

QUAL É A CONCENTRAÇÃO QUÍMICA SEGURA?

John Nordin, Ph.D.

Publicação da Arista Tek

Tradução Eng. Alexander Gromow



O problema:

Um derramamento químico ocorreu ou há o risco que possa ocorrer e uma evacuação pública é necessária. A evacuação é necessária porque o produto químico é tóxico e já está sendo ou pode vir a ser propagado pelo ar. Mesmo se o produto químico é um líquido e derrama na terra, o líquido provavelmente evaporará dispersando o produto químico no ar. Explosões podem ocorrer liberando grandes quantidades de produto químico de uma vez. Qualquer um que esteja a favor do vento em relação a esta liberação pode inalar o produto químico. Uma decisão deve ser feita quanto à distância, ou seja, raio de evacuação, ou se em algumas situações pessoas podem permanecer dentro dos edifícios com as janelas fechadas até que o perigo passar. Há certos limites práticos de quantas pessoas podem ser evacuadas e a dis-

tância da evacuação. Obviamente algumas pessoas serão ou podem potencialmente ser expostas ao produto químico que está no ar. Que concentração deste produto químico poderia ser considerada segura?

Esta não é uma pergunta fácil a responder. Alguns produtos químicos são perigosos porque quando inalados interferem com o metabolismo das pessoas. Alguns irritam os olhos e as vias aéreas dificultando a respiração. Alguns, tais como o tetracloreto de benzeno e o tetracloreto de carbono, ou são sabidamente cancerígenos ou são suspeitos de o ser. Alguns gases, tais como o metano, não são tóxicos em si, mas são perigosos se as suas concentrações no ar forem altas o bastante para que uma explosão ou um fogo possam ocorrer, ou se o gás deslocar o oxigênio. Também, os indivíduos são diferentes entre si. Um adulto saudável poderia ser exposto a um produto químico com segurança por um período de tempo especificado sem nenhum efeito sério a curto ou a longo prazo (à exceção, talvez, de um odor desagradável ou de uma irritação menor). Mas, a mesma situação poderia ter sérios efeitos a longo prazo para indivíduos sensíveis, incluindo crianças e pessoas idosas, cuja respiração esteja debilitada ou sob efeito de medicamentos. Podem o-

*Esta não é uma pergunta fácil de responder!
Veja como este tipo de assunto é tratado nos Estados Unidos, com estruturas e métodos bastante avançados.*

correr efeitos de sinergia devido à exposição de longo prazo a outros produtos químicos como os adquiridos por fumantes que respiram a fumaça de tabaco.

A inalação não é a única rota de exposição. O produto químico pode ser absorvido através da pele, ser ingerido ou atingir o abastecimento de água. Isto é particularmente verdadeiro se o produto químico for um particulado ou um aerossol e se fixar na terra ou for misturado com a chuva. A roupa pode tornar-se contaminada. Alguns produtos químicos são convertidos com o tempo em materiais inofensivos ou tornam-se demasiadamente diluídos para se tornarem preocupantes, mas outros, tais como o chumbo e o mercúrio, são persistentes e podem se acumular no corpo.

Dose:

A quantidade total de produto químico ingerido pela pessoa é a **dose**. Por exemplo, se uma pessoa beber 2 litros de água durante um dia e essa água estiver contaminada com 0,001 miligramas de mercúrio por o litro (uma parte por bilhão), a ingestão de mercúrio dela para esse dia é 0,002 miligramas. Com o tempo, parte desse mercúrio será eliminada do corpo, mas algum mercúrio permanecerá no corpo e se acumulará. O mercúrio, em especial o metilmercúrio, tem uma afinidade para com o tecido do cérebro e isto pode resultar em tremores musculares e em mudanças de personalidade. Podem ocorrer danos aos rins. Em um outro exemplo, uma pessoa inala ar que contém uma

média de 300 partes por milhão (ppm) de sulfureto de hidrogênio por 10 minutos. Supondo uma taxa de respiração média de um adulto de 20 litros/minuto a dose total de sulfureto inalada é de $20 \times 10 \times 300 \times 10^{-6} = 0,06$ litros. O sulfureto de hidrogênio é daqueles produtos químicos em que uma concentração muito baixa inalada por um tempo longo (por exemplo: 1 ppm por 25 horas) deve ser relativamente inofensiva, mas é um risco de vida se inalado na concentração de 300 ppm por 10 minutos, mesmo que a dose total seja a mesma. A exposição a concentrações muito elevadas pode resultar na paralisia do centro respiratório do cérebro, em apnéia (quando a respiração cessa), em colapso repentino, e na morte.

Guia da Resposta na Emergência 2000 - um guia para primeiros atendentes durante a fase inicial de um incidente com materiais perigosos:

A **PEAC Tool**¹⁾ (Ferramenta PEAC) inclui os requisitos de isolamento inicial e as distâncias de ação protetora tabeladas no Guia da Resposta na Emergência do Departamento de Transporte dos Estados Unidos. As distâncias deste guia (publicado no ano 2000) são baseadas na dispersão de gás simulada para os produtos químicos tóxicos por inalação. As distâncias listadas são ligadas a um nível de cautela para um dado produto químico em questão, expresso em unidades de concentração (por exemplo: parte por milhão ou miligramas por metro cúbico) na atmosfera.

A inalação não é a única rota de exposição. O produto químico pode ser absorvido através da pele, ser ingerido ou atingir o abastecimento de água.

Uma documentação para simular os níveis de cautela é apresentada na seguinte publicação:

Brown, D.F., A.J. Policastro, W.E. Dunn, R.A. Carhart, M.A. Lazaro, W.A. Freeman, and M. Krumpolc. Outubro 2000 (disponível a partir de 2001). Development of the Table of Initial Isolation and Protective Action Distances for the 2000 Emergency Response Guidebook. (Desenvolvimento da Tabela do Isolamento Inicial e Distâncias de Ações Protetivas para o Guia de Resposta na Emergência 2000) ANL/DIS-00-1. Divisão de Ciências de Decisão e Informação, Argon National Laboratory, Argonne, Illinois EUA.

Ao desenvolver os números, foi simulado um conjunto entre 40.000 e 100.000 acidentes de transporte hipotéticos para cada produto químico. Os resultados para cada produto químico foram arranjados em quatro categorias:

- Derramamentos pequenos (5 a 55 galões), durante o dia,
- Derramamentos pequenos (5 a 55 galões), durante a noite,
- Derramamentos grandes (acima de 55 galões), durante o dia,
- Derramamentos grandes (acima de 55 galões), durante a noite.

Foi selecionado um valor de "distância segura em 90-percentual" para cada grupo, significando que para 90% dos acidentes simulados, a distância da ação protetora era igual a ou menor do que a distância predita. Determina-

dos produtos químicos têm diversas categorias sob os títulos gerais "quando derramados na terra" ou "quando derramados na água". Os agentes de guerra química, e determinados produtos químicos industriais perigosos, têm títulos "quando usados como uma arma" ou "como um derramamento". Para a categoria "quando derramado na água", a simulação e o nível de cautela são baseados nos produtos resultantes da reação com água e não no produto químico em si. Por exemplo, o trifluoreto de bromo reage violentamente com água produzindo o fluoreto de hidrogênio e talvez bromo. A categoria "quando usado como uma arma" supõe que todo o produto químico é liberado de uma vez como em uma explosão terrorista. O usuário da ferramenta PEAC pode simular isto selecionando o **BLEVE**⁻²⁾ (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion – Explosão da Expansão do Vapor de Líquido Combustível Fervendo) ou a alternativa de liberação repentina de pressão. O Nível de Cautela do Guia de Resposta na Emergência 2000 é baseado nos números da **AIHA** (American Industrial Hygiene Association – Associação Americana de Higiene Industrial). A cada ano a Associação Americana de Higiene Industrial de Akron, Ohio, publica novas Diretrizes do Planejamento da Resposta na Emergência (**ERPG** - Emergency Response Planning Guidelines) para aproximadamente 7 a 10 produtos químicos nos níveis 1, 2, e 3 (chamados ERPG-1, ERPG-2, e ERPG-3). Já foram publicados até hoje níveis para aproximadamente 100 produtos químicos. A "zona inicial de isolamento" é

Os agentes de guerra química, e determinados produtos químicos industriais perigosos, têm títulos "quando usados como uma arma" ou "como um derramamento".

Para a categoria "quando derramado na água", a simulação e o nível de cautela são baseados nos produtos resultantes da reação com água e não no produto químico em si.

baseada no nível ERPG-3 juntamente com o tempo de exposição de 5 minutos (apesar de que a concentração ERPG-3 como desenvolvida pela AIHA é baseada em uma exposição de uma hora). A distância da ação protetora é baseada no nível ERPG-2. O Guia de Resposta na Emergência 2000 lista muitos produtos químicos a mais do que os aproximadamente 100 para os quais foram estabelecidos os níveis ERPG-2 e ERPG-3. Por este motivo, o Guia de Resposta na Emergência 2000 usou números substitutos para representar os respectivos ERPG-2 e ERPG-3. Os números usados são listados nas referências citadas acima e também são citados na ferramenta PEAC.

Para muitos produtos químicos o guia usou um valor substituto de 0,01 LC₅₀ para ERPG-2 e de 0,1 LC₅₀ para ERPG-3. Aqui LC₅₀ é a concentração letal (LC - Lethal Concentration) de uma hora para 50% da população exposta de um animal em teste de laboratório (dados para os ratos usados preferencialmente em relação a outros animais).

ERPG-2 e ERPG-3 da AIHA - Associação Americana de Higiene Industrial:

Os três níveis de cautela foram incorporados na ferramenta PEAC. Todos os níveis supõem uma exposição de uma hora ao produto químico. Produtos químicos novos são adicionados à lista anualmente, e ocasionalmente uma lista existente é atualizada. Os três níveis são definidos como segue:

ERPG-1: É a concentração transportada por via aérea máxima abaixo da qual a maioria de indivíduos poderia ser exposta por até uma hora sem experimentar qualquer coisa à exceção de suaves efeitos de saúde adversos, passageiros, ou perceber um odor desagradável claramente definido.

ERPG-2: É a concentração transportada por via aérea máxima abaixo da qual a maioria dos indivíduos poderia ser exposta por até uma hora sem experimentar ou desenvolver efeitos de saúde irreversíveis ou outros efeitos sérios à saúde, ou sintomas que poderiam danificar sua habilidade de tomar uma atitude defensiva.

ERPG-3: É a concentração transportada por via aérea máxima abaixo da qual a maioria dos indivíduos poderia ser exposta por até uma hora sem experimentar ou desenvolver efeitos de saúde que ponham a vida em risco.

Limites Temporários de Exposição à Emergência do DOE⁻³⁾:

A Subcomissão de Avaliação de Conseqüências e de Ações Protetoras (SCAPA - Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions) do Departamento de Energia dos ESTADOS UNIDOS desenvolveu os limites provisórios de exposição da emergência (TEEL-1, TEEL-2, e TEEL-3 onde TEEL⁴⁾ é Temporary Emergency Exposure Limit) para aproximadamente 2000 produtos químicos como aproximações aos valores ERPG-1, ERPG-2, e ERPG-3. Estes valores são usados como orientação provisória pelo DOE e

Para muitos produtos químicos o guia usou um valor substituto de 0,01 LC₅₀ para ERPG-2 e de 0,1 LC₅₀ para ERPG-3. Aqui LC₅₀ é a concentração letal (LC - Lethal Concentration) de uma hora para 50% da população exposta de um animal em teste de laboratório...

por seus contratantes até que os valores de ERPG revisados em profundidade pela AIHA estejam publicados. A maioria dos números da DOE está na ferramenta PEAC. A lista é atualizada ao menos anualmente.

Exposição de trabalhadores a produtos químicos:

Os Regulamentos Ocupacionais e de Segurança e Saúde dos Estados Unidos (**OSHA** - Occupational Safety and Health regulations), em sua parte 1910.1000 de 29 CFR (onde **CFR** - Code of Federal Regulations quer dizer: Código de Regulamentos Federais), especificam as concentrações médias ponderadas no tempo (OSHA-TWA, sendo **TWA** - Time-Weighted Average) no local de trabalho para uma exposição de oito horas por dia, 40 horas por semana. O OSHA pode listar limites de oito horas por dia nos regulamentos como o nível de exposição permissível (**PEL** - Permissible Exposure Level), que é a quantidade máxima de produto químico a que uma pessoa pode ser exposta, e que é geralmente o mesmo que o TWA. Os valores PEL podem ser provisórios até que um número TWA final seja publicado. Os números PEL são geralmente listados em folhas de dados de segurança de materiais. Para alguns produtos químicos o OSHA especifica adicionalmente valores do teto para um período de tempo especificado (geralmente 15 minutos) e isto quer dizer que o trabalhador não deve ser exposto a concentrações acima deste valor de teto mesmo que a exposição esteja em conformidade

com o determinado pelo TWA. O OSHA também especificou limites de exposição de tempo reduzido (**STEL** - Short Term Exposure Limits) para produtos químicos, que é a quantidade máxima de substância a que um trabalhador pode ser exposto em 15 minutos, quatro vezes num dia, com um intervalo mínimo de uma hora entre exposições. Geralmente (mas nem sempre) o teto limite de 15 minutos e os STEL são os mesmos números.

O Instituto Nacional para a Segurança e Saúde Ocupacionais (**NIOSH** - National Institute for Occupational Safety and Health) especifica também as concentrações médias ponderadas no tempo para um dia de oito horas, 40 horas de exposição por semana, que às vezes são diferentes daquelas dos regulamentos do OSHA. Adicionalmente o NIOSH especifica também concentrações imediatamente perigosas à vida e à saúde (**IDLH** - Immediately Dangerous to Life and Health) que representam a concentração máxima da qual um trabalhador poderia escapar em 30 minutos sem experimentar efeitos que impeçam a fuga (por exemplo: irritação severa ou nos olhos ou respiratória) ou efeitos de saúde irreversíveis. As concentrações IDHL não consideram efeitos adversos de longo prazo tais como o câncer. A definição de IDHL foi baseada originalmente na estipulação da Administração da Segurança e Saúde de Minas dos Estados



Unidos [parte de 30 CFR 11.3 (t)] que visa assegurar a capacidade de um trabalhador de escapar em 30 minutos no caso de um equipamento protetor de respiração falhar. O NIOSH reviu e revisou os valores de IDHL, adicionando a ele um critério segundo o qual o valor de IDHL não deve exceder 10% do limite explosivo mais baixo (**LEL** - Lower Explosive Limit) no ar mesmo que os dados toxicológicos relevantes indicassem a existência de efeitos à saúde irreversíveis ou impedimento da capacidade de escape em concentrações mais elevadas.

A Conferência Americana Governamental dos Higienistas Industriais (**ACGIH** - American Conference of Governmental Industrial Hygienists) também estabeleceu diretrizes consultivas para a exposição que representam a quantidade de substância a qual a maioria das pessoas pode ser exposta no dia a dia sem efeitos prejudiciais, que são listados como os valores de limite do ponto inicial (**TLV** - Threshold Limit Values). Estes podem ser listados como: médias ponderadas no tempo, limites curtos de exposição, ou valores de teto.

O ponto tóxico final usado nos Planos de Gerência de Risco da EPA dos Estados Unidos (**EPA** - Environmental Protection Agency - Agência de Proteção Ambiental) sob a parte 68 de 40 CFR é baseado nos valores ERPG-2 ou é 0,1 vezes o valor de IDHL ou (para alguns produtos químicos) é estimado em algumas frações dos valores LC₅₀ para algum animal.

Qual concentração é segura?

A ferramenta PEAC não responde a esta pergunta, mas, ao invés disto, lista concentrações como as desenvolvidas por várias organizações. Estas concentrações são candidatos para vários níveis de preocupação e incluem:

- Guia de Resposta de Emergência 2000
- ERPG-1 (ou TEEL-1)
- ERPG-2 (ou TEEL-2)
- ERPG-3 (ou TEEL-3)
- IDHL
- STEL
- TWA (8 horas de exposição, ou outras exposições), com *flag* se for um limite de teto.

Há um outro *flag* se o guia do bolso NIOSH de perigos químicos indicar um elemento que provoque câncer ocupacional potencial.

No caso do TWA, o mais conservador (a concentração mais baixa) dos números gerados pelo OSHA, NIOSH, ou ACGIH como publicado no guia de bolso aos perigos químicos do NIOSH é indicado na ferramenta de PEAC.

Algumas comparações dos valores tóxicos de inalação finais que podem ser usados como níveis de preocupação são listadas na tabela do Anexo 1 na página 8 .

A ferramenta PEAC não responde à pergunta “Qual concentração é segura?” Mas, ao invés disto, lista concentrações como as desenvolvidas por várias organizações. Estas concentrações são candidatos para vários níveis de preocupação...

Notas de Esclarecimento:

⁻¹⁾A ferramenta **PEAC Tool®** foi projetada como um computador de bolso ou um handheld que contém a informação sobre produtos químicos perigosos ou potencialmente perigosos, incluindo a informação da resposta na emergência na ocorrência de um derramamento. [Disponível na Aristatek, Inc., 365 N. 9th Street, Laramie, WY 82072 USA - www.aristatek.com] **-NT**

⁻²⁾ **BLEVE** (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion) é o fenômeno conhecido como uma explosão da expansão do vapor de líquido combustível fervendo que é o resultado de um líquido dentro de um recipiente que alcança uma temperatura bem acima de seu ponto de ebulição na pressão atmosférica, fazendo com que o tanque rompa em duas ou mais partes. Um BLEVE pode ocorrer quando fogo atinge a parede de um tanque de baixa pressão num ponto ou em vários pontos acima do nível líquido inflamável contido no tanque. Este choque faz com que o metal se enfraqueça e falhe devido à pressão interna. Os BLEVES podem resultar também de danos mecânicos a um tanque. Estes danos podem ser os resultados de um descarrilamento de trem, de um acidente de tráfego, ou de outro choque físico qualquer. Problemas de corrosão do tanque também podem causar este tipo de problema. Quando um BLEVE ocorre, os restos podem ser arremessados a centenas de metros de distância, com uma força tremenda, e o combustível escapando pode se inflamar e causar uma bola de fogo em expansão. **-NT**

⁻³⁾ **DOE** - Office of Environment, Safety and Health

A missão do DOE - Escritório do Meio Ambiente, Segurança e Saúde do Departamento de Energia dos Estados Unidos é fornecer a liderança corporativa, os objetivos de desempenho, a assistência, as políticas, os programas, e o feed-back para permitir ao Departamento de Energia primar no desempenho da missão ao conseguir a excelência na segurança e no controle ambiental. **-NT**

⁻⁴⁾ **TEEL** (Temporary Emergency Exposure Limit) – Os valores atuais de TEEL podem ser obtidos no Site http://www.eh.doe.gov/chem_safety/teel.html . Esta informação é de setembro de 2006, quando este link foi verificado e estava em pleno funcionamento.

Nota de Agradecimento:

O Conselho Editorial do Site Risco agradece a S. Bruce King da Arista Tek (www.aristatek.com) pela permissão do uso deste artigo em nossa Newsletter.

Anexo 1: Tabela - Exemplo de Limites da Concentração de Inalação de Tóxicos
Concentrações em ppm a menos que especificado de outra maneira

Componente Químico	ERPG-1	ERPG-2	ERPG-3	OSHA TWA	NIOSH TWA	IDLH
acetaldeído	10	200	1000	200	Ca	2000
acroleína	0.1	0.5	3	0.1	0.1	2
amônia	25	150	750	ST 50	25	300
benzeno	25	150	1000	0.1	0.1 Ca	500
bromo	0.2	1	5	0.1	0.1	3
1,3-butadieno	10	200	5000	1000	Ca	2000
bissulfeto de carbono	1	50	500	20	1	500
monóxido de carbono	200	350	500	50	35	1200
tetracloroeto de carbono	20	100	750	ST 10	2 Ca	200
cloro	1	3	20	1	0.5	10
cloro tri-fluoroetileno	20	100	300	sem dados	sem dados	
dimetil diclorosilano	0.8	5	25	5 (HCl)	5 (HCl)	
dimetilamina	1	100	500	10	10	500
óxido do etileno	na	50	500	1	Ca	800
formaldeído	1	10	25	0.75	Ca	30
ácido clorídrico	3	20	100	5	5	50
cianeto de hidrogênio	na	10	25	10	ST 4.7	50
ácido fluorídrico	2	30	50	3	3	30
sulfureto de hidrogênio	0.1	30	100	20	10	100
isobutil nitrila	10	50	200	n.l.	8	30
metanol	200	1000	5000	200	200	6000
isocianato de metila	0.025	0.5	5	0.02	0.02	3
cloreto de metileno	200	750	4000	500	Ca	
triclorosilane de metila	0.5	3	15	veja HCl	veja HCl	
mono metilamina	10	100	500	10	10	100
fenol	10	50	200	5	5	250
fosgênio	na	0.2	1	0.1	0.1	2
fosfina	na	0.5	5	0.3	0.3	50
óxido de propileno	50	250	750	100	Ca	400
estireno	50	250	1000	100	50	700
dióxido de enxofre	0.3	3	15	5	2	100
ácido sulfúrico	2 mg/m ³	10 mg/m ³	30 mg/m ³	1 mg/m ³	1 mg/m ³	
tolueno	50	300	1000	200	100	500
trimetilamina	0.1	100	500	n.l. (5)	10	
acetato de vinila	5	75	500	n.l. (10)	4	

Notas: na = não apropriado

n.l. = não listado (o número em parênteses é PEL)

ST = valor de curto prazo ou valor teto durante um dia normal de trabalho

Ca = causador de câncer ocupacional potencial conforme o NIOSH (se nenhum valor é listado o NIOSH recomenda que a exposição ocupacional ocorra na menor concentração possível)

HCl significa que para os produtos químicos listados a reação com a umidade do ar resulta em HCl (ácido clorídrico) e os números listados se referem ao HCl

Matéria Técnica do Site Segurança em RISCO