérmica dos trabalhadores teve aprovação do Comitê de Ética da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP (ANEXO IV).

5.2.3.1. Coleta e dias de coleta

Entre as 18 estufas visitadas na primeira etapa das visitas, foram selecionadas seis estufas para a segunda e terceira etapa da avaliação

qualitativa, as quais realizavam aplicações semanais e com praguicidas organofosforados. Para a coleta de amostras, mantiveram-se as mesmas seis estufas, localizadas nas cidades de Guarulhos, Arujá e Santa Isabel na região do Alto Tietê, SP, conforme ilustra a Figura 50.

Figura 50. Pontos de coleta das amostras dérmicas e inalatórias em estufas de flores nas cidades de Arujá, Santa Isabel e Guarulhos – SP (*Imagem Google Earth*)

Inicialmente, determinaram-se três visitas em dias não consecutivos em cada das estufas, totalizando 18 visitas.

Primeiramente foi realizada uma visita em cada uma das seis estufas. Porém, durante as visitas de coleta houve resistência dos produtores. Para a realização da visita, primeiramente era realizado contato telefônico para agendarmos a data e o horário. Em algumas das ligações o proprietário desligou o telefone, durante horas. Quando conseguimos o contato ele nos

informou que nós queríamos multá-lo e que éramos fiscais. Após muita insistência conseguimos agendar a visita. Durante o processo de pulverização, a mangueira estourou e o proprietário pediu para que fossemos embora que não haveria mais nenhuma visita.

Em outra estufa, realizou-se o contato telefônico e agendamento da data e horário. Quando estávamos no local, o proprietário relatou que não havia sido informado e que não poderia ser realizada a coleta. Houve uma longa conversa, explicação do estudo e novo agendamento da visita.

Devido a todas as dificuldades encontradas, não foi possível a realização de coletas em três dias não consecutivos de pulverização. Foi realizada apenas uma visita por estufa.

Os pontos de coleta das amostras inalatórias foram determinados de acordo com a área das estufas. Como foi determinado que as amostras seriam coletadas durante o processo de pulverização, os pontos de coleta foram dentro da estufa que seria pulverizada. Geralmente o tamanho da estufa é de aproximadamente 1.200 m², assim, foram escolhidos seis pontos da estufa para colocação dos pedestais. Conforme ilustra a Figura 8.

5.2.3.2. Tempo de coleta

Durante a aplicação dos questionários e entrevistas, os trabalhadores e proprietários informaram que as pulverizações variavam de uma a duas horas em algumas estufas, em outras de duas a três horas, e em uma das estufas a pulverização durava até cinco horas e era realizada de maneira contínua.

No entanto, quando se realizou as visitas para a coleta das amostras, os proprietários reduziram o tempo de aplicação. Na estufa que o tempo de pulverização era de até 5 horas, o proprietário permitiu a pulverização em apenas $\frac{1}{4}$ da estufa e a pulverização durou cerca de 20 minutos.

Este fato foi observado em todas as estufas. Parece que, por receio, os proprietários não realizaram a pulverização como é a rotina em todas as visitas o tempo de pulverização foi menor do que havia sido relatado nos questionários.

Devido a essa situação, a avaliação da exposição ocupacional não pode ser realizada, apenas obteve-se a quantificação dos compostos organofosforados nas amostras ocupacionais (dérmica e inalatória).

5.3. Resultados das coletas

5.3.1. Estufa A: Foi preparada calda com metidation (Supracid®) 75mL i.a/50L água. A Tabela 18 ilustra o tempo de pulverização, temperatura, umidade e área da estufa visitada.

Tabela 18. Condições da Estufa A durante a coleta de amostras

Área estufa A*	Tempo pulverização (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
1.200m ²	16	27,4	39

A Tabela 19 ilustra a calibração das bombas de amostragem para a exposição inalatória.

Tabela 19. Calibração das bombas de amostragem antes e após a coleta na Estufa A.

Ponto das bombas	Calibração Ida (L/min)	Calibração Volta (L/min)
Estático - FD	2.008	1.992
Estático - FE	2.015	1.993
Estático - ID	2.028	2.017
Estático - IE	2.022	2.018
Estático - AD	2.005	1.990
Estático - AE	1.995	1.997
Móvel - trabalhador	2.008	1.990

Inalatória: A Tabela 20 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 21 demonstra os cálculos para exposição inalatória.

Tabela 20. Concentrações (ng/mL) obtidas no GC-MS para amostras inalatórias coletadas na Estufa A

Estufa A - Metidation		
Data da coleta	Ponto	Concentração (ng/mL)
14/09/2010	Estático - FD	8,8 ± 3,5
14/09/2010	Estático - FE	12,3 ± 2
14/09/2010	Estático - ID	6,1 ± 2,5
14/09/2010	Estático - IE	13,1 ± 2,5
14/09/2010	Estático - AD	6,1 ± 2,5
14/09/2010	Estático - AE	32,3 ± 2,5
14/09/2010	Móvel - trabalhador	20,1 ± 4,6

Tabela 21. Cálculo da exposição inalatória para as amostras coletadas na Estufa A

Estufa A - Metidation		
Data coleta	Ponto	*Concentração (g/m³)
14/09/2010	Estático - FD	0,45
14/09/2010	Estático - FE	0,83
14/09/2010	Estático - ID	0,29
14/09/2010	Estático - IE	0,78
14/09/2010	Estático - AD	0,29
14/09/2010	Estático - AE	1,93
14/09/2010	Móvel - trabalhador	1,68

Dérmica: A Tabela 22 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 23 demonstra os cálculos para exposição dérmica.

Tabela 22. Concentrações (ng/ml) obtidas no GC-MS para amostras dérmicas coletadas na Estufa A

Estufa A – Metidation			
Pele	Concentração (ng/mL)	Vestimenta	Concentração (ng/mL)
1 – F.D. Ombro	5,2 ± 2	19 – F. Cabeça	4,9 ± 0,6
2 – F.D. Antebraço	18,5 ± 1,5	20 – F.D. Braço	PERDA
3 – F.D. Mão	0,2 ± 0,58	21 – F.D. Abdômen	8,8 ± 2
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	14,8 ± 3
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	N.D.
6 – F.E. Ombro	N.D.	24 – F.E. Tórax	4,8 ± 1,7
7 – F.E. Braço	11,3 ± 1,15	25 – F.E. Antebraço	PERDA
8 – F.E. Mão	22,8 ± 1,5	26 – F.E. Perna	57,5 ± 3,2
9 – F.E. Abdômen	3,4 ± 2,1	27 – F.E. Pé	N.D.
10 – F.E. Coxa	5,5 ± 2,6	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	5,8 ± 1,5
12 – A.D. Braço	PERDA	30 – A.D. Antebraço	4,0 ± 3,2
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	6,9 ± 3
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	PERDA
15 – A.E. Ombro	4,3 ± 1,5	33 – A.E. Abdômen	N.D.
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	9,3 ± 2,6		
18 – A.E. Perna	N.D.		

Tabela 23. Cálculo da exposição dérmica para as amostras coletadas na Estufa A

Estufa A – Exposição dérmica – Metidation			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	9,23	19 – F. Cabeça	3,18
2 – F.D. Antebraço	11,20	20 – F.D. Braço	PERDA
3 – F.D. Mão	0,082	21 – F.D. Abdômen	15,62
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	28,27
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	N.D.
6 – F.E. Ombro	N.D.	24 – F.E. Tórax	8,52
7 – F.E. Braço	16,44	25 – F.E. Antebraço	PERDA
8 – F.E. Mão	33,17	26 – F.E. Perna	68,43
9 – F.E. Abdômen	6,03	27 – F.E. Pé	N.D.
10 – F.E. Coxa	10,5	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	10,3
12 – A.D. Braço	PERDA	30 – A.D. Antebraço	2,42
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	13,18
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	PERDA
15 – A.E. Ombro	7,63	33 – A.E. Abdômen	N.D.
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	5,63		
18 – A.E. Perna	N.D.		

F = Frente; D = Direito; A = Atrás; E= Esquerdo; N.D. = não detectado.

A Tabela 24 demonstra a área em cm² correspondente as regiões do corpo expostas.

Tabela 24. Regiões do corpo para fixação do patch e a área (cm²) correspondente

Região do corpo	Área (cm ²)
Cabeça e rosto	1300
Face	650
Atrás pescoço	110
Frente do pescoço (incluindo V pescoço)	150
Costas	3550
Peito / ventre	3550
Braços	2910
Antebraços	1210
Parte superior das pernas	3820
Parte inferior das pernas	2380
Pés	1310
Mãos	820

*OECD, 1997

Figura 51. Valores da exposição dérmica (pele) para as amostras coletadas na Estufa A

Figura 52. Valores da exposição dérmica (vestimenta) para as amostras coletadas na Estufa A

Figura 53. Regiões do corpo mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa A

As partes mais expostas foram:

Nº 01 – direito frente ombro

Nº 02 – direito frente antebraço

Nº 07 – esquerdo frente braço

Nº 08 – esquerdo frente mão

Nº 10 – esquerdo frente coxa

Figura 54. Regiões da vestimenta mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa A.

As partes mais expostas foram:

Nº 21 – frente direita abdômen

Nº 22 – frente direita coxa

Nº 26 – frente esquerda perna

Nº 31 – atrás direito coxa

A estufa pulverizada tinha aproximadamente 1.200 m², porém, o proprietário estipulou que apenas uma parte da estufa deveria ser pulverizada, em torno de 400 m². A estufa tinha duas portas nas laterais e ficaram abertas durante o processo de pulverização, com a entrada de um animal de estimação (cachorro). A pulverização foi realizada em cultivo de orquídeas. Essas ficam

em bancadas com aproximadamente 70 a 90 cm do solo e a distância entre as fileiras de cultivos eram de aproximadamente 40 cm. A altura média da estufa era de aproximadamente 2,5 a 3,0 m. Durante a pulverização a temperatura média dentro da estufa foi de 27,4°C com duração de 16 minutos. A umidade relativa do ar durante a pulverização ficou em torno de 39%. O praguicida pulverizado foi o metidation, a concentração da calda foi de 75 mL para 50L de água. O trabalhador não soube informar qual a pressão do pulverizador. A pulverização teve início as 09:59 da manhã.

O preparo da calda é realizado dentro de uma estufa e os praguicidas ficam armazenados dentro de um pequeno armário com acesso livre. Durante o preparo da calda o trabalhador informou que apenas utiliza a máscara respiratória quando o praguicida tem “cheiro forte”.

Devido à grande resistência por parte dos produtores, não foi possível realizar a amostragem adequada para calcular a exposição ocupacional dos trabalhadores aos praguicidas.

O tempo de reentrada que é estabelecido na bula do produto, neste caso a bula do Supracid® (metidation) estabelece como prazo para a reentrada 24 horas, porém, o trabalhador informou ser muito difícil respeitar o prazo, e que ele no máximo fica-se de 3 a 4 horas sem entrar na estufa e quando entra não utiliza EPI.

Na vestimenta também pode se quantificar o praguicida, a vestimenta pode servir como um reservatório de praguicida, e este trabalhador passa o dia

todo com a mesma vestimenta que utilizou para realizar a pulverização (RAMOS et al., 2010)

Conforme as Figuras 51, 52, 53 e 54 ilustram as partes mais expostas da pele durante o processo de pulverização foram: na parte frontal, ombro direito, antebraço direito, braço esquerdo, mão esquerda e coxa esquerda; na vestimenta foram na região frontal: abdômen direito, coxa direita e perna esquerda, e na parte costal foi a coxa direita. As regiões expostas têm relação com a maneira como o praguicida é pulverizado. Eles caminham para frente e neste caso o aplicador realizava a pulverização com o pulverizador na mão direita e a esquerda ele segurava a mangueira, por isso ambos os lados estão expostos durante esse processo.

5.3.2. Estufa B: foi preparada calda de metidation (Supracid®) 200mL i.a/200L água. A Tabela 25 ilustra o tempo de pulverização, temperatura, umidade e área da estufa visitada.

Inalatória:

Tabela 25. Condições da Estufa B durante a coleta de amostras

Área estufa B	Tempo pulverização (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
1.320m ²	38	35,9	43

A Tabela 26 ilustra a calibração das bombas de amostragem para a exposição inalatória.

Tabela 26. Calibração das bombas de amostragem antes e após a coleta na Estufa B.

Ponto das bombas	Calibração Ida (L/min)	Calibração Volta (L/min)
Estático – FD	2.020	2.000
Estático – FE	2.020	2.004
Estático – ID	1.990	1.980
Estático – IE	2.022	2.000
Estático – AD	2.019	2.002
Estático – AE	2.018	2.004
Móvel – trabalhador	2.020	2.000

A Tabela 27 mostra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 28 demonstra os cálculos para a exposição inalatória.

Tabela 27. Concentrações (ng/mL) obtidas no GC-MS para amostras inalatórias coletadas na Estufa B

Estufa B – Metidation		
Data da coleta	Ponto	Concentração (ng/mL)
05/10/2010	Estático – FD	486,0 ± 1,5
05/10/2010	Estático – FE	383,2 ± 0,6
05/10/2010	Estático – ID	823,3 ± 1,5
05/10/2010	Estático – IE	721,7 ± 1,5
05/10/2010	Estático – AD	286,0 ± 1,2
05/10/2010	Estático – AE	365,3 ± 1,5
05/10/2010	Móvel – trabalhador	536,2 ± 2,5

Tabela 28. Cálculo da exposição inalatória para as amostras coletadas na Estufa B

Estufa B – Metidation		
Data coleta	Ponto	Concentração (g/m³)
05/10/2010	Estático – FD	20,90
05/10/2010	Estático – FE	14,08
05/10/2010	Estático – ID	31,90
05/10/2010	Estático – IE	29,19
05/10/2010	Estático – AD	11,93
05/10/2010	Estático – AE	15,64
05/10/2010	Móvel – trabalhador	24,40

Dérmica: A Tabela 29 mostra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 23 demonstra os cálculos para a exposição dérmica.

Tabela 29. Concentrações (ng/ml) obtidas no GC-MS para amostras dérmicas coletadas na Estufa B

Estufa B – Metidation			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	N.D.	19 – F. Cabeça	22,9 ± 1,5
2 – F.D. Antebraço	PERDA	20 – F.D. Braço	N.D.
3 – F.D. Mão	72,5 ± 2	21 – F.D. Abdômen	N.D.
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	5,0 ± 1,1
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	2,4 ± 1,7
6 – F.E. Ombro	N.D.	24 – F.E. Tórax	12,5 ± 3,1
7 – F.E. Braço	N.D.	25 – F.E. Antebraço	6,4 ± 1,5
8 – F.E. Mão	202,3 ± 2	26 – F.E. Perna	N.D.
9 – F.E. Abdômen	2,8 ± 1,2	27 – F.E. Pé	2,6 ± 2
10 – F.E. Coxa	N.D.	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	1,1 ± 1,5
12 – A.D. Braço	N.D.	30 – A.D. Antebraço	N.D.
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	7,5 ± 1,5
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	59,0 ± 2,6
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	N.D.
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	22,0 ± 1,5		
18 – A.E. Perna	N.D.		

Tabela 30. Cálculo da exposição dérmica para as amostras coletadas na Estufa B

Estufa B – Exposição dérmica – Metidation			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	N.D.	19 – F. Cabeça	14,95
2 – F.D. Antebraço	PERDA	20 – F.D. Braço	N.D.
3 – F.D. Mão	29,73	21 – F.D. Abdômen	N.D.
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	9,55
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	1,57
6 – F.E. Ombro	N.D.	24 – F.E. Tórax	22,19
7 – F.E. Braço	N.D.	25 – F.E. Antebraço	3,89
8 – F.E. Mão	82,94	26 – F.E. Perna	N.D.
9 – F.E. Abdômen	4,97	27 – F.E. Pé	1,07
10 – F.E. Coxa	N.D.	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	1,95
12 – A.D. Braço	N.D.	30 – A.D. Antebraço	N.D.
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	14,33
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	85,85
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	N.D.
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	13,31		
18 – A.E. Perna	N.D.

Figura 55. Valores da exposição dérmica (pele) para amostras coletadas na estufa B

Figura 56. Valores da exposição dérmica (vestimenta) para amostras coletadas na Estufa B

Figura 57. Regiões do corpo mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa B

Partes mais expostas:

Nº 03 – direito frente mão

Nº 08 – esquerdo frente mão

Nº 17 – esquerdo atrás antebraço

Figura 58. Regiões da vestimenta mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa B

Partes mais expostas:

Nº 19 – frente cabeça

Nº 24 – frente esquerda tórax

Nº22 – frente direito coxa

Nº 31 – atrás direita coxa

Nº 32 – atrás esquerdo braço

A Figura 59 ilustra o cromatograma correspondente a análise de amostra dérmica – vestimenta nº 19 (cabeça frontal) do metidation, e a Figura 60 mostra o espectro de massas do metidation.

Figura 59. Cromatograma da amostra dérmica da vestimenta *patch* nº 19 (cabeça frontal), da visita realizada na **Estufa B** (05/10/10) , do composto metidation, obtido no modo SIM no cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 60. Espectro de massas da amostra dérmica da vestimenta *patch* nº 19 (cabeça frontal) do composto metidation obtido no modo SIM no cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

A estufa pulverizada tinha aproximadamente 1.300 m². A estufa tinha uma porta na parte frontal e permaneceu fechada durante o processo de pulverização. A pulverização foi realizada em cultivo de orquídeas, essas ficam em bancadas com aproximadamente 70 a 90 cm do solo e a distância entre as fileiras de cultivos eram de aproximadamente 40 cm. A altura média da estufa

era de aproximadamente 2,5 a 3,0 m. Durante a pulverização a temperatura média dentro da estufa foi de 35,9°C com duração de 38 minutos. A umidade relativa do ar durante a pulverização ficou em torno de 43%. O praguicida pulverizado foi o metidatione a concentração da calda foi de 200 mL para 200L de água. O trabalhador não soube informar qual a pressão do pulverizador. A pulverização teve início as 10:15h da manhã.

O próprio proprietário da estufa realiza a pulverização de praguicida. Ele informou ter essa conduta devido aos efeitos “tóxicos” dos compostos utilizados na pulverização.

Ele prepara a calda em um tanque anexado em um trator, esse preparo é feito dentro de um galpão. Ele sobe no trator e prepara a calda.

Para a pulverização o trator é levado até a porta da estufa. A mangueira é levada para dentro e é realizada a pulverização. Durante a descrição da atividade, o produtor questionou que havia a necessidade de utilizar o EPI completo. Mas devido a nossa presença, ele utilizou todos os constituintes do EPI.

O produtor informou que nem sempre respeita o tempo de reentrada após a pulverização.

Conforme as Figuras 55, 56, 59 e 60 ilustram as partes mais expostas da pele durante o processo de pulverização foram: mãos (direta e esquerda) e antebraço esquerdo (costal); para a vestimenta: cabeça (frontal), tórax frontal (esquerdo), coxa direita (frontal e costal) e braço esquerdo (costal).

Como já descrito, as mãos, braços e coxas, são as regiões mais expostas durante o processo de pulverização, devido à maneira como é realizada a pulverização. O trabalhador pulveriza segurando com a mão direita e segura a mangueira com a mão esquerda, e caminha para frente pulverizando uma fileira e volta de costas pulverizando a fileira ao lado.

5.3.3. Estufa C: foi preparada calda com metil-paration (Folisuper®) 150mL i.a/150L água. A Tabela 31 ilustra o tempo de pulverização, temperatura, umidade e área da estufa visitada.

Tabela 31. Condições da Estufa C durante a coleta de amostras

Área estufa C	Tempo pulverização (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
1.300m ²	28	30,7	48

A Tabela 32 ilustra a calibração das bombas de amostragem para a exposição inalatória.

Tabela 32. Calibração das bombas de amostragem antes e após a coleta na Estufa C

Ponto das bombas	Calibração Ida (L/min)	Calibração Volta (L/min)
Estático - FD	2.000	1.990
Estático - FE	2.004	1.996
Estático - ID	2.004	1.997
Estático - IE	2.000	2.000
Estático - AD	2.002	1.998
Estático - AE	2.000	2.009
Móvel - trabalhador	1.980	1.980

Inalatória: A Tabela 33 ilustra os valores obtidos no equipamento CG-MS e a Tabela 34 demonstra os cálculos para a exposição inalatória.

Tabela 33. Concentrações (ng/mL) obtidas no GC-MS para amostras inalatórias coletadas na Estufa C

Estufa C – Metil Paration		
Data da coleta	Ponto	Concentração (ng/mL)
07/10/2010	Estático - FD	37,2 ± 2,5
07/10/2010	Estático - FE	116,9 ± 3
07/10/2010	Estático - ID	138,1 ± 2
07/10/2010	Estático - IE	271,7 ± 1,5
07/10/2010	Estático - AD	29,8 ± 2
07/10/2010	Estático - AE	36,8 ± 2
07/10/2010	Móvel - trabalhador	151,4 ± 1,5

Tabela 34. Cálculo da exposição inalatória para as amostras coletadas na Estufa C

Estufa C – Metil Paration		
Data coleta	Ponto	Concentração (g/m³)
07/10/2010	Estático - FD	1,42
07/10/2010	Estático - FE	5,07
07/10/2010	Estático - ID	5,39
07/10/2010	Estático - IE	9,37
07/10/2010	Estático - AD	1,25
07/10/2010	Estático - AE	1,56
07/10/2010	Móvel - trabalhador	7,04

A Figura 61 ilustra o cromatograma correspondente a análise de amostra inalatória XAD-2 (ID) do metil paration e a Figura 62 mostra o espectro do metil paration.

Metil paration

Figura 61. Cromatograma da amostra de ar **XAD-2**, intermediário direito (I.D.) da visita realizada em 07/10/10 **Estufa C** do composto metil paration, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 62. Espectro de massas da amostra de ar **XAD-2**, intermediário direito (I.D.) da visita realizada em 07/10/10 **Estufa C** do composto metil paration, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Dérmica: A Tabela 35 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 36 demonstra os cálculos para a exposição dérmica.

Tabela 35. Concentrações (ng/ml) obtidas no GC-MS para amostras dérmicas coletadas na Estufa C

Estufa C – Metil Paration			
Pele	Concentração (ng/mL)	Vestimenta	Concentração (ng/mL)
1 – F.D. Ombro	805,1 ± 2	19 – F. Cabeça	N.D.
2 – F.D. Antebraço	N.D.	20 – F.D. Braço	N.D.
3 – F.D. Mão	N.D.	21 – F.D. Abdômen	N.D.
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	N.D.
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	N.D.
6 – F.E. Ombro	PERDA	24 – F.E. Tórax	N.D.
7 – F.E. Braço	N.D.	25 – F.E. Antebraço	N.D.
8 – F.E. Mão	N.D.	26 – F.E. Perna	N.D.
9 – F.E. Abdômen	N.D.	27 – F.E. Pé	N.D.
10 – F.E. Coxa	N.D.	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	N.D.
12 – A.D. Braço	N.D.	30 – A.D. Antebraço	43,4 ± 1,5
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	N.D.
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	N.D.
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	N.D.
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	N.D.		N.D.
18 – A.E. Perna	N.D.		N.D.

Tabela. 36. Cálculo da exposição dérmica para as amostras coletadas na Estufa A

Estufa C – Exposição dérmica – Metil Paration			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	1429,05	19 – F. Cabeça	N.D.
2 – F.D. Antebraço	N.D.	20 – F.D. Braço	N.D.
3 – F.D. Mão	N.D.	21 – F.D. Abdômen	N.D.
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	N.D.
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	N.D.
6 – F.E. Ombro	PERDA	24 – F.E. Tórax	N.D.
7 – F.E. Braço	N.D.	25 – F.E. Antebraço	N.D.
8 – F.E. Mão	N.D.	26 – F.E. Perna	N.D.
9 – F.E. Abdômen	N.D.	27 – F.E. Pé	N.D.
10 – F.E. Coxa	N.D.	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	N.D.
12 – A.D. Braço	N.D.	30 – A.D. Antebraço	26,3
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	N.D.
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	N.D.
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	N.D.
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	N.D.		N.D.
18 – A.E. Perna	N.D.		N.D.

Figura 63. Valores da exposição dérmica (pele e vestimenta) para as amostras coletadas na Estufa C

Figura 64. Região do corpo mais exposta durante o processo de pulverização na Estufa C

Parte exposta:

Nº 01 – frente direito ombro

Figura 65. Região da vestimenta mais exposta durante o processo de pulverização na Estufa C

Parte exposta:

Nº 30 – atrás direito antebraço

A Figura 66 ilustra o cromatograma corresponde à análise da amostra dérmica – pele nº 1 (ombro direito frontal) do metil paration e a Figura 67 mostra o espectro de massas do metil paration.

Metil paration

Figura 66. Cromatograma da amostra dérmica da pele *patch* nº 1 (pele frente direito ombro) da visita realizada em 07/10/10 **Estufa C** do composto metil paration, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 67. Espectro de massas da amostra dérmica da pele *patch* nº 1 (pele frente direito ombro) da visita realizada em 07/10/10 **Estufa C** do composto metil paration, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

A estufa pulverizada tinha aproximadamente 1.300 m². A estufa tinha uma porta na parte lateral e permaneceu aberta durante o processo de pulverização. A pulverização foi realizada em cultivo de ciclâmen, essas ficam em bancadas com aproximadamente 70 a 90 cm do solo e a distância entre as fileiras de cultivos eram de aproximadamente 40 cm. A altura média da estufa era de aproximadamente 2,0 a 2,5 m. Durante a pulverização a temperatura média dentro da estufa foi de 30,7°C com duração de 28 minutos. A umidade relativa do ar durante a pulverização ficou em torno de 48%. O praguicida pulverizado foi o metil paration, a concentração da calda foi de 150 mL para 150L de água. O trabalhador não soube informar qual a pressão do pulverizador. A pulverização teve início às 09:25h.

O agendamento da visita foi complicado, o produtor desligava o telefone, e após muita insistência conseguiu-se marcar a data.

No dia da coleta, explicou-se o procedimento de coleta para o produtor e para o trabalhador, e foi solicitado que o preparo da calda fosse realizado com os *patches* já anexado. Porém, enquanto eram anexados os patches no trabalhador, o produtor preparou a calda, sem avisar e sem a utilização de EPI. O preparo da calda foi realizado dentro da estufa.

Durante o processo de pulverização, a mangueira do pulverizador estourou, o produtor veio até a equipe e solicitou que fôssemos embora, pois não haveria mais pulverização.

Conforme as Figuras 63, 64 e 65 ilustram as partes mais expostas da pele durante o processo de pulverização foi o ombro direito (frontal) e na

vestimenta foi o antebraço direito (costal). Diferentemente das demais estufas amostras, essa foi a única com poucas partes expostas.

O trabalhador informou que o tempo de reentrada não é respeitado, pois, muitas vezes tem que entrar na estufa para manipular as plantas.

5.3.4. Estufa D: foi preparada calda de metidation (Supracid®) 200mL i.a./200L de água. A Tabela 37 ilustra o tempo de pulverização, temperatura, umidade e área da estufa visitada.

Tabela 37. Condições da Estufa D durante a coleta de amostras

Área estufa D	Tempo pulverização (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
1.500m ²	31	29,7	53

A Tabela ilustra a calibração das bombas de amostragem para a exposição inalatória.

Tabela 38. Calibração das bombas de amostragem antes e após a coleta na Estufa D

Ponto das bombas	Calibração Ida (L/min)	Calibração Volta (L/min)
Estático - FD	1.997	2.019
Estático - FE	2.009	2.029
Estático - ID	1.998	2.030
Estático - IE	1.980	2.060
Estático - AD	1.996	2.018
Estático - AE	1.990	2.030
Móvel - trabalhador	2.000	2.025

Inalatória: A Tabela 39 ilustra os valores obtidos no equipamento CG-MS e a Tabela 40 demonstra os cálculos para exposição dérmica.

Tabela 39. Concentrações (ng/mL) obtidas no GC-MS para amostras inalatórias coletadas na Estufa D

Estufa D – Metidation		
Data da coleta	Ponto	Concentração (ng/mL)
21/10/2010	Estático - FD	17,4 ± 1
21/10/2010	Estático - FE	120,1 ± 1,5
21/10/2010	Estático - ID	125,0 ± 1,5
21/10/2010	Estático - IE	76,1 ± 2
21/10/2010	Estático - AD	12,6 ± 1,6
21/10/2010	Estático - AE	82,6 ± 2
21/10/2010	Móvel - trabalhador	1220, ± 1,5

Tabela 40. Cálculo da exposição inalatória para as amostras coletadas na Estufa D

Estufa D - Metidation		
Data coleta	Ponto	Concentração (g/m³)
21/10/2010	Estático - FD	6,08
21/10/2010	Estático - FE	4,17
21/10/2010	Estático - ID	4,22
21/10/2010	Estático - IE	2,58
21/10/2010	Estático - AD	0,42
21/10/2010	Estático - AE	2,83
21/10/2010	Móvel - trabalhador	4,80

Dérmica: A Tabela 41 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 42 mostra os cálculos para a exposição dérmica.

Tabela 41. Concentrações (ng/ml) obtidas no GC-MS para amostras dérmicas coletadas na Estufa D

Estufa D – Metidation			
Pele	Concentração (ng/mL)	Vestimenta	Concentração (ng/mL)
1 – F.D. Ombro	N.D.	19 – F. Cabeça	N.D.
2 – F.D. Antebraço	N.D.	20 – F.D. Braço	2,9 ± 1,1
3 – F.D. Mão	N.D.	21 – F.D. Abdômen	8,3 ± 0,6
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	5,7 ± 1
5 – F.D. Perna	4,1 ± 2,5	23 – F.D. Pé	N.D.
6 – F.E. Ombro	4,8 ± 1,5	24 – F.E. Tórax	4,0 ± 2,1
7 – F.E. Braço	0,8 ± 1,5	25 – F.E. Antebraço	2,7 ± 2
8 – F.E. Mão	1,9 ± 2,1	26 – F.E. Perna	8,9 ± 2
9 – F.E. Abdômen	N.D.	27 – F.E. Pé	0,8 ± 2
10 – F.E. Coxa	N.D.	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	3,9 ± 1
12 – A.D. Braço	4,6 ± 2	30 – A.D. Antebraço	N.D.
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	6,9 ± 2
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	8,2 ± 1,5
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	2,3 ± 2
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	N.D.		
18 – A.E. Perna	N.D.		

Tabela. 42. Cálculo da exposição dérmica para as amostras coletadas na Estufa D

Estufa D – Exposição dérmica – Metidation			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	N.D.	19 – F. Cabeça	N.D.
2 – F.D. Antebraço	N.D.	20 – F.D. Braço	4,22
3 – F.D. Mão	N.D.	21 – F.D. Abdômen	14,73
4 – F.D. Tórax	N.D.	22 – F.D. Coxa	10,89
5 – F.D. Perna	4,88	23 – F.D. Pé	N.D.
6 – F.E. Ombro	8,49	24 – F.E. Tórax	7,11
7 – F.E. Braço	1,17	25 – F.E. Antebraço	1,63
8 – F.E. Mão	0,78	26 – F.E. Perna	10,59
9 – F.E. Abdômen	N.D.	27 – F.E. Pé	0,52
10 – F.E. Coxa	N.D.	28 – A. Cabeça	N.D.
11 – A.D. Ombro	N.D.	29 – A.D. Tórax	6,92
12 – A.D. Braço	6,69	30 – A.D. Antebraço	N.D.
13 – A.D. Abdômen	N.D.	31 – A.D. Coxa	13,18
14 – A.D. Coxa	N.D.	32 – A.E. Braço	11,93
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	4,08
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	N.D.
17 – A.E. Antebraço	N.D.		
18 – A.E. Perna	N.D.

Figura 68. Valores da exposição dérmica (pele) para amostras coletadas na Estufa D

Figura 69. Valores da exposição dérmica (vestimenta) para amostras coletadas na Estufa D

Figura 70. Regiões do corpo mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa D

Partes mais expostas:

Nº 05 – frente direita perna

Nº 06 – frente esquerdo ombro

Nº 12 – atrás braço direito

Figura 71. Regiões da vestimenta mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa D

Partes expostas:

Nº 21 – frente direita abdômen

Nº 22 – frente direita coxa

Nº 24 – frente esquerda tórax

Nº 26 – frente esquerda perna

Nº 29 – atrás direito tórax

Nº 31 – atrás esquerda coxa

Nº 32 – atrás esquerdo braço

A estufa pulverizada tinha aproximadamente 1.500 m². A estufa tinha uma porta na parte frontal e permaneceu aberta durante o processo de pulverização. A pulverização foi realizada em cultivo de poisete, essas ficam em bancadas com aproximadamente 70 a 90 cm do solo e a distância entre as

fileiras de cultivos eram de aproximadamente 30 cm. A altura média da estufa era de aproximadamente 2,0 m. Durante a pulverização a temperatura média dentro da estufa foi de 29,7°C com duração de 31 minutos. A umidade relativa do ar durante a pulverização ficou em torno de 53%. O praguicida pulverizado foi o metidation, a concentração da calda foi de 200 mL para 200L de água. O trabalhador não soube informar qual a pressão do pulverizador. A pulverização teve início as 10:20 da manhã.

A estufa era bem antiga e várias partes estavam rasgadas. O espaço entre as fileiras de cultivos era bem estreito e dificultava a pulverização. O preparo da calda foi realizado dentro de um galpão, e foi realizado pelo próprio trabalhador. O mesmo não estava com o EPI completo.

O trabalhador não tem o ensino fundamental completo e, quando questionado sobre os potenciais perigos da utilização de tais compostos, o mesmo disse não ter conhecimento sobre o risco da utilização de praguicidas.

Durante a pulverização o proprietário entrou na estufa (sem EPI) e permaneceu durante alguns minutos.

A respeito do tempo de reentrada, após a pulverização, a esposa do produtor entrou na estufa e manipulou algumas plantas.

Conforme as Figuras 68, 69, 70 e 71 ilustram as partes mais expostas da pele durante o processo de pulverização foram: perna direita (frontal), ombro esquerdo (frontal), braço direito (costal); na vestimenta: abdômen (direito) frontal, coxa direita (frontal), tórax (esquerda) frontal, perna esquerda (frontal), tórax (direito) costal, coxa esquerda (costal), braço esquerdo (costal).

Em um estudo realizado por Ramos et al., (2010) é descrito que as regiões com maior tendência a deposição de praguicidas durante o processo de pulverização são os braços, antebraços, pernas e coxas.

5.3.5. Estufa E: foi preparada calda metidation (Supraci®) 200mL i.a./200L água. A Tabela 43 ilustra o tempo de pulverização, temperatura, umidade e área da estufa visitada.

Tabela 43. Condições da Estufa E durante a coleta de amostras

Área estufa E	Tempo pulverização (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
1.612m ²	39	23,9	46

A Tabela 44 ilustra a calibração das bombas de amostragem para a exposição inalatória.

Tabela 44. Calibração das bombas de amostragem antes e após a coleta na Estufa E

Ponto das bombas	Calibração Ida (L/min)	Calibração Volta (L/min)
Estático - FD	2.030	2.040
Estático - FE	2.019	2.050
Estático - ID	2.018	2.040
Estático - IE	2.030	2.040
Estático - AD	2.025	2.050
Estático - AE	2.029	2.021
Móvel - trabalhador	2.015	2.030

Inalatória: A Tabela 45 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 46 demonstra os cálculos para a exposição inalatória.

Tabela 45. Concentrações (ng/mL) obtidas no GC-MS para amostras inalatórias coletadas na Estufa E

Estufa E - Metidation		
Data coleta	Ponto	Concentração (ng/mL)
27/10/2010	Estático - FD	176,3 ± 1,5
27/10/2010	Estático - FE	212,3 ± 2,1
27/10/2010	Estático - ID	241,0 ± 1
27/10/2010	Estático - IE	490,3 ± 2,5
27/10/2010	Estático - AD	109,3 ± 3,1
27/10/2010	Estático - AE	402,4 ± 2
27/10/2010	Móvel - trabalhador	160,0 ± 1,5

Tabela 46. Cálculo exposição inalatória para as amostras coletadas na Estufa E

Estufa E - Metidation		
Data coleta	Ponto	Concentração (g/m³)
27/10/2010	Estático - FD	6,46
27/10/2010	Estático - FE	7,00
27/10/2010	Estático - ID	8,74
27/10/2010	Estático - IE	16,94
27/10/2010	Estático - AD	3,88
27/10/2010	Estático - AE	14,34
27/10/2010	Móvel - trabalhador	6,60

A Figura 72 ilustra o cromatograma correspondente a análise de amostra inalatória XAD-2 (FE) do metidation e a Figura 73 mostra o espectro de massas do metidation.

Figura 72. Cromatograma da amostra de ar **XAD-2**, frente esquerda (F.E.) da visita realizada em 27/10/10 **Estufa E** do composto metidation, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 73. Espectro de massas da amostra de ar **XAD-2**, frente esquerda (F.E.) da visita realizada em 27/10/10 **Estufa E** do composto metidation, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Dérmica: A Tabela 47 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 48 demonstra os cálculos para a exposição dérmica.

Tabela 47. Concentrações (ng/ml) obtidas no GC-MS para amostras dérmicas coletadas na Estufa E

Estufa E — Metidation			
Pele	Concentração (ng/mL)	Vestimenta	Concentração (ng/mL)
1 – F.D. Ombro	2,7 ± 2	19 – F. Cabeça	N.D.
2 – F.D. Antebraço	1,8 ± 2,5	20 – F.D. Braço	1,9 ± 2,6
3 – F.D. Mão	2,1 ± 1,5	21 – F.D. Abdômen	N.D.
4 – F.D. Tórax	1,6 ± 2	22 – F.D. Coxa	2,6 ± 2,5
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	2,0 ± 2,3
6 – F.E. Ombro	N.D.	24 – F.E. Tórax	4,2 ± 1,5
7 – F.E. Braço	N.D.	25 – F.E. Antebraço	1,4 ± 2
8 – F.E. Mão	1,3 ± 1,1	26 – F.E. Perna	2,5 ± 1,1
9 – F.E. Abdômen	2,0 ± 1,5	27 – F.E. Pé	3,8 ± 1
10 – F.E. Coxa	3,7 ± 0,6	28 – A. Cabeça	1,4 ± 0,6
11 – A.D. Ombro	2,1 ± 1,1	29 – A.D. Tórax	1,5 ± 1,5
12 – A.D. Braço	2,4 ± 1,7	30 – A.D. Antebraço	2,2 ± 2
13 – A.D. Abdômen	1,7 ± 2	31 – A.D. Coxa	2,4 ± 2
14 – A.D. Coxa	2,5 ± 3,2	32 – A.E. Braço	1,4 ± 2,1
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	2,7 ± 1,5
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	4,9 ± 2,5
17 – A.E. Antebraço	N.D.		
18 – A.E. Perna	N.D.		

Tabela. 48. Cálculo da exposição dérmica para as amostras coletadas na Estufa E

Estufa E – Exposição dérmica – Metidation			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	4,79	19 – F. Cabeça	N.D.
2 – F.D. Antebraço	1,09	20 – F.D. Braço	2,76
3 – F.D. Mão	0,86	21 – F.D. Abdômen	N.D.
4 – F.D. Tórax	2,84	22 – F.D. Coxa	4,97
5 – F.D. Perna	N.D.	23 – F.D. Pé	1,31
6 – F.E. Ombro	N.D.	24 – F.E. Tórax	7,46
7 – F.E. Braço	N.D.	25 – F.E. Antebraço	0,85
8 – F.E. Mão	0,53	26 – F.E. Perna	2,98
9 – F.E. Abdômen	3,55	27 – F.E. Pé	2,49
10 – F.E. Coxa	7,07	28 – A. Cabeça	0,91
11 – A.D. Ombro	3,73	29 – A.D. Tórax	2,66
12 – A.D. Braço	3,49	30 – A.D. Antebraço	1,33
13 – A.D. Abdômen	3,02	31 – A.D. Coxa	4,58
14 – A.D. Coxa	4,77	32 – A.E. Braço	2,04
15 – A.E. Ombro	N.D.	33 – A.E. Abdômen	4,79
16 – A.E. Tórax	N.D.	34 – A.E. Perna	5,83
17 – A.E. Antebraço	N.D.		
18 – A.E. Perna	N.D.

Figura 74. Valores da exposição dérmica (pele) para amostras coletadas na Estufa E

Figura 75. Valores da exposição dérmica (vestimenta) para amostras coletadas na Estufa E

Figura 76. Regiões do corpo mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa E

Partes expostas:

Nº 01 – frente direito ombro

Nº 09 – frente esquerda abdômen

Nº 10 – frente esquerda coxa

Nº 11 – atrás direito ombro

Nº 12 – atrás direito braço

Nº 13 – atrás direito abdômen

Nº 14 – atrás direito coxa

Figura 77. Regiões da vestimenta mais expostas durante o processo de pulverização da Estufa E

Partes expostas:

Nº 22 – frente direita coxa

Nº 24 – frente esquerda tórax

Nº 31 – atrás direita coxa

Nº 33 – atrás esquerda abdômen

Nº 34 – atrás esquerdo perna

A estufa pulverizada tinha aproximadamente 1.600 m². A estufa tinha duas portas na parte lateral e permaneceram abertas durante o processo de pulverização. A pulverização foi realizada em cultivo de gérbera e ciclâmen, Essas ficam em bancadas com aproximadamente 70 a 90 cm do solo e a

distância entre as fileiras de cultivos eram de aproximadamente 45 cm. A altura média da estufa era de aproximadamente 2,5 m. Durante a pulverização a temperatura média dentro da estufa foi de 23,9°C com duração de 39 minutos. A umidade relativa do ar durante a pulverização ficou em torno de 46%. O praguicida pulverizado foi o metidation, a concentração da calda foi de 200 mL para 200L de água. O trabalhador não soube informar qual a pressão do pulverizador. A pulverização teve início as 09:48 h da manhã.

O trabalhador preparou a calda utilizando todos os constituintes do EPI, e a mesma foi preparada dentro da estufa em um tanque plástico. Durante o processo de pulverização o trabalhador caminhava para frente pulverizando e voltava de costal pulverizando a próxima fileira. A mangueira é estendida passando por várias estufas até chegar à estufa que estava sendo realizada a pulverização.

O tempo de reentrada não é respeitado. Esse fato foi observado em todas as estufas e os trabalhadores e proprietários desacreditam que após a pulverização ainda pode ocorrer a exposição e causar algum efeito tóxico.

Conforme as Figuras 74, 75, 76 e 77 ilustram as partes mais expostas da pele durante o processo de pulverização foram: ombro direito, abdômen (esquerdo) e coxa esquerda na região frontal, ombro, braço, abdômen, coxa todos do lado direito na região costal; para a vestimenta: coxa direita e tórax (esquerdo) na região frontal, e, coxa direita, abdômen e perna ambos do lado esquerdo na região costal.

5.3.6. Estufa F: foi preparada a calda com diclorvós (DDVP®) 300mL i.a./300L água. A Tabela 49 ilustra o tempo de pulverização, temperatura, umidade e área da estufa visitada.

Tabela 49. Condições da Estufa F durante a coleta de amostras

Área estufa F	Tempo pulverização (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
1.200m ²	64	35,1	30

A Tabela 50 ilustra a calibração das bombas de amostragem para a exposição inalatória.

Tabela 50. Calibração das bombas de amostragem antes e após a coleta na Estufa F

Ponto das bombas	Calibração Ida (L/min)	Calibração Volta (L/min)
Estático - FD	2.029	2.021
Estático - FE	2.025	2.050
Estático - ID	2.030	2.040
Estático - IE	2.027	2.030
Estático - AD	2.019	2.050
Estático - AE	2.018	2.040
Móvel - trabalhador	2.030	2.040

Inalatória: A Tabela 51 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 52 demonstra os cálculos para exposição inalatória.

Tabela 51. Concentrações (ng/mL) obtidas no GC-MS para amostras inalatórias coletadas na Estufa F

Estufa F - Diclorvós		
Data coleta	Ponto	Concentração (ng/mL)
03/11/2010	Estático - FD	812,4 ± 2
03/11/2010	Estático - FE	41,9 ± 4,2
03/11/2010	Estático - ID	1220,7 ± 2,5
03/11/2010	Estático - IE	95,7 ± 3
03/11/2010	Estático - AD	139,5 ± 1
03/11/2010	Estático - AE	444,8 ± 1,5
03/11/2010	Móvel - trabalhador	1422,9 ± 1,5

Tabela 52. Cálculo exposição inalatória para as amostras coletadas na Estufa F

Estufa F - Diclorvós		
Data coleta	Ponto	Concentração (g/m³)
03/11/2010	Estático - FD	40,70
03/11/2010	Estático - FE	0,96
03/11/2010	Estático - ID	60,60
03/11/2010	Estático - IE	2,30
03/11/2010	Estático - AD	6,91
03/11/2010	Estático - AE	10,88
03/11/2010	Móvel - trabalhador	36,54

Figura 78. Cromatograma da amostra de ar **XAD-2**, da zona de respiração do trabalhador da visita realizada em 03/11/10 **Estufa F** do composto diclorvós, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 79. Espectro de massas da amostra de ar **XAD-2**, da zona de respiração do trabalhador da visita realizada em 03/11/10 **Estufa F** do composto diclorvós, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Dérmica: A tabela 53 ilustra os valores obtidos no equipamento GC-MS e a Tabela 54 demonstra os cálculos para a exposição dérmica.

Tabela 53. Concentrações (ng/ml) obtidas no GC-MS para amostras dérmicas coletadas na Estufa F

Estufa F – Diclorvós			
Pele	Concentração (ng/mL)	Vestimenta	Concentração (ng/mL)
1 – F.D. Ombro	29,7 ± 1,5	19 – F. Cabeça	9,1 ± 1,5
2 – F.D. Antebraço	15,0 ± 3	20 – F.D. Braço	22,5 ± 2
3 – F.D. Mão	19,1 ± 2	21 – F.D. Abdômen	12,1 ± 1,5
4 – F.D. Tórax	40,2 ± 2	22 – F.D. Coxa	57,3 ± 2
5 – F.D. Perna	119,2 ± 1,8	23 – F.D. Pé	2,1 ± 2
6 – F.E. Ombro	23,4 ± 4	24 – F.E. Tórax	14,7 ± 3
7 – F.E. Braço	8,0 ± 1,5	25 – F.E. Antebraço	51,4 ± 3,6
8 – F.E. Mão	18,3 ± 1	26 – F.E. Perna	111,5 ± 1
9 – F.E. Abdômen	6,72 ± 0,6	27 – F.E. Pé	9,7 ± 3,5
10 – F.E. Coxa	PERDA	28 – A. Cabeça	15,3 ± 3,6
11 – A.D. Ombro	30,4 ± 1,5	29 – A.D. Tórax	19,9 ± 2
12 – A.D. Braço	7,8 ± 3,2	30 – A.D. Antebraço	23,0 ± 2
13 – A.D. Abdômen	15,1 ± 0,6	31 – A.D. Coxa	39,5 ± 1,5
14 – A.D. Coxa	PERDA	32 – A.E. Braço	21,8 ± 3,5
15 – A.E. Ombro	19,4 ± 3,8	33 – A.E. Abdômen	21,5 ± 1,5
16 – A.E. Tórax	16,5 ± 7,6	34 – A.E. Perna	65,6 ± 2
17 – A.E. Antebraço	21,8 ± 4,6		
18 – A.E. Perna	43,1 ± 0,6		

Tabela 54. Cálculo da exposição dérmica para as amostras coletadas na Estufa F

Estufa F – Exposição dérmica – Diclorvós			
Pele	Concentração (ng/cm²)	Vestimenta	Concentração (ng/cm²)
1 – F.D. Ombro	52,72	19 – F. Cabeça	5,92
2 – F.D. Antebraço	9,09	20 – F.D. Braço	32,74
3 – F.D. Mão	7,83	21 – F.D. Abdômen	21,41
4 – F.D. Tórax	71,36	22 – F.D. Coxa	109,44
5 – F.D. Perna	141,84	23 – F.D. Pé	1,38
6 – F.E. Ombro	41,54	24 – F.E. Tórax	26,09
7 – F.E. Braço	11,64	25 – F.E. Antebraço	31,10
8 – F.E. Mão	7,50	26 – F.E. Perna	132,69
9 – F.E. Abdômen	11,93	27 – F.E. Pé	6,35
10 – F.E. Coxa	PERDA	28 – A. Cabeça	9,95
11 – A.D. Ombro	53,96	29 – A.D. Tórax	35,35
12 – A.D. Braço	11,35	30 – A.D. Antebraço	13,92
13 – A.D. Abdômen	26,80	31 – A.D. Coxa	75,45
14 – A.D. Coxa	PERDA	32 – A.E. Braço	31,72
15 – A.E. Ombro	34,44	33 – A.E. Abdômen	38,16
16 – A.E. Tórax	29,29	34 – A.E. Perna	78,06
17 – A.E. Antebraço	13,19		
18 – A.E. Perna	51,29

Figura 80. Valores da exposição dérmica (pele) para amostras coletadas na Estufa F

Figura 81. Valores da exposição dérmica (vestimenta) para amostras coletadas na Estufa F

Figura 82. Regiões do corpo mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa F

Partes expostas:

Nº 01 – frente direita ombro

Nº 04 – frente direita tórax

Nº 05 – frente direita perna

Nº 06 – frente esquerda ombro

Nº 11 – atrás direita ombro

Nº 13 – atrás direita abdômen

Nº 15 – atrás esquerda ombro

Nº 16 – atrás esquerda tórax

Nº 18 – atrás esquerda perna

Figura 83. Regiões da vestimenta mais expostas durante o processo de pulverização na Estufa F

Partes expostas:

Nº 20 – frente direita braço

Nº 21 – frente direita abdômen

Nº 22 – frente direito coxa

Nº 24 – frente esquerda tórax

Nº 25 – frente esquerdo antebraço

Nº 26 – frente esquerda perna

Nº 29 – atrás direito tórax

Nº 31 – atrás direito coxa

Nº 32 – atrás esquerdo braço

Nº 33 – atrás esquerdo abdômen

Nº 34 – atrás esquerdo perna

A Figura 84 ilustra o cromatograma correspondente a análise de amostra dérmica – vestimenta nº 5 (perna direita frontal) do diclorvós e a Figura 85 mostra o espectro de massas do diclorvós.

Figura 84. Cromatograma da amostra dérmica *patch* nº 5 (pele frontal direita perna) da visita realizada em 03/11/10 **Estufa F** do composto diclorvós, obtido no modo SIM no cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

Figura 85. Espectro de massas da amostra dérmica do patch nº 5 (pele frente direita perna) da visita realizada em 03/11/10 **Estufa F** do composto do diclorvós, obtido no modo SIM do cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

A estufa pulverizada tinha aproximadamente 1.200 m². A estufa não era fechada nas laterais. A pulverização foi realizada em cultivo de crisântemo. Essas ficam em bancadas com aproximadamente 70 a 90 cm do solo, a distância entre as fileiras de cultivos eram de aproximadamente 45 cm. A altura média da estufa eram de aproximadamente 2,5 m. Durante a pulverização a temperatura média dentro da estufa foi de 23,9°C com duração de 39 minutos. A umidade relativa do ar durante a pulverização ficou em torno de 46%. O praguicida pulverizado foi o metidation, a concentração da calda foi de 200 mL para 200L de água. O trabalhador não soube informar qual a pressão do pulverizador. A pulverização teve início as 16:44 h (horário de verão)

O cultivo de crisântemo era rasteiro, a calda foi preparada pelo proprietário sem a utilização de nenhum constituinte do EPI. O trabalhador que pulverizou estava com o EPI, mas em outra visita realizada nesta estufa, o trabalhador não utilizava o EPI (a Figura 31 ilustra o fato).

Durante a pulverização, um trabalhador aplicava o praguicida e outro trabalhador fazia a “puxada” da mangueira, pois o local que fica o tanque é distante do local da pulverização, a mangueira vazava e o trabalhador que fazia a “puxada” não utilizava nenhuma parte do EPI, nem luvas.

A pulverização durou cerca de 60 min. Dentre as visitas realizadas esse foi o maior tempo de amostragem. Porém, conforme relatado nos questionários, as pulverizações duravam mais tempo.

O tempo de reentrada não é respeitado, o dia estava muito quente e ensolarado. A estufa tinha as laterais totalmente abertas. Diferentemente das

demais estufas visitadas, esta tinha como preferência realizar as pulverizações na parte da tarde. Os demais proprietários visitados informaram que realizam as pulverizações na parte da manhã, pois o tempo é mais fresco nesta época do ano.

Conforme as Figuras 80, 81, 82 e 83 ilustram as partes mais expostas da pele durante o processo de pulverização foram: ombro frontal (direito e esquerdo), perna direita e tórax direito frontal, ombro costal (direito e esquerdo), abdômen direito, tórax esquerdo e perna esquerda ambos na região costal; na vestimenta foram: região frontal – braço direito, abdômen direito, coxa direita, tórax esquerda, antebraço esquerdo e perna esquerda, da região costal foram tórax direito, coxa direita, braço esquerdo, abdômen esquerdo e perna esquerda.

Devido a pulverização ser rasteira, essa foi a única amostragem em que as pernas foram as partes mais afetadas, nas demais estufas as coxas foram as partes mais expostas devido os cultivos serem de 70 a 90 cm de altura em relação ao solo.

Os trabalhadores não associam que os praguicidas comerciais são selecionados devido sua capacidade de ser absorvidos pelos insetos, sendo assim, estes compostos também são facilmente absorvidos através da pele humana, segundo estudos relatados pela OSHA, taxas de absorção de 10 a 30% foram descritas em estudos sobre a exposição dérmica a praguicidas.

Variáveis da Exposição

A exposição inalatória não foi significativa, devido ao baixo tempo de amostragem. Segundo a OSHA, é difícil exceder o limite de exposição de um praguicida quando a pulverização é realizada como aerossol. Durante a pulverização o praguicida é diluído com água em cerca de 0,1 a 0,2 por cento do ingrediente ativo; portanto, exceder um limite de exposição como por exemplo $0,1 \text{ mg/m}^3$ com uma solução de 0,2%, a concentração do aerossol aquoso teria que ser 50 mg/m^3 , assim, torna-se pouco provável que haja uma exposição contínua, para conseguir essa concentração o trabalhador teria que “tomar uma chuva” e que rapidamente uma concentração como esta, provocaria entupimento nasal, irritação na garganta e uma overdose por praguicida.

É importante ressaltar que não há normas para a exposição dos praguicidas para trabalhadores rurais. Existem limites estabelecidos pela ACGIH (ACGIH, Word Wide, 2010) para trabalhadores na área de produção de determinadas substâncias com uma jornada de trabalho de 40 horas semanais, conhecidos como TLV. Também são estabelecidos limites pela OSHA conhecidos como PEL e pela NIOSH conhecidos como REL. Os limites encontrados para os praguicidas estudados estão representados no Quadro 4.

Quadro 4. Limites estabelecidos para trabalhadores na área de produção para os praguicidas estudados para uma jornada de trabalho de 40 horas semanais. (Adaptado de ACGIH, Word Wide, 2010)

Praguicidas	ACGIH TLV (mg/m³)	OSHA PEL (mg/m³)	NIOSH REL (mg/m³)
Diclorvós	0,9	1	1
Metil-paration	0,2	0,2	0,2
Metidation	Não estabelecido	Não estabelecido	Não estabelecido

TLV: valor limite; PEL: limite de exposição permitido; REL: limite de exposição recomendado

No entanto, estes limites não são utilizados como valores de referência, já que o ambiente de trabalho estudado, a estufa, é distinto daquele utilizado para os limites estabelecidos.

As variações observadas entre as estufas deve-se às diferentes formas de pulverização, tipo de praguicida aplicado, temperatura, pressão de pulverização, o tipo de cultivo, o comportamentos trabalhadores, entre outros, essas variáveis foram observadas por Nuyttens et al., (2008).

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES:

As práticas de trabalho, segurança e saúde se mostraram inadequadas em todas as propriedades visitadas, pois faltam informações sobre os riscos da manipulação dos praguicidas, maneiras incorretas de armazenamento e descarte dos praguicidas; observou-se maneiras incorretas de armazenamento e descarte dos praguicidas, utilização incorreta dos equipamentos de proteção individual e falta de manutenção dos equipamentos.

Com relação à validação dos métodos analíticos, os parâmetros analisados foram satisfatórios, e trata-se de métodos rápidos, práticos e lineares e podem ser utilizados para avaliação quantitativa ocupacional aos organofosforados.

Os resultados das amostras podem indicar que os trabalhadores possivelmente estão expostos a concentrações de praguicidas durante a jornada de trabalho, seja através da exposição dérmica quanto inalatória, mas que é difícil determinar o risco ao trabalhador, deve-se realizar mais amostragens.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

AARON, C.K. Organophosphate poisoning-induced intermediate syndrome: can electrophysiological changes help predict outcome? **PLoS Medicine**, v.5, n.7, p.154, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Monografia de produtos agrotóxicos**. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia?tax=Agrotoxicos+e+Toxicologia&cat=Monografias+de+Agrotoxicos&siteArea=Agrotoxicos+e+Toxicologia&pagedesign=Agrotoxico_Toxicologia_N2&WCM_GLOBAL_CONTEXT=/wps/wcm/connect/Anvisa/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia. Acesso em: 20 out. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RE899, de 29 de maio de 2003**. Guia para validação de Métodos Analíticos. Disponível em: https://anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm. Acesso em: 31 ago. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Consulta Pública n.60, de 3 de setembro de 2009**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B27672-1-0%5D.PDF>. Acesso em: 31 maio 2011.

ACGIH WordWide. **2010 TLVs® e BEIs®**: baseados na documentação dos Limites de Exposição Ocupacional (TLVs®) para substâncias químicas e agentes físicos & Índices Biológicos de Exposição (BEIs®). São Paulo: Tradução Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais, 2010. 260p.

AHLGRIMM, P. Precisamos divulgar mais os benefícios dos defensivos. **Revista AgroAnalysis**, v.29, n.8, p.6-8, 2009.

ALONZO, H.G.A.; CORREA, C.L. Praguicidas. In: OGA, S.; CAMARGO, M.M.A.; BATISTUZZO, J.A.O. **Fundamentos da toxicologia**. 3.ed. São Paulo: Atheneu, 2008. cap.5.3, p.621-642. (Grupo Zanini – Oga: uso racional de medicamentos).

APREA, C.; SCIARRA, G.; SARTORELLI, P.; CECCARELLI, F.; CENTI, L. Multiroute exposure assessment and excretion of urinary metabolites of fenitrothion during manual operations on treated ornamental plants in greenhouses. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.36, n.4, p.490-497, 1999.

APREA, C.; SCIARRA, G.; LUNGHINI, L.; CENTI, L.; CECCARELLI, F. Evaluation of respiratory and cutaneous doses and urinary excretion of

alkylphosphates by workers in greenhouses treated with omethoate, fenitrothion, and tolclofos-methyl. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v.62, n.1, p.87-95, 2001.

APREA, C.; CENTI, L.; LUNGHINI, L.; BANCHI, B.; FORTI, M.A.; SCIARRA, G. Evaluation of respiratory and cutaneous doses of chlorothalonil during re-entry in greenhouses. **Journal of Chromatography, B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v.778, n.1/2, p.131-45, 2002.

APRENDENDO A EXPORTAR. Flores e Plantas Ornamentais. Sobre o Setor. Pólos de Produção. São Paulo. Disponível em: http://www.aprendendoaexportar.gov.br/flores/setor/polos_SP.asp. Acesso em: 23 maio 2009.

ARAUJO, A.C.; NOGUEIRA, D.P.; AUGUSTO, L.G. Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura de tomate. **Revista de Saúde Pública**, v.34, n.3, p.309-313, 2000.

ARCURY T.A., QUANDT S.A., RUSSEL G.B. Pesticide safety among farmworkers: perceived risk and perceived controls as factors reflecting environmental justice. **Environmental Health Perspect** 2002; 110 (suppl): 233.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL. Manual de armazenamento de produtos fitossanitários. Disponível em: <<http://www.andef.com.br/manuais/arquivos/Armazenamento.pdf>>. Acesso em: 20 abr.2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9843-Armazenamento de defensivos agrícolas, p. 28, 2004.

BALDI, I.; CANTAGREL, A.; LEBAILLY, P.; TISON, F.; DUBROCA, B.; CHRYSOSTOME, V.; DARTIGUES, J.F.; BROCHARD, P. Association between Parkinson's disease and exposure to pesticides in Southwestern France. **Neuro-epidemiology**, v.22, n.5, p.305–310; 2003a.

BALDI, I.; LEBAILLY, P.; MOHAMMED-BRAHIM, B.; LETENNEUR, L.; DARTIGUES, J.F.; BROCHARD, P. Neurodegenerative diseases and exposure to pesticide in the elderly. **American Journal of Epidemiology**, v.157, n.5, p.409–414, 2003b.

BALLANTYNE, B.; SALEM, H. Occupational toxicology and occupational hygiene aspects of organophosphate and carbamate anticholinesterases with particular reference to pesticides. In: GUPTA, R.C., ed. **Toxicology of organophosphate and carbamate compounds**. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press, 2006. cap.39, p.367-398.

BARBIERI, E. **Pesticidas**: um problema grave de saúde pública e ambiental, 2006. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA O DESENVOLVIMENTO DE LIDERANÇAS. Disponível em: <http://www.abdl.org.br/article/view/2683>. Acesso em: 21 abr. 2008.

BARRY, B.W. The LPP theory of skin penetration enhancement. In: BRONOUGH, R.L.; MAIBACH, H.I., eds. ***In vitro* percutaneous absorption**: principles, fundamentals, and applications. Boca Raton: CRC Press, 1991, p.165-185.

BESELER, C.L.; STALLONES, L.; HOPPIN, J.A.; ALAVANJA, M.C.; BLAIR, A.; KEEFE, T.; KAMEL, F. Depression and pesticide exposures among private pesticide applicators enrolled in the Agricultural Health Study. **Environmental Health Perspectives**, v.116, n.12, p.1713-1719, 2008.

BOLOGNESI, C.; Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. **Mutation Research**, v.543, n.3, p.251-272, 2003.

BRASIL. Planalto. Legislação. 1989. **Lei n.7.802, de 11 Julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: http://planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/7802.htm. Acesso em: 30 jan. 2011.

BROUWER, R.; Van MAARLEVELD, K.; RAVENSBERG, L.; MEULING, W.; De KORT, W.; Van HEMMEN, J.J. Skin contamination, airborne concentrations, and urinary metabolite excretion of propoxur during harvesting of flowers in greenhouses. **American Journal of Industrial Medicine**, v.24, n.5, p.593-603, 1993.

CABRERA, N.L.; LECKIE, J.O. Pesticide Risk Communication, Risk Perception, and Self -Protective Behaviors Among Farmworkers in California's Salinas Valley. **Hispanic J Behav Sci** 2009; 31: 258-72.

CHAN, T.Y.K.; CRISTCHLEY, A.J.H.; CHAN, A.Y.W. An estimate of the incidence of pesticide poisoning in Hong Kong. **Veterinary & Human Toxicology**, v.38, n.5, p.362-364, 1996. *apud*: LIMA, F.J.C.; MARQUES, P.R.B.; NUNES, G.S.; TANAKA, S.; NEIVA, M.C. Inseticida organofosforado metamidofós: aspectos toxicológicos e analíticos. **Pesticidas**, v.11, p.17-34, 2001.

CHAN, T.Y.K. Vegetable-borne methamidophos poisoning. **Journal of Toxicology, Clinical Toxicology**, v.39, n.4, p.337-338, 2001.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. National Institute for Occupational Safety and Health. **NIOSH manual of analytical methods**. 4.ed. Atlanta: NIOSH, 1994. Disponível em: <http://cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5600.pdf>. Acesso em: 23 out. 2009.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.U.L.; BONATO, P.S., orgs. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: UNICAMP, 2006. 456p.

COLOSIO, C.; BIRINDELLI, S.; CORSINI, E.; GALLI, C.L.; MARONI, M. Low level exposure to chemicals and immune system. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.207, n.2, suppl., p.320–328, 2005.

UNITED STATES. National Research Council. Commission on Life Sciences. Board on Environmental Studies and Toxicology. Committee on Hormonally Active Agents in the Environment. **Hormonally active agents in the environment**. Washington: National Academic Press, 1999. Disponível em: <http://www.nap.edu/openbook.php?isbn=0309064198>. Acesso em: 22 abr. 2008.

COSTA, I.G. Toxic effects of pesticides. In: CASARETT, L.J.; DOULL, J.; KLAASSEN, C.D., eds. **Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons**. 7.ed. New York: McGraw-Hill, 2008. p.883.

DELGADO, I.F.; PAUMGARTTEN, F.J. Intoxicações e uso de pesticidas por agricultores do Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.20, n.1, p.180-186, 2004.

DE ALWIS, G.K.; NEEDHAM, L.L.; BARR, D.B. Measurement of human urinary organophosphate pesticide metabolites by automated solid-phase extraction derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography, B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v.843, n.1, p.34–41, 2006.

DOMINGUES, M.R.; BERNARDI, M.R.; ONO, S.Y.E. Agrotóxicos: risco à saúde do trabalhador rural. **Semina**, v.25, p.45-54, 2004.

ELBAZ, A.; LEVECQUE, C.; CLAVEL, J.; VIDAL, J.S.; RICHARD, F.; AMOUYEL, P.; ALPÉROVITCH, A.; CHARTIER-HARLIN, M.C.; TZOURIO, C. CYP2D6 polymorphism, pesticide exposure, and Parkinson's disease. **Annals of Neurology**, v.55, n.3, p.430–434, 2004.

ERGENE, S.; CELIK, A.; CAVAŞ, T.; KAYA, F. Genotoxic biomonitoring study of population residing in pesticide contaminated regions in Göksu Delta: micronucleus, chromosomal aberrations and sister chromatid exchanges. **Environment International**, v.33, n.7, p.877-885, 2007.

ERGONEN, A.T.; SALACIN, S.; OZDEMIR, M.H.; Pesticide use among greenhouse workers in Turkey. **Journal of Clinical Forensic Medicine**, v.12, n.4, p.208-208, 2005.

FAIZIEV, H.T. Problemas de higiene de la protección del medio y la salud de la población em aldeas de la estepa hambrienta. **Gigiena i Sanitaria**, v.7, p.63-65, 1989.

FARIA, N.M.X.; FASSA, A.G.; FACCHINI, L.A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.12, p.25-38, 2007.

FOREMAN, W.T.; MAJEWSKI, M.S.; GOOLSBY, D.A.; WIEBE, F.W.; COUPE, R.H. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley. Part II. **Air Science of the Total Environment**, v.248, n.2/3, p.213–226, 2000.

FRENICH, A.G.; AGUILERA, P.A.; GONZALEZ, F.E.; CASTRO CANO, M.L.; MARTINEZ GALERA, M.; MARTINEZ VIDAL, J.L.; SOLER, M. Dermal exposure to pesticides in greenhouses workers: discrimination and selection of variables for the design of monitoring programs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.80, n.1, p.51-63, 2002.

GARCIA, E.G. **Segurança e saúde no trabalho rural**: a questão dos agrotóxicos. São Paulo: Fundacentro: Brasília: Ministério de Trabalho e Emprego, 2001. 182p.

GLOTFELTY, D.E.; SEIBER, J.N.; LILJEDAHN, L.A. Pesticides in fog. **Nature**, v.325, p.602–605, 1987.

GÜVEN, M.; UNLÜHIZARCI, K.; GÖKTAŞ, Z.; KURTOĞLU, S. Intravenous organophosphate injection: an unusual way of intoxication. **Human & Experimental Toxicology**, v.5, n.5, p.279-280, 1997.

HARDELL, L.; ERIKSSON, M.; NORDSTROM, M. Exposure to pesticides as risk factor for non-Hodgkin's lymphoma and hairy cell leukemia: pooled analysis of two Swedish case-control studies. **Leukemia & Lymphoma**, v.43, n.5/9, p.1043–1049, 2002.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 862p.

HAY, A. A recent assessment of cocoa and pesticides in Brasil: an unhealthy blend for plantation workers. **Science of the Total Environment**, v.106, n.1/2, p.97-109, 1991.

HSIEH, B.H.; DENG, J.F.; GER, J.; TSAI, W.J. Acetylcholinesterase inhibition and the extrapyramidal syndrome: a review of the neurotoxicity of organophosphate. **NeuroToxicology**, v.22, n.4, p.423-427, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE cidades**. 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acesso em: 16 jun. 2010.

ILLING, H.P.A. Is working in greenhouses healthy? Evidence concerning the toxic risks that might affect greenhouse workers. **Occupational Medicine**, v.47, n.5, p.281-293, 1997.

JAGA, K.; DHARMANI, C. The interrelation between organophosphate toxicity and the epidemiology of depression and suicide. **Reviews on Environmental Health**, v.22, p.57-73, 2007.

JOKANOVIĆ, M. Medical treatment of acute poisoning with organophosphorus and carbamate pesticides. **Toxicology Letters**, v.190, n.2, p.107-15, out. 2009.

JUREWICZ, J., HANKE, W., SOBALA, W., LIGOCKA, D. Assessment of the Dermal Exposure to Azoxystrobin Among Women Tending Cucumbers in Selected Polish Greenhouses After Restricted Entry Intervals Expired - The Role of The Protective Gloves. **Int J Occup Med Environ Health** 2009; 22: 261-7.

KAMEL, F.; HOPPIN, J.A. Association of pesticide exposure with neurologic dysfunction and disease. **Environmental Health Perspectives**, v.112, n.9, p.950-958, 2004.

KANDEL, E.R.; SCHWARTZ, J.H.; JESSEL, T.M. Neurotransmitters. In: CALABRESE, R.; KANDEL, E.R.; SCHWARTZ, J.H.; JESSELL, T.M. **Essentials of neural science and behavior**. Englewood Cliffs: Appleton & Lange, 1995. cap.16, p.293-306.

KARALLIEDDE, L.; BAKER, D.; MARRS T.C. Organophosphate-induced intermediate syndrome: aetiology and relationships with myopathy. **Toxicological Reviews**, v.25, n.1, p.1-14, 2006.

KARAMI-MOHAJERI, S.; ABDOLLAHI, M. Toxic effects of organophosphate, carbamate, and organochlorine pesticides on cellular metabolism of lipids, proteins, and carbohydrates: a comprehensive review. **Human & Experimental Toxicology**, p.1-22, 2011. Disponível em: <http://het.sagepub.com/content/early/2010/11/10/0960327110388959.full.pdf+html>. Acesso em: 02.abr.2011.

KAVLOCK, R.J.; DASTON, G.P.; DEROSA, C.; FENNER-CRISP, P.; GRAY, L.E.; KAATTARI, S.; LUCIER, G.; LUSTER, M.; MAC, M.J.; MACZKA, C.;

MILLER, R.; MOORE, J.; ROLLAND, R.; SCOTT, G.; SHEEHAN, D.M.; SINKS, T.; TILSON, H.A. Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the U.S. EPA – sponsored workshop. **Environmental Health Perspectives**, v.104, suppl.4, p.715-740, 1996.

KHAN, D.A.; BHATTI, M.M.; KHAN, F.A.; NAQVI, S.T.; KARAM, A. Adverse effects of pesticides residues on biochemical markers in Pakistani tobacco farmers. **International Journal of Clinical and Experimental Medicine**, v.1, n.3, p.274-282, 2008.

KEIFER, M.C.; FIRESTONE, J. Neurotoxicity of pesticides. **Journal of Agromedicine**, v.12, n.1, p.17-25, 2007.

KIMURA, K.; YOKOYAMA, K.; SATO, H.; NORDIN, R.B.; NAING, L.; KIMURA, S.; OKABE, S.; MAENO, T.; KOBAYASHI, Y.; KITAMURA, F.; ARAKI, S. Effects of pesticides on the peripheral and central nervous system in tobacco farmers in Malaysia: studies on peripheral nerve conduction, brain-evoked potentials and computerized posturography. **Industrial Health**, v.43, n.2, p.285–294, 2005.

KOJIMA, H.; KATSURA, E.; TAKEUCHI, S.; NIIYAMA, K.; KOBAYASHI, K. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by *in vitro* reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. **Environmental Health Perspectives**, v.112, n.5, p.524-531, 2004.

KOTAKA, E.T. **Avaliação da exposição de trabalhadores a agrotóxicos: contribuições para a realização da dosimetria passiva pelo método do corpo total e monitoramento biológico**. Campinas, 2005. 139p. Tese de Doutorado - Ciências Médicas - Universidade Estadual de Campinas.

KUBOTA-ALEXANDRE, H. **Metodologia de indicadores de dose interna para avaliação de trabalhadores expostos a pesticidas organofosforados**. Rio de Janeiro, 2000. 83p. Dissertação de Mestrado - Escola Nacional de Saúde Pública - Fundação Oswaldo Cruz.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. 254p.

LANÇAS, F.M. A Cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: finalmente “compatíveis”. **Scientia Chromatographica**, v.1, n.2, p.35-61, 2009.

LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. São Paulo: Manole, 1999. 230p.

LEIDEL, N. A.; BUSCH, K. A.; LYNCH, J.R. **Occupational exposure sampling strategy manual – NIOSH**. Cincinnati: Public Health Service, 1977, p.150.

LOTTI, M.; MORETTO, A. Organophosphate-induced delayed polyneuropathy. **Toxicological Reviews**, v.24, n.1, p.37-49, 2005.

LU, J.L. Risk factors to pesticide exposure and associated health symptoms among cut-flower farmers. **International Journal of Environmental Health Research**, v.15, n.3, p.161-169, 2005.

MACHERA, K.; GOUMENOU, M.; KAPETANAKIS, E.; KALAMARAKIS, A.; GLASS, C.R. Determination of potential dermal and inhalation operator exposure to malathion in greenhouses with the whole body dosimetry method. **Annals of Occupational Hygiene**, v.47, n.1, p.61-70, 2003.

MAUMBE, B.M.; SWINTON, S.M. Hidden health costs of pesticides use in Zimbabwe's smallholder cotton growers. **Social Science & Medicine**, v.57, p.559-1571, 2003.

MEYER, T.N.; RESENDE, I.L.C.; ABREU, J.C. Incidência de suicídios e uso de agrotóxicos por trabalhadores rurais em Luz (MG), Brasil. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v.32, p.24-30, 2007.

MOGI DAS CRUZES (Município). **Prefeitura do Município de Mogi das Cruzes**. Disponível em: http://www.mogidascruzes.sp.gov.br/agricultura/flores_plantas.php Acesso em: 25 maio 2010.

MOREIRA, J.C.; MOREIRA, J.C.; JACOB, S.C.; PERES, F.; LIMA, J.S.; MEYER, A.; OLIVEIRA-SILVA, J.J.; SARCINELLI, P.N.; BATISTA, D.F.; EGLER, M.; FARIA, M.V.C.; ARAÚJO, A.J.; KUBOTA, A.H.; SOARES, M.O.; ALVES, S.R.; MOURA, C.M.; CURI, R. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.7, n.2, p.299-311, 2002.

MUNNIA, A.; PUNTONI, R.; MERLO, F.; PARODI, S.; PELUSO, M. Exposure to agrochemicals and DNA adducts in Western Liguria, Italy. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v.34, n.1, p.52-56, 1999.

NUYTTENS, D.; BRAEKMAN, P.; WINDEY, S.; SONCK, B. Potential dermal pesticide exposure affected by greenhouse spray application technique. **Pest Management Science**, v.65, p. 781-790, 2008.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and development. **Guidance document for the conduct of studies of occupational exposure to pesticides during agricultural application**, Paris, nº 9, 1997, p.57.

OLIVEIRA, J.N.A.; TONIATO, A.O. The alarming use of agrochemicals in Rondonia, Brazil. **Pesticides News**, v.27, p.4-7, 1995. Disponível em:

<http://www.pan-uk.org/pestnews/Issue/pn27/PN27P4.htm>. Acesso em: 05. dez. 2010.

OLIVEIRA, S.M.; GOMES, T.C.C. Contaminação por agrotóxico em população de área urbana. **Cadernos de Saúde Pública**, v.6, n.1, p.18-26, 1990.

OLIVEIRA-SILVA, J.J.; ALVES, S.R.; MEYER, A.; PEREZ, F.; SARCINELLI, P.N.; MATTOS, R.C.O.C.; MOREIRA, J.C. Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v.35, n.2, p.130-135, 2001.

O'MALLEY, M. Clinical evaluation of pesticide exposure and poisonings. **Lancet**, v.349, n.9059, p.1161-1166, 1997.

OSHA. **Occupational Safety & Health Administration**. Dermal Exposure Monitoring. Disponível em: <http://www.osha.gov/SLTC/dermalexposure/exposuremonitoring.html>>. Acesso em: 20. ago. 2011.

PAJOUHAND, A.; SHADNIA, S.; REZAIE, A.; ABDI, M.; ABDOLLAHI, M. Benefits of magnesium sulfate in the management of acute human poisoning by organophosphorus insecticides. **Human & Experimental Toxicology**, v.23, n.12, p.565-569, 2004.

PENTEADO, J.C.P.; MAGALHAES, D.; MASINI, J.C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v.31, n.8, p.2190-2193, 2008.

PERES, F.; ROZEMBERG, B.; ALVES, S.R.; MOREIRA, J.C.; OLIVEIRA-SILVA, J.J. Comunicação relacionada ao uso de agrotóxicos em região agrícola do Estado do Rio de Janeiro. **Revista de Saúde Pública**, v.35, n.6, p.564-570, 2001.

PERES, F.; MOREIRA, J.C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.23, suppl.4, p.S612-S621, 2007.

PETER, J.V.; PRABHAKAR, A.T.; PICHAMUTHU, K. Delayed-onset encephalopathy and coma in acute organophosphate poisoning in humans. **NeuroToxicology**, v.29, p.335-342, 2008.

PETER, J.V.; MORAN, J.L.; GRAHAM P. Oxime therapy and outcomes in human organophosphate poisoning: an evaluation using meta-analytic techniques. **Critical Care Medicine**, v.34, n.2, p.502-510, 2006.

PIRES, D.X.; CALDAS, E.D.; RECENA, M.C.P. Uso de agrotóxicos e suicídio no estado do Mato Grosso do Sul, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.21, n.2, p.598-604, 2005.

PRESTON, R.J.; HOFFMAN, G.R. Genetic toxicology. In: CASARETT, L.J.; DOULL, J.; KLAASSEN, C.D., eds. **Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons**. 7.ed. New York: McGraw-Hill, 2008. cap.9, p.381-413.

RAMOS, L.M.; QUEREJETA, G.A.; FLORES, A.P.; HUGHES, E.A.; ZALTS, A.; MONTSERRAT, J.M. Potential dermal exposure in greenhouses for manual sprayers: analysis of the mix/load, application and re-entry stages. **Science of the Total Environment**, v.408, p.4062-4068, 2010.

RAMWELL, C.; JOHNSON, P.D.; BOXALL, A.B.; RIMMER, D.A. Pesticide residues on the external surfaces of field crop sprayers: occupational exposure. **Annals of Occupational Hygiene**, v.49, n.4, p.345-350, 2005.

RANGEL-FÁTIMA, C. **Monitoramento de agrotóxicos em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano, utilizando método multi-resíduo por EFS/CG-EM**. Rio de Janeiro, 2008. 147p. Dissertação de Mestrado – Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca.

RANJABAR, A.; SOLHI, H.; MASHAYEKHI, F.J.; SUSANABDI, A.; REZAIE, A.; ABDOLLAHI, M. Oxidative stress in acute human poisoning with organophosphorus insecticides: a case control study. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.20, n.1, p.88-91, 2005.

RECENA, M.C.P.; CALDAS, E.D.; PIRES, D.X.; PONTES, E.R. Pesticides exposure in Culturama, Brazil: knowledge, attitudes, and practices. **Environmental Research**, v.102, n.2, p.230-236, 2006.

REMOR, A.P.; TOTTI, C.C.; MOREIRA, D.A.; DUTRA, G.P.; HEUSER, V.D.; BOEIRA, J.M. Occupational exposure of farm workers to pesticides: biochemical parameters and evaluation of genotoxicity. **Environment International**, v.35, n.2, p.273-278, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos: revisão. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

ROTHER, H.A. Falling through the regulatory cracks: street selling of pesticides and poisoning among urban youth in South Africa. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v.16, n.2, p.202-213, 2010.

RUSYNIAK, D.E.; NAÑAGAS, K.A. Organophosphate poisoning. **Seminars in Neurology**, v.24, n.2, p.197-204, 2004.

SALAMEH, P.R.; BALDI, I.; BROCHARD, P.; RAHERISON, C.; ABI SALEH, B.; SALAMON, R. Respiratory symptoms in children and exposure to pesticides. **European Respiratory Journal**, v.22, n.3, p.507–512, 2003.

SÁNCHEZ-PEÑA, L.C.; REYES, B.E.; LÓPEZ-CARRILLO, L.; RECIO, R.; MORÁN-MARTÍNEZ, J.; CEBRIÁN, M.E.; QUINTANILLA-VEGA, B. Organophosphorous pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agricultural workers. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.196, n.1, p.108-113, 2004.

SATOH, T. Global epidemiology of organophosphate and carbamate poisonings. In: GUPTA, R.C., ed. **Toxicology of organophosphate and carbamate compounds**. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press, 2006. sect.1, cap.8, p.89-100.

SCHMIDT, M.L.G.; GODINHO, P.H. Um breve estudo acerca do cotidiano do trabalho de produtores rurais: intoxicações por agrotóxicos e subnotificação. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v.31, n.113, p.27-40, 2006.

SMART, J.M.A History of Chemical and Biological Warfare: An American Perspective. In: SIDELL, F.R.; TAKAFUJI, E.T.; FRANZ, D.R. **Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare**. Washington, DC, Borden Institute, 1997. Capter 2.

SENANAYAKE, N.; JOHNSON, M.K. Acute polyneuropathy after poisoning by a new organophosphate insecticide. **New England Journal of Medicine**, v.306, p.155-157, 1982.

SENANAYAKE, N.; KARALLIDDE, L. Neurotoxic effects of organophosphorus insecticides: na intermediate syndrome. **Journal of Medicinal Chemistry**, v.316, p.761-763, 1987.

SILVA, J.M.; SILVA, E.N.; FARIA, H.P.; PINHEIRO, T.M.M. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.10, n.4, p.891-903, 2005.

SILVA, J.M.; FARIA, H.P.; SILVA, E.N.; PINHEIRO, T.M.M. **Diretrizes para atenção integral à saúde do trabalhador de complexidade diferenciada: protocolo de atenção à Saúde dos trabalhadores expostos a agrotóxicos**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/integra_agrotoxicos.pdf. Acesso em: 27 set. 2009.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. **O setor de defensivos agrícolas no Brasil**. Disponível em: http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php. Acesso em: 21 mar. 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS. **Brasil - 2007 - Revisão**. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=151. Acesso em: 22 abr. 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS. **Casos de Intoxicação por agrotóxico de uso agrícola por unidade federada, segundo circunstância registrado em 2007**. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/media/tab01_agro_agr_2007.pdf. Acesso em: 30 maio 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS. **Óbitos de intoxicação por agrotóxico de uso agrícola por unidade federada, segundo sexo registrado em 2007**. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/media/tab08_agro_agr_2007.pdf. Acesso em: 30 maio 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS. **Agrotóxicos de Uso Agrícola - 2009**. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=357. Acesso em: 30 maio 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS. **Casos de intoxicação por agrotóxico de uso agrícola por unidade federada, segundo circunstância registrado em 2009**. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/media/tab01_agro_agr_2009.pdf. Acesso em: 29 maio 2011.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS. **Óbitos de intoxicação por agrotóxico de uso agrícola por unidade federada, segundo sexo registrado em 2009**. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/media/tab08_agro_agr_2009.pdf. Acesso em: 30 maio 2011.

SMIT, L.A.; VAN-WENDEL-DE-JOODE, B.N.; HEEDERIK, D.; PEIRIS-JOHN, R.J.; VAN DER HOEK, W. Neurological symptoms among Sri Lanka farmers occupationally exposed to acetylcholinesterase-inhibiting insecticides. **American Journal of Industrial Medicine**, v.44, n.3, p.254–264, 2003.

SOARES, W.L.; ALMEIDA, R.M.V.R.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.19, n.4, p.1117-1127, 2003.

SOARES, W.L.; FREITAS, E.A.V.; COUTINHO, J.A.G. Trabalho rural e saúde: intoxicações por agrotóxicos no município de Teresópolis, Rio de Janeiro. **Revista Economia e Sociologia Rural**, v.43, n.4, p.685-701, 2005.

SOBREIRA, A.G.P.; ADISSI, P.J.; Agrotóxicos: falsas permissas e debates. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.8, n.4, p.985-990, 2003.

SOTH, T.; HOSOKAWA, M. Organophosphate and their impacts on the global environment. **NeuroToxicology**, v.21, p.1-4, 2000.

STASHENKO, E.E.; MARTÍNEZ, J.R. Algunos aspectos prácticos para la identificación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. **Scientia Chromatographica**, v.2, n.1, p.29-47, 2010.

STOKES, L.; STARK, A.; MARSHALL, E.; NARANG, A. Neurotoxicity among pesticide applicators exposed to organophosphates. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v.52, n.10, p.648-653, 1995.

SUMI, Y.; OODE, S.Y.; TANAKA, H. Chinese dumpling scare hits Japan: a case of methamidophos food poisoning. **Journal of Toxicological Sciences**, v.33, n.4, p.485-486, 2008.

SUNGUR, M.; GÜVEN, M. Intensive care management of organophosphate insecticide poisoning. **Critical Care**, v.5, n.4, p.211-215, 2001.

SZINICZ, L. History of chemical and biological warfare agents. **Toxicology**, n. 214, p. 167-181, 2005.

TACAL, O.; LOCKRIDGE, O. Methamidophos, dichlorvos, O-methoate and diazinon pesticides used in Turkey make a covalent bond with butyrylcholinesterase detected by mass spectrometry. **Journal of Applied Toxicology**, v.30, p.469-475, 2010.

TSIROPOULOS, N.G.; BAKEAS, E.B.; RAPTIS, V.; BATISTATOU, S.S. Evaluation of solid sorbents for the determination of fenhexamid, metalaxyl-M, pyrimethanil, malathion and myclobutanil residues in air samples: application to monitoring malathion and fenhexamid dissipation in greenhouse air using C-18 or Supelpak-2 for sampling. **Analytica Chimica Acta**, v.573/574, p.209-215, 2006.

TIMCHALK, C. Physiologically based pharmacokinetic modeling of organophosphorus and carbamate pesticides. In: GUPTA, R.C., ed.

Toxicology of organophosphate and carbamate compounds. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press, 2006. cap.9, p.103-125.

TUOMAINEN, A.; KANGAS, J.A; MEULING, W.J.; GLASS, R.C. Monitoring of pesticides applicators for potencial dermal exposure to malathion and biomarkers in urine. **Toxicology Letters**, v.134, n.1/3, p.125-132, 2002.

VALE, A. Segurança no cultivo de flores e plantas. **Revista CIPA**, v.354, p.30–57, 2009.

VAN WIJNGAARDEN, E. An exploratory investigation of suicide and occupational exposure. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v.45, n.1, p.96–101, 2003.

VAN-WENDEL-DE-JOODE, B.; BROUWER, D.H.; VERMEULEN, R.; VAN HEMMEN, J.J.; HEEDERIK, D.; KROMHOUT, H. DREAM: a method for semi-quantitative dermal exposure assessment. **Annals of Occupational Hygiene**, v.47, n.1, p.71-87, 2003.

VEIGA, M.M.; SILVA, D.M.; VEIGA, L.B.E.; FARIA, M.V.C. Análise de contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.22, n.11, p.2391-2399, 2006.

YUSÀ, V.; COSCOLLÀ, C.; MELLOUKI, W.; PASTOR, A.; DE LA GUARDIA, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography, A**, v.1216, n.15, p.2972-2983, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. General principles. In: Biological monitoring of chemical exposure in workplace. **WHO**, Geneva, p.1-19, 1996.

WU, M.L.; DENG, J.F.; TSAI, W.J.; GER, J.; WONG, S.S.; LI, H.P. Food poisoning due to methamidophos-contaminated vegetables. **Journal of Toxicology, Clinical Toxicology**, v.39, n.4, p.333-336, 2001.

ANEXOS

ANEXO I

FERRAMENTA DE AVALIAÇÃO PRELIMINAR - OBSERVAÇÕES COM O PRODUTOR

A. DADOS GERAIS

1. Nome da Empresa

2. Endereço da Empresa

3. Telefone/Fax

4. E-Mail

5. Atividade Principal e código CNAE

6. Responsável Técnico

7. Número de funcionários próprios administrativos

Homens

Mulheres

Menores de idade (18 anos)

8. Número de funcionários próprios operacionais

Homens

Mulheres

Menores de idade (18 anos)

9. Número de funcionários terceirizados administrativos

Homens

Mulheres

Menores de idade (18 anos)

10. Número de funcionários terceirizados operacionais (parceiros meeiros)

Homens

Mulheres

Menores de idade (18 anos)

11. Número de funcionários temporários operacionais

Homens

Mulheres

Menores de idade (18 anos)

12. Horas Trabalhadas

Funcionários	Horas Trabalhadas/Turno	Número de turnos
--------------	-------------------------	------------------

Próprios

Terceirizados

Temporários

13. Atividades exercidas pelos trabalhadores próprios.

14. Atividades exercidas pelos trabalhadores temporários/terceirizados.

15. Há refeitórios disponíveis? Onde os trabalhadores realizam suas refeições?

16. Há locais de descanso disponíveis?

17. Há bebedouros disponíveis?

18. Como é realizada a aplicação dos defensivos agrícolas? Com qual frequência?

19. Quais vestimentas são utilizadas pelos trabalhadores durante a operação de pulverização?

20. Quais outros Equipamentos de Proteção Individual (EPI) são utilizados pelos trabalhadores durante a operação de pulverização?

21. Como as vestimentas e EPIs são higienizados e/ou lavados e/ou descartados? Após quanto tempo de utilização os EPI's são descartados?

22. Há vestiários (banho e troca de roupa)? Descreva sucintamente.

23. Há armários (que separe roupa limpa de roupa suja)? Descreva sucintamente.

24. Há instalações para higiene dos trabalhadores (vasos sanitários, mictórios, chuveiros e lavatórios)? Descreva sucintamente.

B. DESCRIÇÃO DA PRODUÇÃO

25. Tipo de plantio, cultivo (cultura)

26. Tipo de Flores

27. Quantas Estufas (área cultivada em estufa)

28. Produção de Flores por Estufa

29. Há aquecedores nas estufas?

30. Existe um programa de controle de qualidade da produção? Descreva.

31. Defensivos Agrícolas utilizados.

32. Qual a pressão média de aplicação dos defensivos? Qual tipo de equipamento é utilizado para a aplicação (aplicador costal, bomba de mangueira, trator)?

33. Qual o tempo de duração da aplicação dos defensivos?

34. Qual o tempo médio de reentrada após a aplicação?

35. Como os resíduos (líquidos e embalagens) são armazenados? Qual a quantidade estocada?

36. As embalagens para descarte são lavadas e cortadas? E para onde são destinados resíduos?

37. Caso sejam lavadas estas embalagens, este procedimento é realizado com ou sem EPI?

ANEXO II

FERRAMENTA DE AVALIAÇÃO PRELIMINAR - OBSERVAÇÕES COM O TRABALHADOR

01 – FUNÇÃO AVALIADA:

Gênero:

Idade:

Altura (m):

Peso (kg):

Anos de experiência na função:

Escolaridade:

02 DADOS DE TREINAMENTO

Recebeu algum tipo de treinamento para manuseio seguro de equipamento (pulverizador) e acessórios?

Recebeu algum tipo de treinamento para manuseio, transporte e descarte seguro dos defensivos utilizados na pulverização e tratamento da terra ?

Recebeu algum tipo de treinamento para uso correto de EPI/EPR ?

Recebeu orientação sobre os possíveis danos à saúde causados pelos produtos químicos que manuseia?

03 – SINTOMAS OBSERVADOS (ESPECIFICAR O PERÍODO)

Sente tonturas?

Dor de cabeça?

Dor nas vistas? Secura nas vistas? Diminuição da visão?

Dores no corpo?

Tosse?

Náuseas? Enjoo ou vômitos?

Coceiras nos olhos e mãos?

Pele ressecada?

Dores de garganta? Secura na garganta?

Dificuldades ao respirar?

Dificuldade para dormir (insônia)?

Nervosismo frequente?

Dificuldade de concentração?

Esquecimento frequente?

Confusão mental?

Perda de apetite?

Tremores pelo corpo?

Crises alérgicas?

Diarréia?

Dores no peito?

Salivação excessiva?

Apresenta alguma doença crônica, como diabetes, hipertensão, colesterol elevado, problemas hepáticos (fígado) ou renal (rins)?

Faz uso de bebida alcoólica, (caso faça uso, qual a frequência)?

Faz uso de cigarro (caso faça uso, qual a frequência e quantidade)?
Qual a jornada de trabalho?

Já sofreu algum tipo de contaminação incidental? Por exemplo derrame de defensivo no corpo ou outro órgão?

Para mulheres, está grávida? Ou trabalhou grávida?

Qual a exposição ao defensivos:

_____ horas/dia

_____ dias/mês

_____ meses/ano

Acha necessário usar medidas de segurança e proteção?

Quais utiliza?

() nenhuma

() observa o vento

() lenço

() avental

() máscara

() botas

() luvas

() calças compridas

() macacão

() outras

Toma banho após a aplicação dos defensivos?

Lava as mãos antes de fumar ou comer?

Troca ou lava as roupas após o trabalho?

ANEXO III

FERRAMENTA DE AVALIAÇÃO PRELIMINAR - OBSERVAÇÕES DE TRABALHO DE CAMPO

CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DOS DEFENSIVOS

01 - IDENTIFICAÇÃO DA ESTUFA

02 - DADOS DO CULTIVO/COLHEITA:

Tipo de Cultivo

Altura do cultivo em relação ao solo (cm)

Afastamento entre as linhas do cultivo (cm)

Tipo de pulverizador/Aplicador

Vazão do pulverizador

Duração da pulverização

Tempo de permanência do trabalhador durante a aplicação

Tempo antes da reentrada após a pulverização

Tipo de aplicação do pulverizador

Tipo do bocal de pulverizador

Pressão de pulverização no bocal (bar)

Altura de funcionamento do bocal em relação ao piso (cm)

Concentração nominal do pulverizador (Calda), (ingrediente ativo, g/l)

Taxa de fluxo média do bocal (L/min)

Taxa de pulverização da solução por unidade de tempo (L/h) Estufa

Volume da solução do pulverizador por unidade de área (L/ha) Estufa

Princípio Ativo (pesticida) por unidade de área (L/ha) Estufa

Faixa de temperatura da Estufa (°C)

Existência de Controles ou monitoramento da exposição.

Existência de Ventilação Natural

Descrição de sistema de Ventilação (SVLE)

Uso de EPI:

Marcaras _____

Luvas _____

Botas _____

Vestimenta _____

Chapéu _____

Outras observações:

03 - INSTRUMENTOS DE TRABALHO

São selecionados as ferramentas e instrumentos corretos, conforme a tarefa que será executada?

As condições de ferramentas e instrumentos são adequadas, não representando perigo para o usuário?

Instrumentos e ferramentas são submetidos a verificações e controles periódicos, que são parte do plano geral de manutenção?

Ferramentas e instrumentos são guardados em locais adequados, garantindo a segurança.

04 - SEGURANÇA QUÍMICA - PRODUTOS MANUSEADOS

São manipuladas ou usadas substâncias químicas perigosas?

Foram identificados os riscos relacionados às substâncias químicas existentes?

Os níveis de concentração dessas substâncias no ambiente são periodicamente avaliados?

Há meios (procedimentos, instalações) para controle de agentes químicos na fonte, na trajetória, no ambiente e no receptor?

O ambiente de trabalho está totalmente livre de agentes químicos que possam causar dano à saúde dos trabalhadores, quer seja por inalação, contato direto ou ingestão?

Os trabalhadores estão informados dos riscos das substâncias químicas que utilizam, manipulam ou com as quais entram em contato?

Os trabalhadores recebem equipamentos e vestimentas de proteção individual onde há necessidade?

Os equipamentos e vestimentas de proteção individual são adequados?

As substâncias químicas perigosas são estocadas em locais apropriados e de forma adequada?

Os locais de estocagem são bem ventilados e dotados de sistemas de detecção e controle de incêndios?

05 - SEGURANÇA QUÍMICA – TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Há geração de resíduos sólidos ou líquidos nos processos de trabalho executados (investigar resíduos químicos, radioativos, biológicos, etc)?

Os resíduos são classificados de acordo com sua classe de perigo?

Os resíduos gerados são controlados e não afetam o meio ambiente (água, solo e atmosfera)?

Os trabalhadores usam equipamentos de proteção quando manipulam resíduos?

Os trabalhadores são informados dos riscos relacionados aos resíduos?

Há recipientes adequados para os diferentes tipos de resíduos, confeccionados conforme a legislação vigente, e seu número é suficiente para o volume gerado?

06 – OBSERVAÇÕES

Qual o local de preparo da calda (ambiente aberto, ventilado ou em ambiente fechado) descrever o local.

Qual parte do EPI é utilizada durante o preparo da calda?

Qual a concentração desta calda e qual a fórmula para estes cálculos? Quem ou como são informados sobre estes valores?

Quantos funcionários realizam o preparo da calda?

Qual a quantidade de calda preparada para as estufas?

De que maneira é realizada a limpeza dos pulverizadores e com qual frequência é realizada?

Quando há sobre da calda onde é lançada? (no solo ou na água)

Após o preparo da calda, eles lavam as mãos, ou manipulam os pulverizadores com a luva contaminada com praguicida?

Durante a lavagem do pulverizador (caso ocorra) é realizada quantas lavagens, o pulverizador é desmontado e as peças colocadas em um balde com água?

Qual o estado do EPI?

Qual o tipo de luva utilizada e qual o estado destas luvas, são descartadas, são novas?

Realiza controle de pragas? Em caso positivo, qual o tipo de praga, qual o tipo de praguicidas, e de qual maneira é realizada.

Qual o estado do equipamento (das mangueiras) utilizado para a aplicação? Há vazamentos?

Qual o tipo de praguicida que eles manipulam (sólido ou líquido)? Descrever como é realizado o preparo e perguntar se quando é um sólido ou um líquido se a forma de preparo é a mesma.

Caso acontece algum derramamento, algo assim como é o procedimento? (areia e serragem)

A água utilizada para a lavagem dos equipamentos, dos recipientes da aplicação é feito de que maneira? A água da limpeza das embalagens dos praguicidas é feito de que forma? E aonde eles lavam estas embalagens.

Como é lavado o EPI e se todos os trabalhadores que aplicam os praguicidas fazem a lavagem dos EPI, ou se guardam, ou levam para suas casas (caso levem para a casa, questionar de que forma são lavados)

Notar se após as aplicações os trabalhadores tomam banho no local ou não, se lavam as mãos ou se pelo menos se trocam além da retirada do EPI.

Observar a data de validade e o estado das máscaras.

Faz uso de algum medicamento?

Como eles agiriam caso houvesse uma intoxicação, para onde ligar, como proceder?

Se há a realização de exames médico periódicos?

Durante o descarte das embalagens vazias quantos funcionários realizam este procedimento.

ANEXO IV

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Assistência Técnica Acadêmica

PARECER CONSUBSTANCIADO

Protocolo CEP nº 492
Parecer CEP nº 17/03032009

Senhor Pesquisador
Prof.Dr.Maurício Yonamine,

I - Identificação

Projeto de Pesquisa:	AVAUÇÃO DA EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL A PRAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EM ESTUFAS DE FLORES
Pesquisador Responsável:	Mauricio Yonamine
Instituição:	FCFIUSP
Area Temática Especial:	
Patrocinadores:	

11 - Sumário Geral do Protocolo

Inicialmente será realizado um levantamento para identificar as principais regiões produtoras de flores em estufas no estado de São Paulo. Após a identificação, será realizado um contato telefônico, para então proceder a avaliação no local. Para avaliar a exposição a praguicidas utilizados nessas estufas, o projeto será dividido em 02 etapas: a) avaliação qualitativa: aplicação de questionários, da observação do trabalho e da coleta de dados; b) avaliação quantitativa: amostragem do ar interior das estufas antes, durante e após a aplicação dos praguicidas, amostragem dérmica e de urina dos trabalhadores expostos. As metodologias analíticas para coleta e quantificação dos agentes químicos em questão serão otimizadas, padronizadas e validadas.

Os objetivos do presente estudo são:

Objetivo Geral: O objetivo geral do projeto consiste em avaliar as condições de trabalho e potencial exposição a organofosforados em estufas de flores.

Objetivos Específicos:

- Avaliar qualitativamente a exposição ocupacional a organofosforados em estufas de flores;
- Otimizar e validar metodologia analítica para avaliação quantitativa dos organofosforados utilizados em estufas de flores.

Tipo de estudo:

caso-controle, onde o controle é o próprio caso antes da exposição.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Assistência Técnica Acadêmica

Descrição da Casuística:

Inicialmente será realizada uma avaliação qualitativa, através da aplicação de questionários, da observação do trabalho e da coleta de dados, tais como:

- (i) Nome, localização, área total da fazenda, número de trabalhadores por área, idade, sexo e tempo de serviço dos trabalhadores.
- (ii) Problemática, supervisão e controle das pragas e fontes de praguicidas (conformidade com as regulamentações nacionais).
- (iii) Nomes dos praguicidas e seus princípios ativos, bem como as principais rotas de aplicação, pressão aplicada, duração e frequência de contato (procedimentos técnicos adequados antes, durante e depois da aplicação).
- (iv) Boas práticas de SST – uso correto e disposição do EPI/EPR e higiene do local de trabalho.
- (v) Monitoramento ambiental, fiscalização e vigilância em saúde, absenteísmo, atividade laboratorial, procedimentos de segurança e treinamento.

Em uma segunda etapa, serão obtidos dados quantitativos da seguinte forma:

- amostragem do ar interior das estufas de flores antes, durante e após a aplicação dos praguicidas
 - o As amostras serão coletadas em pontos fixos das estufas e em pontos móveis através de um dispositivo de amostragem montado na zona de respiração do trabalhador exposto.
- amostragem dérmica do trabalhador
 - o serão colocados *patches* por todo o corpo do trabalhador embaixo da EPI permanecendo durante toda a jornada de trabalho.
- identificação dos metabólitos presentes na urina dos trabalhadores expostos
 - o Amostras biológicas (urina) serão coletadas dos trabalhadores voluntários que realizam a aplicação dos praguicidas. Os trabalhadores serão da região de Holambra, Atibaia e Arujá, identificada como grandes regiões produtoras de flores em estufa no Estado de São Paulo. A coleta será realizada no seu próprio local de trabalho e será de responsabilidade de farmacêuticos pertencentes ao grupo de pesquisa. Para essa amostragem serão selecionadas 6 estufas de flores e cerca de 6 trabalhadores/estufa, totalizando 36 voluntários. As amostras serão coletadas dos mesmos voluntários trabalhadores do item anterior.

Os critérios de inclusão dos participantes são:

Trabalhadores de ambos os sexos, acima de 21 anos de idade, que trabalham na aplicação de praguicidas organofosforados em estufas de flores durante sua jornada de trabalho.

Serão critérios de exclusão:

Não são descritos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Assistência Técnica Acadêmica

111 – SITUAÇÃO DO PROTOCOLO: APROVADO

Cabe ao pesquisador:

- Comunicar ao CEP a ocorrência de efeitos colaterais e ou de reações não esperadas;
- Comunicar ao CEP eventuais modificações no projeto aguardando a apreciação e aprovação do CEP;
- Comunicar e justificar a interrupção do projeto;
- Apresentar relatórios: parcial (após 50% da execução do projeto) e final.

São Paulo, 03 de março de 2009.

Profa. Dra. Mariza Landgraf
Vice-Coordenadora em exercício
Comitê de Ética em Pesquisa – CEP/FCF/USP

ANEXOV

Universidade de São Paulo
V.../r 8(U)

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

ATESTADO

Attestamos, para os devidos fins que, no período entre 02/03/2009 e 01/06/2010, o(a) senhor(a) **Gomes COL. ...** do **nu** USP 6608457, cursou **(*)** disciplina(s) abaixo na qualidade de aluno(a) regular do programa de pós-graduação em **Tóxicos** no curso de **Toxicologia**.
Assinatura: **Afláüws Tox&X>lôgi@s.**

Disciplina: APrática de Cromatografia Líquida e Eletroforese em Capilaridade
Sigla: FSC5817/11 **Carga Horária:** 120 **Conceito:** A **Frequência:** 100 **Créditos:** 8
Início: 16/03/2009 **Término:** 24/05/2009

Disciplina: Demonstrações de Biofarmacologia e Farmacologia Clínica no Monitoramento da Exposição a Agentes Tóxicos
Sigla: F8C5762-211 **Carga Horária:** 45 **Conceito:** 8 **Frequência:** 100 **Créditos:** 3
Início: 21/08/2009 **Término:** 2-11/09/2009

Disciplina: Tópicos Avançados de Toxicologia
Sigla: FBC5802-212 **Carga Horária:** 30 **Conceito:** C **Frequência:** 100 **Créditos:** 2
Início: 17/08/2009 **Término:** 29/11/2009

Disciplina: Metodologia do Ensino Superior
Sigla: E0A115701-613 **Carga Horária:** 120 **Conceito:** A **Frequência:** 100 **Créditos:** 8
Início: 10/03/2009 **Término:** 30/11/2009

Documento emitido às 08:11:21 horas do dia 17/06/2010 (hora local de Brasília)

Código de barras: N3FY-0015 - CUV3 - 1N4G

Código de barras válido até: 17/06/2011

Página 1 de 2

Universidade de São Paulo

Janus
Sistema administrativo da Pós-graduação

Faculdade de Ciências Farmacuticas

Aluno: Canil Gomes Colasso, número USP 6608457

Programa: Toxicologia e Análises Toxicológicas.

Disciplina: Aplicações de Cromatografia em Análises Toxicológicas

Sigla: FSC5813<113 Carga Horária: 60 Conceito: A Frequência: 80 Créditos: 4

Início: 01/03/2010 Término: 04/04/2010

Este documento eletrônico dispensa a assinatura e o carimbo. Sua autenticidade pode ser comprovada fornecendo o código U, controle na seguinte página da Universidade de São Paulo: <http://sistemas.usp.br/validacao>

Documento emitido às 01:11:21 horas do dia 17/06/2010 (hora e data de emissão)

Código de controle: MIF1-0015 - CUV3 - 1N4G

Código de controle válido até: 17/06/2011

Página 2 de 2

ANEXO VI

Universidade de São Paulo

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

TERMO DE CONSENTIMENTO PÓS-INFORMAÇÃO

I – DADOS DE IDENTIFICAÇÃO DO SUJEITO DA PESQUISA OU LEGAL RESPONSÁVEL

1. Nome :.

Documento de Identidade Nº Sexo: () M () F Data de Nascimento:

Endereço:.....Nº:.....Apto:.....

Bairro:.....Cidade:.....

CEP:.....Telefone:.....

2. Responsável Legal:.....

Natureza (grau de parentesco, tutor, curador, etc.):.....

Documento de Identidade Nº:.....Sexo: () M () F

Data de Nascimento:...../...../.....

Endereço:.....Nº:.....Apto:.....

Bairro:.....Cidade:.....CEP:.....

Tel:.....

II – DADOS SOBRE A PESQUISA

1.Título do Protocolo de Pesquisa: *“Avaliação da exposição ocupacional a praguicidas organofosforados em estufas de flores”*

2.Pesquisador: Prof. Dr. Mauricio Yonamine.

Cargo/Função: Professor Doutor

Departamento FCF/USP: Análises Clínicas e Toxicológicas.

3. Avaliação do risco da pesquisa:

Sem Risco () Risco Mínimo (x) Risco Médio () *Risco Maior ()*

*A coleta de amostras dérmicas e urina não implica em risco ao sujeito da pesquisa. A coleta desses materiais será de responsabilidade dos pesquisadores do grupo de pesquisa.

4. Duração da Pesquisa: dois anos

III - REGISTRO DAS EXPLICAÇÕES DO PESQUISADOR AO VOLUNTÁRIO OU SEU REPRESENTANTE LEGAL SOBRE A PESQUISA CONSIGNANDO:

1. Justificativa e objetivos da pesquisa: Os senhores estão sendo convidados a participarem do projeto de pesquisa sobre os defensivos agrícolas, uma vez que estes defensivos agrícolas são de grande importância no cultivo e produção de plantas também podem causar uma série de efeitos adversos se não utilizados de maneira apropriada. **2. Procedimentos que serão utilizados e propósitos, incluindo a identificação dos procedimentos que são experimentais:** O objetivo da pesquisa é avaliar a forma de utilização desses produtos, de tal forma a não afetar a sua saúde. Para esta avaliação pequenos adesivos chamados “*patches*” serão fixados na sua pele (braços, pernas e costas) no início de uma jornada de trabalho e retirados no fim do expediente. Será realizado apenas um procedimento desse tipo por trabalhador. **3. Desconfortos e riscos esperados:** A coleta das amostras não causa desconfortos nem riscos a vocês voluntários. A coleta será de responsabilidade de um participante do grupo de pesquisa. **4. Benefícios que poderão ser obtidos:** A partir dessa avaliação, pode-se chegar a conclusões que possibilitarão o processo de conscientização de todos os trabalhadores na prevenção de intoxicações. Existe a liberdade de negar-se a participar do estudo sem sofrer qualquer dano ou prejuízo. **5. Procedimentos alternativos que possam ser vantajosos para o indivíduo:** Mesmo os trabalhadores que se recusarem a fazer parte da pesquisa ou que não forem selecionados para o estudo poderão acompanhar as palestras de conscientização que serão ministradas durante e após a conclusão do referido estudo. Trabalhadores menores de 21 anos ou que não trabalhem diretamente na aplicação do defensivo agrícola não participarão da pesquisa.

IV – ESCLARECIMENTOS DADO PELO PESQUISADOR SOBRE GARANTIAS DO SUJEITO DA PESQUISA

1. Acesso, a qualquer tempo, às informações sobre procedimentos, riscos e benefícios relacionados à pesquisa, inclusive para dirimir eventuais dúvidas.
2. Liberdade de retirar seu consentimento a qualquer momento e de deixar de participar do estudo, sem que isto traga prejuízo à continuidade da assistência.
3. Salvaguarda da confidencialidade, sigilo e privacidade.
4. Total direito à obtenção dos resultados dos exames obtidos nas avaliações.

V – INFORMAÇÕES DE NOMES, ENDEREÇOS E TELEFONES DOS RESPONSÁVEIS PELO ACOMPANHAMENTO DA PESQUISA:

Pesquisador responsável: Dr. Mauricio Yonamine

Endereço: Universidade de São Paulo

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Av. Prof. Lineu Prestes, 580 Bloco 13B- São Paulo - SP

CEP: 05508-900

Fone: 3091-2194 / 3031-9055

Colaborador: Dr. Walter dos Reis Pedreira Filho e Dra Marcela Gerardo Ribeiro

Endereço: FUNDACENTRO

Rua Capote Valente, 710, Pinheiros-SP

CEP: 05409-002

Fone: 3066-6071

VI – OBSERVAÇÕES COMPLEMENTARES:

.....
.....
.....
.....

VII – CONSENTIMENTO PÓS-ESCLARECIDO

Declaro que, após convenientemente esclarecido pelo pesquisador e ter entendido o que me foi explicado, consinto em participar do presente Protocolo de Pesquisa.

São Paulo, _____ de _____ de _____.

Assinatura do sujeito de pesquisa
ou responsável legal

Assinatura do pesquisador
(carimbo ou nome legível)