

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**EFICIÊNCIA DE EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL COM
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO, CONTRA CALDAS AQUOSA E OLEOSA DE
MALATHION USADAS EM NEBULIZAÇÃO**

Angela Aparecida Machado

Bióloga

2017

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**EFICIÊNCIA DE EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL COM
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO, CONTRA CALDAS AQUOSA E OLEOSA DE
MALATHION USADAS EM NEBULIZAÇÃO**

Angela Aparecida Machado

Orientador: Prof. Dr. Joaquim G. Machado Neto

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Campus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutora em Agronomia (Entomologia Agrícola)

2017

M149e Machado, Angela Aparecida
Eficiência de equipamentos de proteção individual com certificado de aprovação, contra caldas aquosa e oleosa de malathion usadas em nebulização / Angela Aparecida Machado. -- Jaboticabal, 2017
xi, 83 p. : il.; 29 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2017
Orientador: Joaquim Gonçalves Machado Neto
Banca examinadora: Edivaldo Domingues Velini, Melina Espanhol Soares, Sérgio Antonio de Bortoli, Arlindo Leal Boiça Junior
Bibliografia

1. Vestimenta de proteção individual. 2. Malathion. 3. Eficácia. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 632.934:614.89

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação –
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.

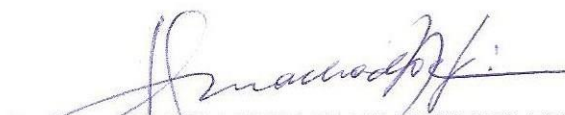
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: EFICIÊNCIA DE EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL COM
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO, CONTRA CALDAS AQUOSA E
OLEOSA DE MALATHION USADAS EM NEBULIZAÇÃO

AUTORA: ANGELA APARECIDA MACHADO

ORIENTADOR: JOAQUIM GONÇALVES MACHADO NETO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em AGRONOMIA
(ENTOMOLOGIA AGRÍCOLA), pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. JOAQUIM GONÇALVES MACHADO NETO
Departamento de Fitossanidade / FCAV / UNESP - Jaboticabal




Prof. Dr. EDIVALDO DOMINGUES VELINI
Departamento de Produção e Melhoramento Vegetal / FCA / UNESP de Botucatu/SP



Profa. Dra. MELINA ESPANHOL SOARES
UNIFEI / Itajubá/MG



Prof. Dr. SERGIO ANTONIO DE BORTOLI
Departamento de Fitossanidade / FCAV / UNESP - Jaboticabal



Prof. Dr. ARLINDO LEAL BOIÇA JUNIOR
Departamento de Fitossanidade / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 19 de abril de 2017.

DADOS CURRICULARES DA AUTORA

Angela Aparecida Machado – Nascida em 07 de Julho de 1988, na cidade de Jaboticabal, SP, filha de Maria José Silva Santos Machado e José Jorge Machado. Em 2007, ingressou no curso de Biologia da Faculdade de Educação São Luís de Jaboticabal, e recebeu o título de Bióloga em Março de 2010. Trabalhou durante toda a graduação com Ecotoxicologia, acumulando mais de 9.400 horas em estágios na área. Atuou como estagiária no Departamento de Fitossanidade, sob a orientação do Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto, no laboratório de Ecotoxicologia dos Agrotóxicos e Saúde Ocupacional. Foi bolsista de iniciação científica do CNPq durante dois anos, na FCAV Unesp de Jaboticabal, sob orientação do Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto, onde realizou seu trabalho de Graduação intitulado “Aspectos ecotoxicológicos da oxitetraciclina para *Oreochromus niloticus*, *Daphnia magna* e *Lemna minor*”. Em 2010 ingressou no curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Entomologia Agrícola, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal – UNESP sob a orientação do Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto. A dissertação foi realizada com o trabalho intitulado “Eficácia e período residual do diflubenzuron para o controle de larvas de *Aedes aegypti* resistentes ao temefós”. Em 2013 ingressou no curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Entomologia Agrícola, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal – UNESP sob a orientação do Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto. Durante este período desenvolveu estudos sobre a eficiência de Equipamentos de Proteção Individual (EPI), utilizados na saúde pública por trabalhadores no controle do mosquito da dengue *Aedes aegypti*, e também em condições de laboratório a fim de comparar e avaliar se as condições diferentes de usos e lavagens interferem na eficiência do EPI.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota”.

Theodore Roosevelt

Ao meu pai José Machado, à minha mãe Maria José Machado pela excelente educação que me proporcionaram. Pelo incondicional amor, paciência no decorrer do desenvolvimento do meu trabalho e pelo apoio sempre presente em minhas decisões.

À minha irmã Ariane Aparecida Machado pela paciência nas minhas horas de estresse e pelo apoio nas minhas decisões.

Pelos conselhos, por serem meu alicerce. Sem o vosso amor eu não teria chegado tão longe. Nada que eu faça ou diga irá retribuir tudo o que fizeram por mim.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar meus caminhos, guiar meus pensamentos e por me dar saúde para a realização deste trabalho, pois sem Ele nada seria realidade.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal, pela oportunidade de realização do curso de Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto, pela amizade e responsabilidade, pela confiança depositada em mim e, principalmente, pela orientação e ensinamentos, que foram fundamentais e muito enriquecedores.

Aos meus amigos, e companheiros de trabalho do Laboratório de Ecotoxicologia dos Agrotóxicos e Saúde Ocupacional, do Departamento de Fitossanidade da FCAV, Nicoli Melo, Nayara Ignácio, Maria Amália da Silva. Meu agradecimento especial às minhas grandes amigas Ana Carla Coleone de Carvalho, Juliana Heloísa Pinê Américo-Pinheiro e Marcia Regina Ferreira Macri, pelo companheirismo, ajuda e amizade.

Aos meus amigos da Divisão de Vigilância Ambiental Epidemiológica, da Secretaria de Saúde, da Prefeitura de Araraquara - SP, Geraldo, Paulo, muito obrigada, pela ajuda no desenvolvimento do experimento em campo, e principalmente à equipe de nebulização “Andréia, Douglas, Erik, Helena, Hugo, José Luís, Karina, Maria, Paulo, Rejane, Rita, Rogério, Rosangela e Zilda” que além de me auxiliarem em todas as atividades se tornaram meus amigos.

Aos meus pais José Jorge Machado e Maria José S. S. Machado, e a minha irmã Ariane Aparecida Machado, pela paciência nas horas de estresse e pelo apoio nas horas difíceis.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram comigo durante esta caminhada.

SUMÁRIO

	Página
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Aspectos legais do uso de equipamento de proteção individual EPI contra os agrotóxicos.....	4
2.2. Ensaio para a avaliação da proteção dos materiais e das costuras de EPIs contra agrotóxicos.....	7
2.2.1. Solução teste para avaliar a penetração nos materiais e costuras dos EPIs contra a solução oleosa de malathion.....	7
2.2.2. Adequação da solução teste para avaliar a penetração no material e na costura para determinar o número de lavagens dos EPIs contra a solução oleosa de malathion.....	10
2.3. Perda de proteção dos EPIs classificados no nível 2 de desempenho ao longo de ciclos de usos e lavagens.....	12
2.4. Método quantitativo de avaliação da eficiência de conjuntos de proteção individual a agrotóxicos líquidos.....	15
2.4.1. Proposta para determinação da vida útil dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes com base na eficácia de controle da exposição dérmica.....	17
2.5. Inseticidas organofosforados	18
2.6. Métodos de aplicação do malathion.....	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. Local de realização das atividades do estudo.....	20
3.2. Características físicas dos materiais.....	21
3.2.1. Espessura.....	21
3.2.2. Gramatura.....	22

3.2.3. Número de fios por centímetro linear de tecido.....	23
3.3. Procedimentos de lavagem dos EPIs.....	23
3.4. Avaliações da proteção dos EPIs após os ciclos de lavagens.....	26
3.4.1. Repelência, retenção e penetração.....	26
3.4.1.1. Critérios de aprovação dos materiais e costuras dos EPIs hidro-repelentes.....	28
3.4.2. Avaliação da permeação no material impermeável dos EPIs.....	29
3.4.2.1. Critérios de aprovação do material impermeável.....	32
3.5. Condições Cromatográficas.....	34
3.5.1. Análise do Glifosato.....	34
3.6. Avaliação quantitativa da exposição dérmica.....	36
3.6.1. Câmara de pulverização.....	36
3.6.2. Avaliação da eficácia dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica.....	38
3.7. Cátion cobre utilizado como marcador de massa da exposição dérmica.....	39
3.8. Avaliação das exposições sobre o sob os EPIs vestidos nos manequins.....	40
3.9. Extração do cátion cobre marcador da exposição à solução teste.....	41
3.10. Cálculo da eficácia dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica.....	42
3.10.1. Proposta para classificação dos conjuntos de EPIs base na eficácia e na porcentagem de penetração para determinação da vida útil.....	43
3.11. Análise Estatística dos dados.....	45
4. RESULTADOS.....	46
4.1. Estudos com os materiais e costuras dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes.....	46
4.1.1. Classificação do conjunto de EPIs pelos critérios das normas ISO 27065:2011.....	46

4.2. Estudo da retenção e da repelência com os materiais e costuras dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes.....	48
4.3. Resistência à permeação e classificação pelos critérios das normas ISO 27065: 2011 e ISO 16602:2007.....	52
4.4. Eficiência e vida útil das vestimentas de proteção individual hidro-repelentes.....	53
4.4.1. Eficiência da vestimenta de proteção nas partes do corpo.....	55
5. DISCUSSÃO.....	57
6. CONCLUSÕES.....	63
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
8. REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICES.....	74

Lista de Figuras

	Página
Figura 1. Nebulizador acoplado à veículo (BRASIL, 2009).	19
Figura 2. Medidor de espessura da marca Mainard, modelo M-73210.	21
Figura 3. Balança de medição de gramatura de tecidos da marca Mainard.....	22
Figura 4. Máquina de lavar roupa padronizada na norma ISO 6330 (ISO, 2000), da marca Electrolux, modelo FOM 71 CLS (A); Lavadora automática, da marca Colormaq, modelo Turbo-10 kg, utilizada para lavagem das vestimentas na Prefeitura de Araraquara (B).	24
Figura 5. Etapas do procedimento do teste gravimétrico para avaliação da repelência, retenção e penetração da formulação teste nas amostras de material hidro-repelente e costuras das peças dos conjuntos de EPIs, de acordo com a norma ISO 22608 (ISO, 2004).	28
Figura 6. Célula de permeação adaptada a partir da célula descrita na norma ISO 6529:2001 (ISO, 2001) e utilizada no laboratório para avaliação da permeação da substancia de referência no material impermeável de reforço na proteção das pernas.	30
Figura 7. Retirada de amostras do meio de coleta e da solução teste das células de permeação dentro da câmara incubadora de agitação.	31
Figura 8. Câmara de teste de avaliação da eficiência dos conjuntos de proteção adaptada para avaliação quantitativa de exposição dérmica.....	37

- Figura 9.** Manequins com as vestimentas de amostragem (A) e com conjunto Costal Sarja Ultra (B) sobre as vestimentas de amostragem para a avaliação da eficácia do conjunto de EPI hidro-repelente.38
- Figura 10.** Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo GBC 932 AA.42

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 1. Valores médios de espessura, gramatura e número de fios dos materiais das peças que compõe o conjunto de EPI e o macacão branco usado como dosímetro para a quantificação da exposição dérmica.....	23
Tabela 2. Classes para classificação dos materiais impermeáveis dos EPI de desempenho de nível 3 pela resistência a permeação em função do tempo de permeação cumulativa de 150 µg/cm ² , de acordo com a norma ISO 16602:2007 (ISO, 2007).....	33
Tabela 3. Condições e composição da eluição em gradiente da fase móvel utilizada para a determinação de glifosato por HPLC-FLD-UV/VIS.....	35
Tabela 4. Porcentagem de penetração das três soluções testadas do material e das costuras do conjunto de EPIs.....	47
Tabela 5. Porcentagem de retenção do material e das costuras do conjunto de EPIs com as três soluções testadas.....	50
Tabela 6. Porcentagem de repelência do material e das costuras do conjunto de EPI com as três soluções testadas.....	52
Tabela 7. Classificação de resistência à permeação do glifosato na formulação diluída a 5% de ingrediente ativo.....	53
Tabela 8. Valores médios da eficiência dos conjuntos de EPI lavados e passados em condições de laboratório e usados por trabalhadores em nebulização do inseticida malathion para o controle do mosquito da dengue.....	54

Tabela 9. Valores médios da eficiência das partes do corpo do conjunto de EPI na condição sem passar com ferro quente e passado com ferro quente, com todos lavados em laboratório..... 56

Tabela 10. Valores médios da eficiência das partes do corpo do conjunto de EPI usado pelos trabalhadores em nebulização do inseticida malathion, para o controle do mosquito da dengue, em condições de campo..... 57

EFICIÊNCIA DE EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL COM CERTIFICADO DE APROVAÇÃO, CONTRA CALDAS AQUOSA E OLEOSA DE MALATHION USADAS EM NEBULIZAÇÃO

RESUMO - Os equipamentos de proteção individual (EPIs) hidro-repelentes contra agrotóxicos são comercializados legalmente após a emissão do certificado de aprovação (CA). Os EPIs são avaliados inicialmente pelo ensaio de penetração de soluções aquosas. Os trabalhadores estão usando EPIs com CA aprovado com soluções aquosas em nebulização da solução oleosa de malathion diluído em óleo de soja para o controle químico do mosquito da dengue. Portanto, objetiva-se conferir a aprovação de um conjunto de EPI hidro-repelente contra agrotóxicos com certificado de aprovação (CA) para 30 ciclos de higienização; determinar a penetração, a retenção e a repelência das soluções teste e de malathion no material e nas costuras, e a permeação no material impermeável do conjunto de EPIs submetidos a diferentes procedimentos e número de usos e lavagens; validar o procedimento do ensaio de corpo inteiro adaptado para avaliar quantitativamente a penetração de líquido pulverizado; avaliar a eficiência do conjunto de EPI hidro-repelente no controle da exposição dérmica quantitativamente com o procedimento de corpo inteiro ora adaptado; e propor classes de eficácia e classificar o conjunto de EPIs pela eficácia no controle da exposição dérmica avaliada quantitativamente. Em laboratório, os conjuntos de EPIs foram lavados em uma máquina de cilindro horizontal, marca Eletrolux, modelo FOM 71 CLS. Em condições de campo, foram lavados em máquina automática, da marca Colormaq, modelo Turbo, do tipo tanquinho para 10 kg. Os EPI foram lavados por 10, 20 e 30 ciclos antes das avaliações. A solução teste aquosa foi composta com 5 % de glyphosate (Roundup® Original). As soluções de nebulização foram compostas com 5% de malathion em solução aquosa (Konvektor® EW 440) e oleosa (Fyfanon®). Na conferência do CA, o conjunto de EPI é reprovado mesmo sem nenhum ciclo de higienização devido à penetração na costura rebatida dupla maior que 5% (critério de aprovação <5%). No material hidro-repelente e nas costuras dos conjuntos de EPI, após diferentes procedimentos e número de usos e lavagens, a solução aquosa de malathion penetra e retém mais que a solução teste e a solução oleosa menos que as demais, a solução aquosa de malathion repele menos que as demais no material e na costura simples e mais na costura rebatida dupla. A penetração e a retenção das soluções no material e nas costuras aumentam e a repelência diminui com o aumento no número de usos e lavagens. O material impermeável nas pernas da calça é eficiente até 30 usos e lavagens do conjunto de EPI. O método de ensaio adaptado com o manequim é válido para quantificar a penetração de líquido pulverizado. O conjunto de EPI é eficaz para o controle da exposição dérmica sem e após 30 usos e lavagens em condições de campo e lavagens e passado e não passado com ferro quente em condições de laboratório. O uso em nebulização do malathion reduz e as lavagens em laboratório não reduz a eficácia do conjunto de EPI no controle da exposição dérmica. As classes propostas são adequadas para classificar os conjuntos de EPIs pela eficácia no controle da exposição dérmica. O conjunto de EPI se classifica na classe 1 (Efic > 95%).

Palavras-chave: Vestimenta de proteção individual, malathion, exposição dérmica, eficácia, classificação.

EFFICIENCY OF INDIVIDUAL PROTECTION EQUIPMENT WITH A CERTIFICATE OF APPROVAL, AGAINST AQUOSA AND OLEOSA CALLE MALATHION USED IN NEBULIZATION

ABSTRACT - Personal protective equipments (PPEs) water repellent against pesticides are legally commercialized after the approval certificate (AC) has been issued. PPEs are evaluated initially by the penetration test of aqueous solutions. Workers are using PPEs with AC approved with aqueous solutions in nebulization of the oily solution of malathion diluted in soybean oil for the chemical control of the dengue mosquito. Therefore, it is proposed to check the approval of a water repellent against pesticides set of PPE with a certificate of approval (AC) for 30 cycles of sanitation; to determine the penetration, retention and repellence of the test solutions and malathion in the material and the seams, and permeation in the PPEs set impermeable material which was submitted to different procedures and number of uses and washes; validate the whole body assay procedure adapted to evaluate quantitatively the penetration of sprayed liquid; evaluate the efficiency of the water repellent PPE pool in the control of the dermal exposure quantitatively with the whole body procedure adapted; and to propose efficacy classes and to classify the PPEs set by the effectiveness in the quantitatively evaluated dermal exposure control. In the laboratory, the PPEs sets were washed in a horizontal cylinder machine, Eletrolux brand, FOM 71 CLS model. In field conditions, it was washed in an automatic machine, Colormaq brand, Turbo model, for 10 kg. The PPEs were washed for 10, 20 and 30 cycles before the evaluations. The aqueous test solution was composed by 5% glyphosate (Roundup[®] Original). The nebulization solutions were composed by 5% malathion in aqueous solution (Konvektor[®] EW 440) and oily (Fyfanon[®]). At the AC conference, the PPE set is disapproved even without any sanitizing cycle due to penetration at double folded seam of greater than 5% (approval criterion <5%). In the water repellent material and in the seams of the PPE set, after different procedures and number of uses and washes, the aqueous solution of malathion penetrates and holds more than the test solution and the oily solution less than the others. The aqueous solution of malathion repels less than the others in the material and in the simple sewing and more in the double folded seam. The penetration and retention of the solutions in the material and in the seams increase and the repellency decreases with the increase in the number of uses and washes. The waterproof material on the pant legs is efficient up to 30 uses and washes the PPE set. The test method adapted with the manikin is valid to quantify the penetration of sprayed liquid. The PPE set is effective to control dermal exposure without and after 30 uses and washes under field conditions, and washes and past and not past with hot iron under laboratory conditions. The nebulizing use of malathion reduces and laboratory washes do not reduce the effectiveness of the PPE set in controlling dermal exposure. The proposed classes are suitable to classify the PPEs sets by their efficiency in the dermal exposure control. The EPI set is classified as class 1 (Efic > 95%).

Key-words: personal protection clothing, malathion, dermal exposure, efficiency, classification.

1. INTRODUÇÃO

O mosquito *Aedes aegypti* é o vetor de doenças como a dengue, a febre amarela, a febre chikungunya e o vírus Zika (CODEÇO et al., 2015). Essa espécie é originária do Egito, na África e vem se espalhando pelas regiões tropicais e subtropicais do planeta desde o século XVI.

O *A. aegypti* sempre esteve associado à dengue, pois, mais de dois 2,5 bilhões de pessoas, ou 2/5 da população mundial, estão sob o risco de contrair esta doença (MS, 2009). Porém, o problema se agravou ainda mais no país com o surgimento de casos associados à febre chikungunya e o vírus Zika, que causam sérias disfunções ou malformações como a microcefalia.

Como ainda não existe uma vacina contra o vírus da dengue, ou fármacos específicos que sejam eficientes contra todas as doenças relacionadas à esta arbovirose, a população se torna vulnerável a adquiri-las (BHATT et al., 2014). Portanto, o combate às larvas e ao mosquito é a principal forma de se eliminar ou diminuir os casos de Dengue, Zyka e Chikungunya nos países tropicais e subtropicais do mundo.

No combate ao mosquito vetor em áreas urbanas de transmissão da dengue, a nebulização é realizada com o turbo-nebulizador motorizado de transporte costal ou acoplado a veículos. A nebulização é realizada com solução oleosa composta com 1 L do malathion em grau técnico (96%) diluído em 2 L de óleo vegetal (1:2 v/v). A nebulização em ultra-baixo volume (UBV) é realizada nas áreas externas dos imóveis e das áreas externas direcionadas para o interior das residências através das janelas e portas (SUCEN, 2013).

A prática de nebulização com este inseticida pode causar riscos de intoxicação ocupacional devido à exposição dos trabalhadores ao malathion em atividades de higienização de embalagens, veículos, equipamentos de nebulização e de proteção individual.

Níveis elevados de exposição ao malathion podem acarretar alterações no sistema nervoso central, simpático e parassimpático. O malathion também tem potencial carcinogênico e citotóxico, além de efeitos deletérios em células reprodutivas e hormonais (Pavão e Leão 2005).

Devido ao alto custo da nebulização do malathion com o óleo vegetal como diluente, recentemente foi aprovada uma formulação de malathion para diluição em água (EA44) pela área de praguicidas da Organização Mundial de Saúde (WHO Pesticide Evaluation Scemme – WHOPES, 2006).

O malathion na formulação EA (Emulsão Aquosa) 44% é uma emulsão estável em água, cujas micelas oleosas que contêm as moléculas de malathion ficam suspensas na calda aquosa. As micelas são estabilizadas por um sistema único de aditivos e agentes emulsificantes. Essa formulação aquosa não tem odor forte como a oleosa; não tem risco de incêndio; tem teores extremamente baixos de impurezas tóxicas, e não tem solventes orgânicos voláteis (WHOPES, 2006).

A exposição dos trabalhadores e a toxicidade dos inseticidas resultam em risco de intoxicação ocupacional. Pela norma regulamentadora nº 9 – NR 9 (BRASIL, 1994), o risco de intoxicação ocupacional não aceitável devido à exposição do trabalhador a agentes químicos tóxicos caracteriza a insalubridade das condições de trabalho.

Na norma trabalhista específica para a segurança no trabalho com os agrotóxicos, a norma regulamentadora nº 31 (NR 31), está determinado que cabe o empregador rural, ou equiparado, entre outras obrigações, ... *'b) realizar avaliações dos riscos para a segurança e saúde dos trabalhadores e, com base nos resultados, adotar medidas de prevenção e proteção para garantir que todas as atividades, lugares de trabalho, máquinas, equipamentos, ferramentas e processos produtivos sejam seguros e em conformidade com as normas de segurança e saúde'*.

As principais vias de exposição ocupacional aos agrotóxicos são a dérmica, em maior proporção, e a respiratória, em menor proporção (GARCIA, 2001). Em condições de campo, na agricultura, de maneira geral, Van Hemmen (1992) citou que 99%, ou mais, das exposições aos agrotóxicos ocorrem na via dérmica e apenas 1%, ou menos, ocorrem na via respiratória.

Nas nebulizações da solução oleosa de malathion com o turbo-nebulizador costal para o controle do mosquito da dengue em área residencial, Botti (2010) também constatou que mais de 99% da exposição total ocorre na via dérmica e menos de 1% na via respiratória.

Como medida de segurança nas atividades de nebulização e preparo da solução oleosa (SUCEN, 2013) do malathion para o controle do mosquito da dengue, os trabalhadores usam equipamentos de proteção individual hidro-repelentes (EPIs) com o certificado de aprovação (CA) para agrotóxicos nas atividades de nebulização. Entretanto, os EPIs com CA para agrotóxicos são avaliados para proteção contra soluções aquosas.

Portanto, para serem usados na proteção dos trabalhadores em nebulização do malathion contra o mosquito da dengue, os EPIs com CA aprovado para agrotóxicos em caldas aquosas também devem ser avaliados quanto à proteção contra as caldas oleosas de malathion, inclusive após determinados número de usos e lavagens.

Desta forma, objetivou-se:

1 - Conferir a aprovação de um conjunto de EPI hidro-repelente contra agrotóxicos com certificado de aprovação (CA) para 30 ciclos de higienização.

2 - determinar a penetração, a retenção e a repelência das soluções teste e de malathion no material e nas costuras, e a permeação no material impermeável do conjunto de EPIs submetidos a diferentes procedimentos e número de usos e lavagens;

3 - validar o procedimento do ensaio de corpo inteiro adaptado para avaliar quantitativamente a penetração de líquido pulverizado;

4 - avaliar a eficiência do conjunto de EPI hidro-repelente no controle da exposição dérmica quantitativamente com o procedimento de corpo inteiro ora adaptado; e

5 - propor classes de eficácia e classificar o conjunto de EPIs pela eficácia no controle da exposição dérmica avaliada quantitativamente.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Aspectos legais do uso de equipamento de proteção individual EPI contra os agrotóxicos

A legislação trabalhista que define e regulamenta o uso dos EPIs é a norma regulamentadora nº 6 – NR 6 (BRASIL, 2015). A NR 6 define EPI como todo dispositivo ou produto, de uso individual utilizado pelo trabalhador, destinado à proteção de riscos suscetíveis de ameaçar a segurança e a saúde no trabalho.

Pela NR 6, os EPIs de fabricação nacional ou importado, só poderá ser posto à venda ou utilizado com a indicação do Certificado de Aprovação - CA, expedido pelo órgão nacional competente em matéria de segurança e saúde no trabalho do Ministério do Trabalho e Emprego.

Atualmente o CA é emitido pelo Departamento de Saúde e Segurança no Trabalho – DSST, da Secretaria de Inspeção do Trabalho – SIT, do Ministério do Trabalho e Emprego e Previdência Social - MTPS.

Quanto ao uso, a NR 6 determina que a empresa é obrigada a fornecer aos empregados, gratuitamente, EPI adequado ao risco, em perfeito estado de conservação e funcionamento, nas seguintes circunstâncias:

- a) sempre que as medidas de ordem geral não ofereçam completa proteção contra os riscos de acidentes do trabalho ou de doenças profissionais e do trabalho;
- b) enquanto as medidas de proteção coletiva estiverem sendo implantadas; e,
- c) para atender a situações de emergência.

Na NR 6 está determinado que cabe ao empregador quanto ao EPI:

- a) adquirir o adequado ao risco de cada atividade;
- b) exigir seu uso;
- c) fornecer ao trabalhador somente o aprovado pelo órgão nacional competente em matéria de segurança e saúde no trabalho;
- d) orientar e treinar o trabalhador sobre o uso adequado, guarda e conservação;
- e) substituir imediatamente, quando danificado ou extraviado;
- f) responsabilizar-se pela higienização e manutenção periódica; e,
- g) comunicar ao MTE qualquer irregularidade observada.

h) registrar o seu fornecimento ao trabalhador, podendo ser adotados livros, fichas ou sistema eletrônico.

As peças dos conjuntos de EPIs contra agrotóxicos são confeccionados em materiais hidro-repelentes porosos, ou impermeáveis não porosos.

O tipo de material e de costura das peças determina o nível do EPI, de acordo com a norma de requisitos de proteção ISO 27065:2011 (ISO, 2011), que foi adotada no país pela Portaria nº 121:2009 (BRASIL, 2009), da SIT, do MTE (BRASIL, 2009).

Nesta norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011) estão definidos os ensaios e os critérios de proteção mínima dos materiais, as costuras e dos próprios conjuntos completos para avaliar a segurança mínima e classificar os EPIs contra agrotóxicos.

Na Portaria nº 121:2009 do Ministério do Trabalho foi determinada as normas técnicas de ensaios e os requisitos obrigatórios aplicáveis aos Equipamentos de Proteção Individual – EPI enquadrados no Anexo I da NR-6.

Pela Portaria nº 246:2011, da SIT, do MTE (BRASIL, 2011b), foi determinado que os EPIs contra agrotóxicos classificados no nível 2 de desempenho são os confeccionados com materiais porosos e costurados com agulhas e linha, e nível 3, os confeccionados com materiais não porosos e costuras soldadas, impermeáveis, conforme estabelecido na norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011).

A Portaria nº 121:2009 do Ministério do Trabalho foi alterada pela Portaria nº 407:2013 (BRASIL, 2013). Entretanto, a Portaria nº 121:2009 foi revogada mais recentemente pela Portaria nº 452:2013 (BRASIL, 2014).

A Portaria Nº 452:2014, em vigor, estabelece as normas técnicas de ensaios e os requisitos obrigatórios aplicáveis aos EPIs enquadrados no Anexo I da NR-6 e dá outras providências.

A maioria dos materiais hidro-repelentes encontrados no mercado atual são tratados com substâncias resultantes da polimerização de flúor e carbono combinados em fluorpolímeros, conferindo ao material elevada hidro-repelência (BARRETO, et al.; 2013).

O processo de hidrofugação dos materiais porosos (tecidos) é composto por seis etapas, que estão descritas em documento publicado pelo MTE (2001) e resumidas a seguir:

1. **Pré tratamento.** Lavagem para a remoção de álcalis, detergentes aniônicos, gomas, ceras e óleos resultantes de processos anteriores ou da própria matéria-prima.
2. **Receitas de acabamento.** Embora o politetrafluoretileno sozinho possa dar bons resultados de repelência, é recomendada a aplicação de resinas junto com o politetrafluoretileno, para garantir bom desempenho após sucessivas lavagens.
3. **Preparação do banho com politetrafluoretileno.** A dissolução é feita em igual peso de água e adicionado ao banho previamente acidulado com ácido acético.
4. **Aplicação do politetrafluoretileno por impregnação.** A temperatura do banho não deve ultrapassar a 30°C. No caso de tecidos que apresentam baixa absorção é recomendado o uso de um umectante volátil, o álcool isopropílico. A secagem deve ser entre 110°C a 120°C.
5. **Polimerização.** A escolha de melhor condição de polimerização deve levar em conta, características do equipamento, tipo de matéria prima e eventuais alterações de nuance em função de corantes/pigmentos utilizados.
- 6- **Calandragem e/ou sanforização.** O tecido é passado entre dois cilindros espremedores aquecidos (110°C a 120°C) sendo depois seco.

Os critérios de proteção estabelecidos na norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011) para os EPIs classificados no nível 2 e 3 de desempenho estão citados a seguir.

Para os **EPIs de nível 2**, hidro-repelentes:

- 1) **materiais e nas costuras - penetração < 5% da solução aquosa contendo 5% de pendimethalin ou glifosato**, avaliada com procedimento da norma ISO 22608:2004 (ISO, 2004);
- 2) **EPI de corpo inteiro – 3 manchas de 1 cm de diâmetro do corante azul de metileno**, avaliado com o procedimento da norma ISO 17491-4: 2008 (ISO, 2008).

Para os **EPIs de nível 3**, materiais impermeáveis:

- 1) **tempo de ruptura normalizado ≥ 30 min. e**
- 2) **tempo final normalizado quando a permeação se normalizar na taxa de 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ min.**

De acordo com a norma regulamentadora nº NR 31:2013 (BRASIL, 2011), o uso de EPI é obrigatório para os trabalhadores em trabalhadores em exposição direta, os que manipulam os agrotóxicos, adjuvantes e produtos afins, em qualquer uma das etapas de armazenamento, transporte, preparo, aplicação, descarte, e descontaminação de equipamentos e vestimentas.

Porém, o uso dos EPIs não garante a proteção total do trabalhador à exposição aos agrotóxicos conforme se observa nos critérios de aprovação do CA. Pela norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011) se aceita a penetrações < 5% da solução teste nos materiais e as costuras e até três manchas do corante no ensaio de corpo inteiro dos EPIs hidro-repelentes.

Pela Portaria nº 194:2010, da SIT, do MTE (BRASIL, 2010), o fabricante nacional ou importador tem a obrigação de informar aos processos de limpeza e higienização de seus EPIs, indicar, quando for o caso, o número de higienizações, ou de lavagens, acima do qual é necessário proceder à revisão ou à substituição do equipamento, a fim de garantir que os mesmos mantenham as características de proteção original.

Ainda na Portaria nº 194 está determinado que o número de lavagens em que os materiais e costuras e os conjuntos de peças que compõem os EPIs de nível 2 e 3 têm que atender aos critérios da norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011).

2.2. Ensaio para a avaliação da proteção dos materiais e das costuras de EPIs contra agrotóxicos

Pela norma de requisito está ISO 27065:2011, os materiais e as costuras dos EPIs hidro-repelentes são aprovados com a penetração < 5% de uma solução teste aquosa e o procedimento da norma ISO 22608:2004(ISO, 2004).

2.2.1. Solução teste para avaliar a penetração nos materiais e costuras dos EPIs contra a solução oleosa de malathion

Pela norma de requisitos de proteção para EPIs classificados no nível 2 de desempenho ISO 27065:2011 (ISO, 2011), a solução teste para avaliar a penetração no material e na costura é uma solução aquosa contendo 5% de pendimethalin, na

formulação Prowl 3.3 EC, que é uma formulação concentrado emulsionável com 37,4 % de pendimethalin. A solução teste, alternativamente ao pendimethalin, pode ser composta com 5% de glyphosate.

Para os materiais e as costuras dos EPIs classificados no nível 3 de desempenho (impermeáveis), a norma de requisitos ISO 27065:2011 estabelece que: se forem necessários ensaios suplementares para um determinado agrotóxico para caracterizar completamente o material (isto será decidido com avaliação do risco previsto para o registo do agrotóxico específico), o material deve também ser ensaiado com o produto em questão. Não há nenhuma restrição de que essa determinação não pode ser aplicada também para EPI de nível 2 de desempenho.

Portanto, este destaque da norma ISO 27065:2011 mesmo sendo para EPI de nível 3, é uma base de apoio para justificar o uso da solução oleosa de malathion diluído em óleo de soja para avaliar a penetração em materiais e costuras dos EPIs hidro-repelentes. O destaque dessa informação da norma de requisito é importante porque esses EPIs hidro-repelentes também estão sendo usados pelos trabalhadores que realizam a nebulização do malathion para o controle químico do mosquito da dengue.

O estudo que subsidiou a seleção da solução aquosa de pendimethalin na norma de requisito ISO 27065:2011 foi realizado por Shaw e Abbi (2004). Nesse estudo foram avaliados diferentes tipos de tecidos para selecionar a formulação com mais alta penetração e representar todas as formulações de agrotóxicos. Inicialmente constataram que a penetração nos materiais é inversamente proporcional ao tamanho da partícula da formulação.

A partir dessa informação inicial, Shaw e Abbi (2004) estudaram apenas as formulações líquidas, concentrado emulsionável (CE) concentrado solúvel (CS), diluídas em água destilada (tipicamente 10%, 5% e 2,5% i.a.). As diluições das formulações alteram a viscosidade e tensão superficial das soluções, que são propriedades fundamentais para estabelecer o contato entre as superfícies das gotas e a superfície dos materiais tratados com compostos hidro-repelentes.

Shaw e Abbi (2004) verificaram que as maiores penetrações ocorreram com a formulação Prowl 3.3 EC em todos os tipos de fibra e de construção e acabamentos dos tecidos. Em geral, a porcentagem média de penetração de 5% do Prowl 3.3 EC

nos materiais ensaiados foi similar ou mais alta que as demais formulações testadas. Esses resultados, combinados com as características desejáveis como cor e facilidade de análise e remessa, foram usados para selecionar a solução aquosa com 5% de Prowl como o líquido de referência para compor a solução teste na norma ISO 27065:2011.

Shaw e Abbi (2004) realizaram testes adicionais com as soluções de 5% de Prowl 3.3 EC e duas formulações adicionais, 5% de Roundup[®] e 2% de mistura - pronta de glifosato com surfactante. Com cada formulação foram testados 37 tecidos têxteis com e sem acabamento hidro-repelente. Em geral, as formulações se comportaram quase identicamente, com a porcentagem de penetração para o Prowl 3.3 CE ligeiramente mais alta que para as outras duas formulações. Entretanto, está destacado nessa norma que a substância química da solução teste pode ser substituída desde que tenha sido verificado a mesma avaliação teste de desempenho para materiais e costuras.

Finalmente, Shaw e Abbi (2004) ressaltam que formulações adicionais podem ser acrescentadas se os dados sustentarem a necessidade de testes com mais formulação. Os autores sugerem ainda que os países podem preferir usar formulações facilmente disponíveis e atualmente em uso.

Com base nessa sugestão de Shaw e Abbi (2004), acredita-se que são necessários estudos para avaliar e comparar os desempenhos das soluções aquosas - estabelecida na norma, e oleosas - usada para o controle do mosquito da dengue, no ensaio de determinação de penetração, retenção e repelência de materiais e costuras de EPIs usado na proteção dos trabalhadores que nebulizam a calda oleosa de malathion diluído em óleo de soja.

ESPANHOL-SOARES et al. (2017) utilizaram o Método A da norma ISO 22608:2044 (ISO, 2004) para quantificar a porcentagem de penetração da solução teste em seis tecidos têxteis e não tecidos. Verificaram que quanto maior a viscosidade e a tensão superficial dos líquidos, menor o contato entre as superfícies e menor é a penetração nos materiais.

2.2.2. Adequação da solução teste para avaliar a penetração no material e na costura para determinar o número de lavagens dos EPIs contra a solução oleosa de malathion

A propriedade de proteção dos tecidos porosos usados para a confecção de EPIs classificados no nível 2 de desempenho da norma de requisitos ISO 27065:2011 é a repelência às gotículas pulverizadas das soluções (caldas) aquosas ou oleosas, ou formulações dos agrotóxicos. A resistência à penetração de agrotóxicos nos EPIs de nível 2 de desempenho está diretamente associada com a repelência e a sorção dos materiais com tratamento hidro-repelente e costuras.

Portanto, a quantificação da repelência, da retenção e da penetração dos agrotóxicos são os parâmetros usados para determinar a eficiência dos materiais porosos dos EPIs contra os agrotóxicos (SHAW et al., 2001). A tensão superficial é a principal propriedade química que diferencia as soluções aquosas das oleosas e, secundariamente, a viscosidade.

Nas soluções aquosas a tensão superficial é próxima à da água (72 dinas/cm) e das oleosas, próximas à do óleo (32 dinas/cm). Portanto, espera-se que quanto maior a tensão superficial das caldas pulverizadas maior será a repelência para o mesmo material hidro-repelente.

Shaw e Hill (1990) avaliaram a penetração de uma formação de grânulos e uma formulação concentrado emulsionável (47,5 % do inseticida diaziron), sobre a superfície de tecidos porosos tratados com uma camada de politetrafluoretileno para dar acabamento repelente de água. Os tecidos ensaiados foram compostos com fios de poliéster (178 g/m²), náilon (226,8 g/m²), acrílico (114,5 g/m²) e poliéster comercial (251,0 g/m²). Nos tecidos de náilon, a formulação foi sorvida e nos da série e, composto por nylon a solução ficou espalhada na superfície de algumas amostras. Nos tecidos de acrílico, poliéster e tecido comercial não foi definido um padrão de sorção da formulação líquida de diazinon.

Shaw e Hill (1990) verificaram também que a variação na uniformidade do tratamento hidro-repelente ao longo da superfície dos tecidos pode afetar consideravelmente a proteção fornecida pelo diferentes tecidos.

O mecanismo de penetração é definido com o fluxo de uma substância química através de dispositivos de fecho, materiais porosos, costuras ou outras imperfeições em um material de vestuário de proteção em um nível não molecular. Os materiais porosos podem resistir à penetração ao repelir ou manter o agrotóxico líquido no material. Assim, a repelência, a retenção nos materiais e a penetração são características usadas para medir as propriedades de proteção de materiais porosos contra agrotóxicos líquidos (SHAW e COHEN, 2001).

A composição dos fios dos tecidos tratados com compostos hidro-repelente afeta a sorção da formulação contendo de 47,5% de diazinon (SHAW; HILL, 1990). Esta formulação é oleosa e com um inseticida do mesmo grupo químico do malathion - inseticida da solução oleosa usada no controle do mosquito da dengue no país. Na solução oleosa de malathion, a participação do inseticida é de 30% e o restante (60%) é de óleo de soja.

Shaw e Abbi (2004) avaliaram a repelência, a retenção e a penetração de três tipos de formulação diluídas em água com 5% do ingrediente ativo. As formulações utilizadas foram: Atrazine WDG (grânulos dispersíveis em água, com a tensão superficial da solução aplicada de 35,64 N/m e viscosidade de 1,33 mPa/s), Aatrex SC (suspensão concentrada, com a tensão superficial de 28,59 N/m e viscosidade de 3,23 mPa/s) e Prowl 3.3 CE (concentrado emulsionável, com a tensão superficial de 31,50 N/m e viscosidade de 183 mPa/s). Os tipos de materiais de proteção hidro-repelente foram compostos com fios de algodão, algodão/poliéster, poliéster, algodão hidro-repelente. Verificaram que a formulação CE teve maior penetração que a WDG, e explicam que esta diferença se deve ao tamanho das partículas, pois as partículas menores penetram menos nos tecidos.

Shaw e Abbi (2004) verificaram também que as maiores penetrações nos quatro tipos de tecidos foram das formulações com os menores valores de tensão e de viscosidade. Easley et al. (1983) verificaram que as formulações 2,4-D mais solúveis em água são mais eficazmente removida através do processo de lavagem do que as formulações insolúveis. Easley et al. (1983) concluíram também que a solubilidade da formulação foi um fator importante na facilidade de remoção por meio de lavagem.

Estes resultados são fortes indicativos de que pode haver diferenças na penetração das soluções aquosa - usada no ensaio de penetração (ISO, 2004), e a solução oleosa de malathion – usada no mosquito da dengue, nos materiais e nas costuras dos EPIs com CA aprovado para agrotóxicos e que estão usados pelos trabalhadores nas nebulizações.

2.3. Perda de proteção dos EPIs classificados no nível 2 de desempenho ao longo de ciclos de usos e lavagens

Os EPIs podem ser classificados como descartáveis ou reutilizáveis. Pela norma ISO 27065:2011 (ISO, 2011), cujos requisitos foram adotados para a emissão do CA por meio da Portaria nº 121 (BRASIL, 2009), nas instruções de uso (item 8.3) dos EPIs reutilizáveis, o fabricante deve indicar o número máximo de ciclos de limpeza em que as propriedades de proteção são mantidas, ou seja, a vida útil do EPI.

Este critério da norma de requisitos é reforçado na Portaria nº 194, de 2010 (BRASIL, 2010), no item 6.8.1.k, que determina ao fabricante ou importador de EPIs fornecer as informações referentes aos processos de limpeza e higienização de seus EPIs, e indicar, quando for o caso, o número de higienizações acima do qual é necessário proceder à revisão ou à substituição do equipamento, a fim de garantir que os mesmos mantenham as características de proteção original. Nos itens desta norma de requisitos e da Portaria nº 194 fica determinado ao fabricante a obrigatoriedade de informar a vida útil de eficiência dos EPIs.

Por outro lado, na norma ISO 27065 (ISO, 2011), no item 7.2.f. determina que o fabricante deve informar na etiqueta do EPI a vida útil de prateleira presumida do EPI, se for menos que 24 meses, ou seja, o período de validade do EPI.

A penetração do produto químico através do EPI pode ocorrer pelos fechamentos, emendas e costuras ou ainda por meio de imperfeições no material da vestimenta de proteção (SHAW et al., 2001). Os fatores como tipo de tecido e o número de ciclos de lavagens são os principais a afetarem a variação percentual na massa do tecido por unidade de área e a espessura após os ciclos de lavagens. O aumento no número de ciclos de lavagens aumenta a alteração na estrutura dos

tecidos, embora ocorreu diferença significativa na estrutura dimensional dos tecidos com três e seis ciclos de lavagens (GORE et al., 2006).

Em materiais das vestimentas de proteção constituídos de algodão/poliéster (50/50) com a gramatura de 215 g/m² tratados com a substância hidro-repelente NanoTex foi constatado a penetração de 2,4% após 15 lavagens. Em materiais de EPIs com 100% algodão com 287 g/m² e sem tratamento hidro-repelente após 5 lavagens, a penetração foi de 18,7% (MACHERA et al.; 2009).

Oliveira e Machado Neto (2005) avaliaram os efeitos dos fatores número de lavagens, método de lavagens e utilização de sabão na água da lavagem sobre a penetração do methamidophos na perda de proteção do material hidro-repelente do conjunto de EPI da marca AZR. Nesse estudo foi constatado que a maior perda de proteção do material, com a penetração do inseticida methamidophos, ocorreu após 30 lavagens do material hidro-repelente com o detergente da marca comercial Omo. Os autores citam que o detergente pode ter causado a remoção do composto hidro-repelente e reduzido a proteção do material.

Oliveira e Machado Neto (2005) verificaram que no material do tipo jeans, sem tratamento para hidro-repelência, a maior penetração do inseticida ocorreu após dez lavagens sem sabão, o oposto do que ocorreu com o material do conjunto AZR. Com os procedimentos de lavagens manuais e em máquina de lavar roupas do tipo tanquinho causaram as maiores perdas de proteção, devido às maiores penetrações do methamidophos nos dois tipos de materiais. Esses dois materiais sem lavagem foram praticamente impermeáveis ao methamidophos.

Outro fator que diminui a hidro-repelência dos materiais é o processo de lavagem com detergente com as enzimas lípases na formulação. OBENDORF et al. (2001) citam que uma única lavagem reduz a quantidade de lipídios de tecidos de algodão com tratamento hidro-repelente.

LEME et al. (2012) avaliaram das exposições e da eficácia de um conjunto de EPI, confeccionado com material hidro-repelente contra a nebulização da calda oleosa de malathion (1:2 L de óleo de soja em três cenários de condições de campo: A: área com construções de alvenaria, B: áreas de condomínios tipo BHN e C: áreas de comunidade com pouca infraestrutura. As lavagens dos EPI foram realizadas de acordo com as recomendações do fabricante. Quanto aos cenários, verificaram que

as exposições dos trabalhadores nas atividades de nebulizador e de apoiador nas áreas A e C não diferiram significativamente, mas ocorreu a maior exposição dérmica, de $1,66 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ no trabalhador realizando a atividade de batedor nas áreas C. Os autores citam que essa maior exposição possivelmente pode ser devido às vielas existentes neste local, que impede um maior afastamento do trabalhador da nebulização. Verificaram também que nestas condições de campo, o EPI não foi eficaz, pois foi constatada a penetração de malathion no interior do EPI desde a primeira aplicação.

Neste estudo, LEME et al. (2012) verificaram que após 4 lavagens com máquina doméstica, ocorreu penetração da calda de malathion. Os autores citam que este resultado contradiz a informação de vida útil do fabricante, que é de 30 lavagens. Explicam que talvez essa diferença na perda de proteção do material do EPI com apenas 4 lavagens seja devido ao fato de que o malathion estava diluído em óleo, e não em água. Ainda em condições de laboratório, verificaram que a capacidade de retenção do material do EPI após a 4ª lavagem variou de 56,0 a 83,6%.

Para explicar a penetração do malathion no EPI no primeiro uso, Leme et al. (2012) cita que, na nebulização, as gotas de calda se depositam sobre a camada hidro-repelente da roupa e ao fato de ambas (calda e camada hidro-repelente) serem apolares pode favorecer a passagem da calda através do material do EPI.

Com base nestes resultados diferenciais de efeitos do número de lavagens e das soluções testes aquosas e oleosas, neste trabalho se propõe avaliar a repelência, a retenção e a penetração das caldas oleosa e aquosa com malathion, usada em nebulização para o controle do mosquito da dengue e da solução teste estabelecida da norma 22608:2004 (ISO, 2004) nos materiais e nas costuras de um conjunto de EPI com CA aprovado contra agrotóxicos; avaliar quantitativamente a proteção com conjunto completo; e determinar a vida útil do conjunto de EPI com base nessas avaliações e comparar com a vida útil informada pelo fabricante.

2.4. Método quantitativo de avaliação da eficiência de conjuntos de proteção individual a agrotóxicos líquidos

Os requisitos mínimos de penetração, avaliados pelos testes de laboratório de acordo com a norma ISO 27065:2011 (ISO, 2011), se baseiam em estudos aprofundados para a comparação de dados de campo com dados de laboratório. Os dados laboratoriais são muitas vezes provenientes de testes de aceleração para diferenciar entre os diferentes níveis de desempenho e, portanto, os dados de laboratório não podem ser usados para comparação direta com dados de campo ou os fatores de atenuação aceitável.

Na norma PD ISO/TR 14294:2011 (BSI, 2011) está citado que entre os objetivos de se avaliar a exposição dérmica é a avaliação da magnitude da exposição e a eficácia de medidas de controle de exposição ou intervenções. Para tanto, descreve os métodos de avaliação da exposição dérmica a agentes químicos, que devem ser utilizados para se avaliar medidas de controle de exposição.

Na norma PD ISO/TR 14294:2011 (BSI, 2011) estão citados os métodos quantitativos de interceptação da exposição dérmica, que quantifica a massa do agente contaminante, ou marcador da massa, como apropriados para se avaliar a eficácia de medidas de controle de exposição dérmica. Assim, os métodos quantitativos devem ser utilizados para se avaliar a eficácia de equipamentos de proteção individual (EPI) no controle das exposições dérmicas aos agrotóxicos.

Os métodos quantitativos são utilizados para avaliar a penetração de pulverizações de agrotóxicos líquidos, ou marcadores metálicos ou semi-metálicos diluídos em líquidos. A penetração da pulverização sob os EPIs em avaliação é quantificada em vestimentas de amostragem usadas sob os EPIs, de acordo com o protocolo padrão VBC 82.1 (WHO, 1982).

As vestimentas de amostragem usualmente utilizadas são macacões de algodão, tipo brim, para amostras as exposições do corpo (cabeça, tronco e membros); luvas para as mãos e meias para os pés – confeccionadas em tecido de algodão. A quantificação das deposições nessas vestimentas é o valor da exposição dérmica da parte do corpo sobreposto (VAN HEMMEN, 1992).

Um marcador metálico comum e eficiente utilizado na calda de pulverização para quantificar a exposição dérmica é a cátion cobre (Cu) de fungicida cúprico diluído nas caldas de aplicação de agrotóxicos (MACHADO; MATUO, 1989). Os dados de exposição dérmica ao cáton cobre são utilizados para estimar a exposição a qualquer outro agrotóxico aplicado nas mesmas condições, pois os dados substitutos são plenamente aceitáveis (JENSEN, 1984). Portanto, com a quantificação do cobre coletado nas vestimentas amostradoras após a pulverização e a concentração do traçador na calda pulverizada, calcula-se a quantidade de calda depositada na vestimenta amostradora.

Com esses dados são calculadas as médias aritméticas e os desvios padrões das exposições dérmicas em cada parte do corpo amostrada. A variação aceitável entre os valores de exposições dérmicas das repetições de uma mesma parte do corpo é a médias ± 2 vezes o desvio padrão calculado, segundo o protocolo padrão VBC 82.1 (WHO, 1982).

Com as vestimentas amostradoras usadas sobre os EPIs, quantifica-se a exposição dérmica potencial (EDP) e com as vestimentas amostradoras sob os EPIs, quantifica-se a exposição dérmica não controlada (EDNC). A eficácia da exposição dérmica pode se avaliada de acordo com a fórmula usada por Tácio et al. (2008).

$$\text{Efic} = \frac{[(EDP - EDNC)]}{EDP} \times 100(\%)$$

Nesse trabalho está sendo proposto adaptações nos procedimentos das normas ISO 17491-4 (ISO,2008) e ISO 17491-5 (ISO, 2013) para se fazer a avaliação quantitativa da exposição dérmica sobre manequins em condições de laboratório. As adaptações nos procedimentos dessas duas normas são para se avaliar a eficácia de conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica sobre manequins. Assim como realizado por ESPANHO-SOARES et al (2013).

A eficácia dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes será calculada com formula descrita acima com os dados quantitativos da exposição dérmica potencial (EDP)

sobre os EPIs vestidos nos manequins e da exposição dérmica não controlada (EDNC) sob os EPIs vestidos nos manequins.

2.4.1. Proposta para determinação da vida útil dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes com base na eficácia de controle da exposição dérmica

A proposta para determinação da vida útil dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes contra agrotóxicos ao longo das lavagens é composta por duas classes limitadas pela eficácia (**Efic.**) no controle da exposição dérmica potencial avaliada em condições de laboratório com o procedimento quantitativo adaptado nesse trabalho.

A **Efic** é calculada com a fórmula citada acima e a porcentagem de controle será avaliada em condições de laboratório com o procedimento proposto de adaptação dos procedimentos das normas ISO 17491-4 (ISO, 2008) e ISO 17491-5 (ISO, 2013) nesse trabalho. Em função do número de ciclos de lavagens, os conjuntos de EPIs serão classificados em:

- **Classe 1: Efic.** \geq 95% de redução da exposição dérmica.
- **Classe 2: Efic.** \geq 90% de redução da exposição dérmica.
- **Reprovado: Efic.** 90% de redução da exposição dérmica.

A **Efic.** é a porcentagem de redução da exposição dérmica pelos conjuntos de EPIs hidro-repelentes calculada com a fórmula citada acima.

Este critério de aceitabilidade de proteção dos conjuntos de EPIs está sendo proposto com base nos critérios de eficácia estabelecidos nos três modelos de referência citados por Lundehn et al. (1992).

Lundehn et al. (1992) citam três modelos classificação dos EPIs permeáveis contra agrotóxicos e respectivos critérios de aceitabilidade, baseados em taxas de penetração de soluções líquidas, que são os seguintes:

Modelo Inglês UK-POEM: 2% - 20% de penetração, ou; 98% - 80% de eficácia.

Modelo Germânico: 5% de penetração, ou; 95% de eficácia.

Modelo Europeu EUROPOEM: 20% de penetração, ou; 80% de eficácia.

2.5. Inseticidas organofosforados

O termo genérico organofosforado (OP), atualmente usado, inclui os inseticidas que contêm átomos de fósforo nas moléculas. Esse grupo químico é classificado em três subgrupos de inseticidas: os alifáticos (malathion, vapon, vidrin, etc.); os derivados de fenil (etil e metil paration, fenitrothion, etc.); e os heterocíclicos (clorpirifós, clorpirifós – metil, etc.).

Os inseticidas OPs são muito utilizados em Saúde Pública, em relação aos organoclorados, principalmente por serem biodegradáveis e não acumularem nos tecidos após a absorção pelos organismos vivos. Porém, as desvantagens os inseticidas OPs são a alta instabilidade química, que causa a necessidade e de reaplicações periódicas, e maior toxicidade para vertebrados, mesmo em doses consideradas relativamente baixas.

Os inseticidas OPs intoxicam os animais por meio da inibição da enzima Acetilcolinas-terase (AChE); responsável na degradação do neurotransmissor acetilcolina (ACh) em ácido acético e colina nas terminações nervosas. Com a AChE inibida, há o acúmulo de ACh nos receptores causando espasmos e até mesmo a morte do inseto (SCHVARTSMAN, 1991; ELLENHORN, 1997) e dos mamíferos.

O sistema nervoso dos insetos é bastante complexo, e as ações decorrentes ao contato com os inseticidas OPs são similares aos efeitos em outros grupos de organismos. A intensidade da intoxicação ocorre de acordo com via de contato e o tempo de exposição, da molécula utilizada e da dose empregada (BRAGA; VALLE, 2007).

2.6. Métodos de aplicação do malathion

O método mais utilizado de borrifação do malathion em saúde pública é a nebulização espacial a frio, e com a técnica de aplicação em Ultra Baixo Volume (UBV). A nebulização consiste na fragmentação da calda com o inseticida pelo equipamento de modo a formar pequenas partículas chamadas de aerossóis. Por ação de contato, a nebulização atinge e mata os mosquitos que estiverem voando no local da aplicação.

Essa nebulização é utilizada para eliminar os mosquitos adultos de *A. aegypti*, principalmente as fêmeas, em situações em que existem riscos de epidemia, ou como ferramenta no bloqueio de surtos e epidemias (BRASIL, 2010).

A nebulização em UBV é realizada com dois tipos de equipamentos: portáteis ou pesados. Com o equipamento pesado, o nebulizador é transportado por um veículo utilitário (Figura 1), que tem o alto rendimento operacional de até 80 quarteirões/dia.

No caso da formulação de malathion em solução aquosa com 44%, a aplicação é realizada com equipamento portátil denominado de turbo-nebulizador costal motorizado, e a vazão pode variar entre 30 a 100 mL/mim. Esse estudo foi realizado com essa modalidade de nebulização peri-domiciliar do malathion com um turbo-nebulizador costal.



Figura 1. Nebulizador acoplado à veículo (BRASIL, 2009).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Local de realização das atividades do estudo

Os estudos de laboratório com os conjuntos de EPIs hidro-repelentes foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia dos Agrotóxicos e Saúde Ocupacional, LABORSEG, do Departamento de Fitossanidade da UNESP, Campus de Jaboticabal-SP.

As atividades de campo foram realizadas em parceria com a Divisão de Vigilância Ambiental Epidemiológica, da Secretaria de Saúde, da Prefeitura de Araraquara - SP.

O nome comercial dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes utilizados nesse estudo é Costal Sarja Ultra, fabricado pela empresa Protect EPI e Confecções Ltda EPP, de Sumaré – SP – Brasil.

O conjunto é composto por capuz, para proteção da cabeça e pescoço, camisa de mangas compridas e calça comprida. Na parte de baixo das pernas da calça, a partir da altura dos joelhos até a barra, foi costurado sobre o tecido hidro-repelente um material impermeável de 100% náilon resinado. Essa camada impermeável é utilizada como reforço na proteção contra a exposição aos agrotóxicos.

As peças dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes utilizadas neste estudo têm certificado de aprovação (CA), emitidos pelo Ministério do Trabalho e Previdência Social (MTPS) para agrotóxicos. O CA do capuz é nº 29.321, da calça e da camisa é nº 29.322. As peças foram confeccionadas em tecido com 50% algodão e 50% de poliéster e gramatura de 174,0 g/m².

Os conjuntos de EPIs foram usados de acordo com a recomendação do fabricante. Os trabalhadores usaram as vestimentas de proteção hidro-repelentes em condições de trabalho nas operações de nebulizações peri-domiciliares da solução oleosa de malathion para o controle do mosquito da dengue com o turbo-nebulizador em residências na cidade de Araraquara, SP. A jornada de trabalho foi de 4 horas diárias.

3.2. Características físicas dos materiais

Nas etiquetas das peças do conjunto de EPI o fabricante cita que o material hidro-repelente é composto por 50% de fios de algodão e 50% de fios de poliéster.

Para caracterizar o material hidro-repelente, foram retiradas amostras aos acaso de dois conjuntos de EPIs e determinadas a espessura, a gramatura e o número de fios/cm na trama e no urdume dos tecidos.

No material impermeável de reforço costurado sobre o material hidro-repelente das pernas da altura dos joelhos até a barra das calças foram determinadas a espessura e a gramatura de acordo com os requisitos das normas da ABNT.

A espessura do material foi determinada de acordo com o procedimento da norma NBR 13371:2005 (ABNT, 2005), a gramatura com o da norma NBR 10591:2008 (ABNT, 2008) e o número de fios/cm na trama e no urdume, com o da norma NBR 10588:2008 (ABNT, 2008).

3.2.1. Espessura

A espessura do material em estudo foi determinada com auxílio do medidor de espessuras da marca Mainard, modelo M-73210, de leitura centesimal (0,01 mm) e com 120 mm de profundidade.

Inicialmente o medidor de espessura foi devidamente calibrado e afixado em uma superfície plana de fibra sintética rígida (Figura 2).

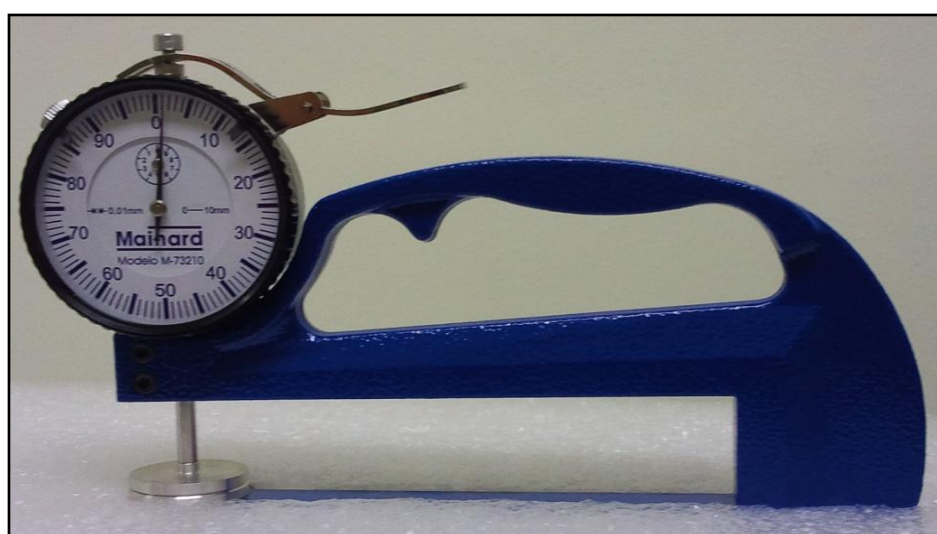


Figura 2. Medidor de espessura da marca Mainard, modelo M-73210.

As espessuras foram quantificadas em dez amostras de cada peça do conjunto com dimensões de 2,0 x 2,0 cm de lado.

Os valores médios registrados de espessura do material hidro-repelente sem lavagem das peças capuz, camisa e calça, para o material impermeável de náilon. Os resultados dessas medições se encontram na Tabela 1.

3.2.2. Gramatura

A gramatura é a medida da relação da massa do material por unidade de área e é expressa em g/m^2 . A massa das amostras foi pesada em balança de gramatura digital da marca Mainard, modelo M-600, com a capacidade de 10.000 g/m^2 (Figura 3). As amostras foram recortadas dos EPIs, com dimensões de 10 x 10 cm, com auxílio do gabarito metálico que acompanha a balança. A gramatura foi quantificada em seis amostras de cada peça do conjunto.

Os valores médios registrados da gramatura do material hidro-repelente sem lavagem das peças capuz, camisa e calça, do material impermeável de náilon resinado do reforço nas pernas da calça se encontram na Tabela 1.

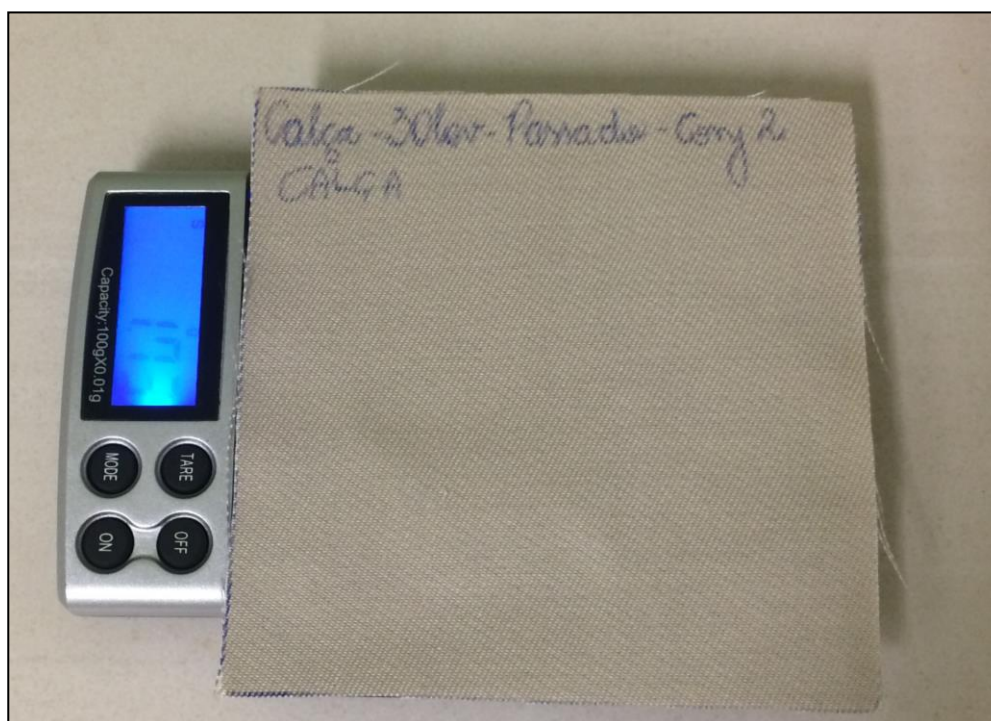


Figura 3. Balança de medição de gramatura de tecidos da marca Mainard.

3.2.3. Número de fios por centímetro linear de tecido

A contagem da quantidade de fios/cm foi realizada nas três peças que compõe o EPI (capuz, blusa e calça), com o auxílio de uma lupa conta-fios de tecidos. O número de fios foi quantificado em seis amostras com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm de lado. Para contar os fios, as amostras foram posicionadas sob a lente da lupa com o aumento de 10x.

Os fios de algodão e de poliéster foram contados na direção do urdume (longitudinal), para o algodão, e da trama (transversal) para o poliéster. O dosímetro utilizado foi um macacão de tecido com fios de algodão vestido no manequim sobre no conjunto de EPI em avaliação (para avaliação da exposição dérmica potencial), ou sob (para avaliação da exposição dérmica não controlada). Os valores médios registrados do número de fios/cm do conjunto de EPI e se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios de espessura, gramatura e número de fios dos materiais das peças que compõe o conjunto de EPI e o macacão branco usado como dosímetro para a quantificação da exposição dérmica.

Peças	Estrutura	Espessura (mm)	Gramatura (g/cm ²)	Número de fios/cm	
				Urdume (Algodão)	Trama (Poliéster)
Capuz	Sarja	0,41	174,0	58	106
Camisa	Sarja	0,43	174,0	55	112
Calça	Sarja	0,41	174,0	55	112
Impermeável	–	0,16	128,0	–	–
Dosímetro				(Algodão Grosso)	(Algodão fino)
Macacão Branco)	Algodão	0,94	287,0	50	115

3.3. Procedimentos de lavagem dos EPIs

As lavagens dos conjuntos de EPIs em condições de laboratório e DE campo foram realizadas com sabão de coco neutro líquido, da marca ROMA COCO[®], fabricado pela empresa Total Pack Indústria e Comércio Ltda.

O sabão está classificado como produto saneante, notificado na ANVISA sob nº 25351270379200820, com as seguintes especificações: aniônico, com pH 8,6, tensão superficial de 47,8 dinas/cm, espessante, conservante, aromatizante, solubilizante e polímero acrílico, com recomendação de uso de 3,35 mL/L de água.

Em condições de laboratório, as peças foram lavadas em uma máquina de lavar roupa automática, da marca Electrolux, modelo FOM 71 CLS, de cilindro horizontal, que atende as especificações da norma ISO 6330: 2011 (Figura 4 A).

O procedimento de lavagem utilizado em condições de laboratório foi o de número 8 A da norma ISO 6330 (ISO, 2000). Nesse procedimento, o ciclo de lavagem denominado de suave, com carga total de $2,0 \pm 0,1$ kg, temperatura de 30 ± 3 °C, nível de água de 13 cm, com duração de 13 minutos: 3 minutos para a lavagem e para o 1º e para o 2º enxágues e 2 minutos para o 3º enxágue e para a torção.



Figura 4. Máquina de lavar roupa padronizada na norma ISO 6330 (ISO, 2000), da marca Electrolux, modelo FOM 71 CLS (A); Lavadora automática, da marca Colormaq, modelo Turbo-10 kg, utilizada para lavagem das vestimentas na Prefeitura de Araraquara (B).

O procedimento de lavagem dos conjuntos de EPIs usados em condições de campo foi estabelecido pela Divisão de Vigilância Ambiental Epidemiológica, da Secretaria de Saúde, da Prefeitura de Araraquara – SP.

Após cada uso diário, as peças dos conjuntos de EPIs foram lavadas em uma máquina de roupa automática (Figura 4 B), da marca Colormaq, modelo Turbo, do tipo tanquinho, com capacidade de 10 kg. O procedimento de lavagem dos conjuntos de EPIs foi o ciclo de lavagem no programa da máquina denominado de lavagem pesada, com a duração de 20 minutos.

Após as lavagens em campo e em laboratório, as peças foram estendidas em varal para secagem à sombra.

Após a secagem, dos 28 conjuntos destinados ao laboratório, apenas 12 foram passados com ferro elétrico quente, com a temperatura média ajustada para 90 °C. Os 16 conjuntos restantes não foram passados.

Os ciclos de usos e lavagens foram de 10, 20 e 30 vezes, e um tratamento controle; sem uso e sem lavagem, com 3 conjuntos como repetições.

Os dois procedimentos de lavagens foram realizados para comparar a perda de proteção dos EPIs após os usos e lavagens em condições de campo e apenas lavagens em condições de laboratório, passado e não passado com o ferro quente e com o procedimento utilizado para a obtenção do CA junto ao MTE.

As condições de usos dos EPIs e os procedimentos de lavagens foram registrados e são os seguintes:

- atividades realizadas pelo trabalhador,
- inseticida manuseado e ou aplicado,
- procedimentos de lavagem, tempo de lavagem,
- secagem e;
- passagem com o ferro elétrico quente.

Os EPIs foram usados e lavados em condições de campo e no laboratório; apenas lavados e passado e não passado com ferro elétrico quente.

3.4. Avaliações da proteção dos EPIs após os ciclos de lavagens

Nos dez conjuntos de EPIs selecionados ao acaso após 10, 20 ou 30 usos e lavagens em condições de campo e apenas lavagem, e passados e não passados a ferro elétrico quente em condições de laboratório. As avaliações nos materiais e nos conjuntos foram realizadas com os procedimentos das normas estabelecidas na norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011), com algumas adaptações.

3.4.1. Repelência, retenção e penetração

A repelência, a retenção e a penetração foram avaliadas nos materiais hidro-repelentes de três conjuntos amostrados ao acaso entre os amostrados com 0 e após 10, 20 e 30 ciclos de usos e/ou lavagens. Os ensaios de repelência foram realizados com o procedimento do método A - gravimétrico estabelecido na norma ISO 22608:2004 (ISO 2004). As soluções utilizadas foram as seguintes:

1 - Solução teste aquosa de glyphosate: utilizada como **solução de referência**, foi composta com 5% do sal de isopropilamina de N-(fosfometil) glicina (GLYFOSATO), na formulação comercial do herbicida Roundup Original[®], classificada como concentrado solúvel, com 480 g/L. A formulação estava dentro do prazo de validade, com pH de 4,4; tensão superficial de 47,7 dinas/cm, viscosidade de 1,4 cP e condutividade elétrica de 11.120 μ S/cm.

2 - Solução aquosa de malathion: em estudo foi composta com 5% de malathion diluído em água. O malathion utilizado foi o da formulação comercial Konvector[®] EA 44%, classificada como emulsão aquosa, com 40,9% de malathion, produzido pela empresa Bayer Saúde Ambiental. A formulação estava dentro do prazo de validade, com pH de 3,44; tensão superficial de 33,3 dinas/cm, viscosidade de 2,28 cP e condutividade elétrica de 1.214 μ S/cm. O produto comercial é indicado para Saúde Pública, com registro da WHOPES – World Health Organization Pesticide Evaluation Scheme².

3 - Solução oleosa de malathion: em estudo foi composta com 5% de malathion diluído em água. O malathion utilizado foi o da formulação comercial Fyfanon[®] 96,5 UBV – CHEMINOVA, com 96,5% de malathion (MSDS - CHEMINOVA

INC)¹. A formulação estava dentro do prazo de validade, com pH de 2,66; tensão superficial de 37,3 dinas/cm, viscosidade de 44,7 cP e condutividade elétrica de 0,87 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As porcentagens de repelência, retenção e penetração nos materiais e nas costuras das peças dos conjuntos de EPIs foram calculadas de acordo com as fórmulas estabelecidas nas normas ISO 22608 (ISO, 2004):

$$\text{Porcentagem de repelência (PR)} = \text{Mr} \times (100/\text{Mt})$$

$$\text{Porcentagem de retenção (PRT)} = \text{Mrt} \times (100/\text{Mt})$$

$$\text{Porcentagem de penetração (PP)} = \text{Mp} \times (100/\text{Mt})$$

Onde:

Mr = massa (mg) da formulação retida no papel filtro (8 x 8 cm) usado para remover o excesso do agrotóxico líquido após 10 min.

Mrt = massa (mg) da formulação retida na amostra (material de proteção).

Mp = massa (mg) da formulação retida no papel filtro colocado embaixo do material do conjunto de proteção.

Mt = massa total (mg) da formulação aplicada na amostra do teste.

O critério utilizado para a aprovação dos EPIs de nível 2 de desempenho estabelecido na norma de requisitos ISO 27065:2011 (ISO, 2011) é penetração < 5 % da solução nos materiais e nas costuras avaliada com o procedimento da norma ISO 22608:2004 (ISO, 2004), conforme se observa no esquema da Figura 5.

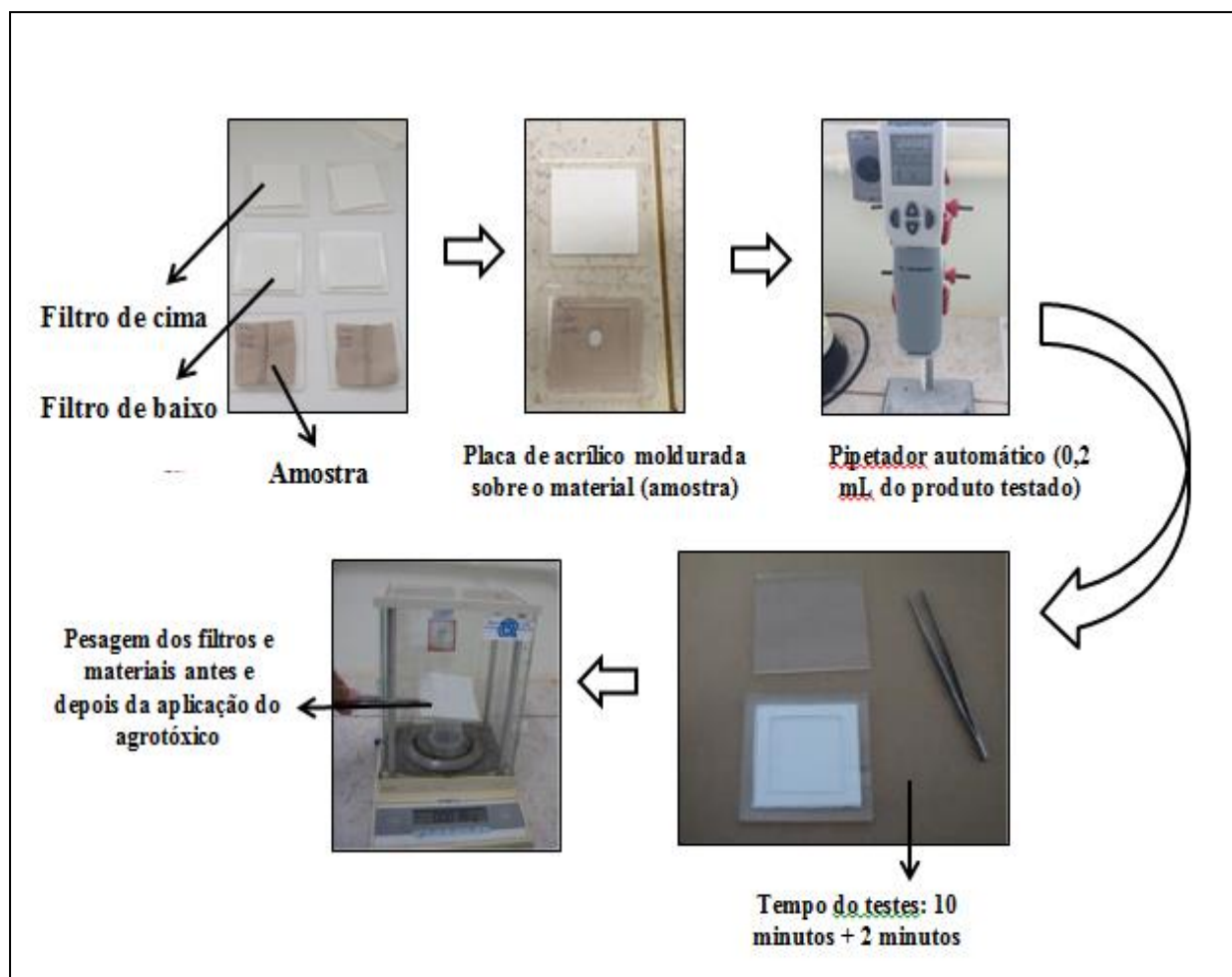


Figura 5. Etapas do procedimento do teste gravimétrico para avaliação da repelência, retenção e penetração da formulação teste nas amostras de material hidro-repelente e costuras das peças dos conjuntos de EPIs, de acordo com a norma ISO 22608 (ISO, 2004).

3.4.1.1. Critérios de aprovação dos materiais e costuras dos EPIs hidro-repelentes

Os critérios de aprovação dos materiais e das costuras das peças dos conjuntos de EPI hidro-repelentes avaliados utilizados foram os estabelecidos nas normas de requisitos para agrotóxicos ISO 27065 (ISO, 2011). O critério utilizado para a aprovação dos materiais e das costuras de EPIs contra agrotóxicos baseia-se

apenas na porcentagem de penetração < 5%, e não considera as porcentagens de repelência e de retenção.

Esse critério estabelecido na norma de requisito ISO 27065 (ISO, 2011) foi aprovado pela Portaria nº 246 de 29/06/2011 (BRASIL, 2011) do Ministério do Trabalho brasileiro para EPIs hidro-repelentes com desempenho de nível 2, de acordo com os ensaios realizados com procedimento da norma ISO 22608 (ISO, 2004).

3.4.2. Avaliação da permeação no material impermeável dos EPIs

A permeação é o processo em que um produto químico move através de um material de vestimenta de proteção em um nível molecular e envolve a sorção de moléculas do produto químico em contato (fora) com a superfície de um material, a difusão das moléculas sorvidas no material, e a dessorção de moléculas da superfície oposta (dentro) na amostra media de coleta, de acordo com a norma ISO 6529:2001 (ISO, 2001).

O glyphosate foi utilizado na solução teste para avaliar a permeabilidade do material impermeável utilizado como reforço de proteção a partir da altura dos joelhos das pernas das calças. O procedimento utilizado foi o método A, da norma ISO 6529:2001 (ISO, 2001), específico para produtos químicos líquidos, solúveis em água, em com contato contínuo com o material de vestuário de proteção.

A célula teste foi adaptada a partir da célula descrita na norma ISO 6529:2001 (ISO, 2001), conforme se observa na Figura 6. As adaptações forma a substituição das câmaras 1 e 2 de vidro por câmaras de aço inoxidável com 120 mL de capacidade. Para evitar o contato da solução de glyphosate no aço inoxidável, as duas câmaras foram revestidas internamente com um cilindro de plástico de polietileno flexível.

Esta providencia foi adotada para evitar o contato e a corrosão do aço inoxidável das câmaras pelo glyphosate. Isto porque no glyphosate é corrosivo ao ferro comum e galvanizado.

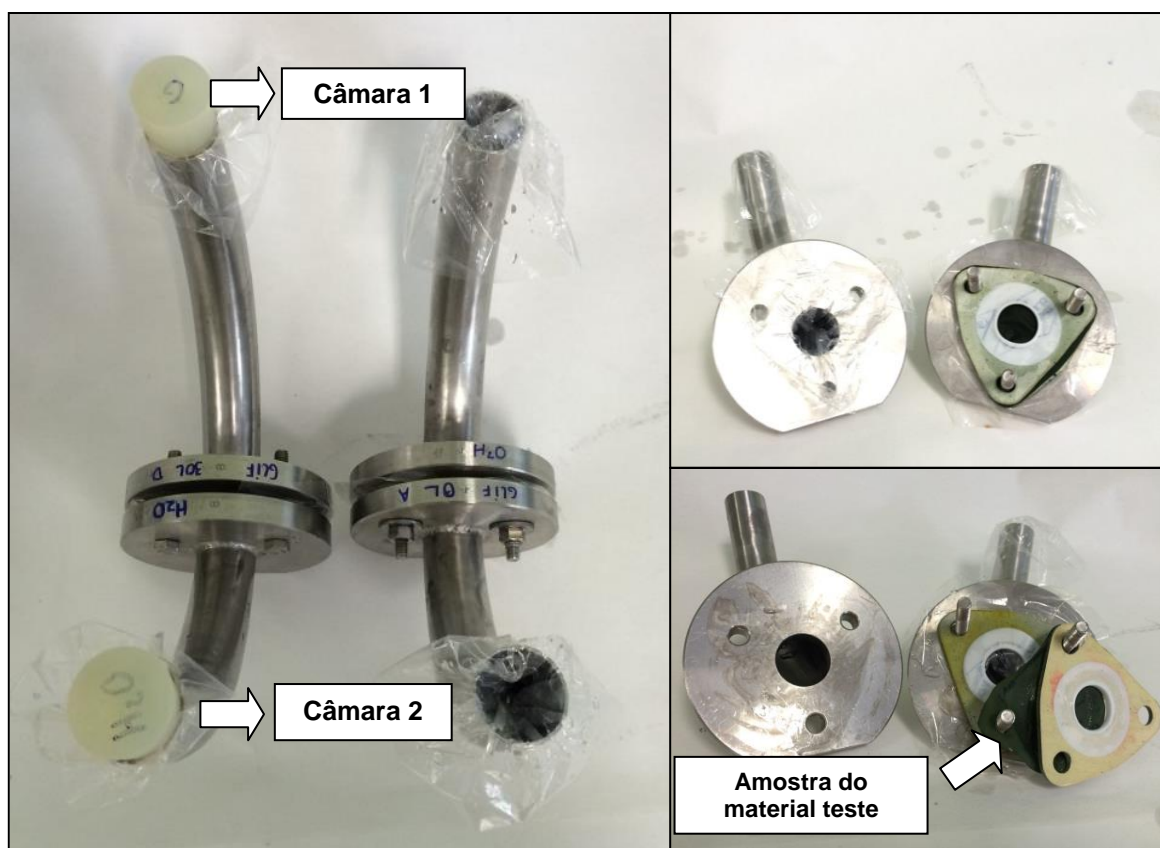


Figura 6. Célula de permeação adaptada a partir da célula descrita na norma ISO 6529:2001 (ISO, 2001) e utilizada no laboratório para avaliação da permeação da substância de referência no material impermeável de reforço na proteção das pernas.

As juntas de vedação utilizadas entre as duas franges de vedação das câmaras foram as originais da marca Pesce Lab Sales, adquiridas do fabricante da célula de permeação estabelecida na norma F 739- 99a (ASTM, 1999). A área de contato das juntas utilizada foi de $4,77 \text{ cm}^2$. As duas juntas são utilizadas para envolver a amostra do material em estudo. As juntas com as amostras do material foram presas com três parafusos metálicos que fixam as franges das câmaras, para evitar o vazamento dos líquidos nas câmaras 1 e 2 (Figura 7).

As amostras avaliadas foram pedaços do material impermeável com $4,5 \text{ cm} \times 4,5 \text{ cm}$ de lado. Os ensaios de resistência à permeação do herbicida glifosato nas amostras do material impermeável foram realizados em uma sala climatizada com a

temperatura ambiente controlada em 21 ± 5 °C e umidade relativa do ar de $60 \pm 10\%$, de acordo com a atmosfera padronizada na norma ISO 139:1998 (ISO, 1998).

As duas câmaras foram abastecidas com 100 mL de líquidos: Câmara 1; com a solução teste de referência, e Camara 2; com o meio de coleta com apenas água deionizada. Em seguida ao abastecimento das duas câmaras, as aberturas das duas câmaras foram fechadas com rolhas de silicone, para evitar o vazamento durante a agitação. As células de permeação foram agitadas em uma câmara incubadora refrigerada com agitação, modelo TE-421, da marca Tecnal. A mesa de agitação foi regulada com a temperatura de 20 °C e a agitação de 100 rpm.

Após os períodos de agitação de 10, 30, 60 e 120 min. do contato inicial das amostras com os líquidos das câmaras, amostras de 4 mL foram coletados nas câmaras 1 e 2, como o auxílio de um micropipetador, totalizando 16 mL. As amostras do meio de coleta foram retiradas com as células dentro da câmara incubadora com ligeira parada da agitação (Figura 7).

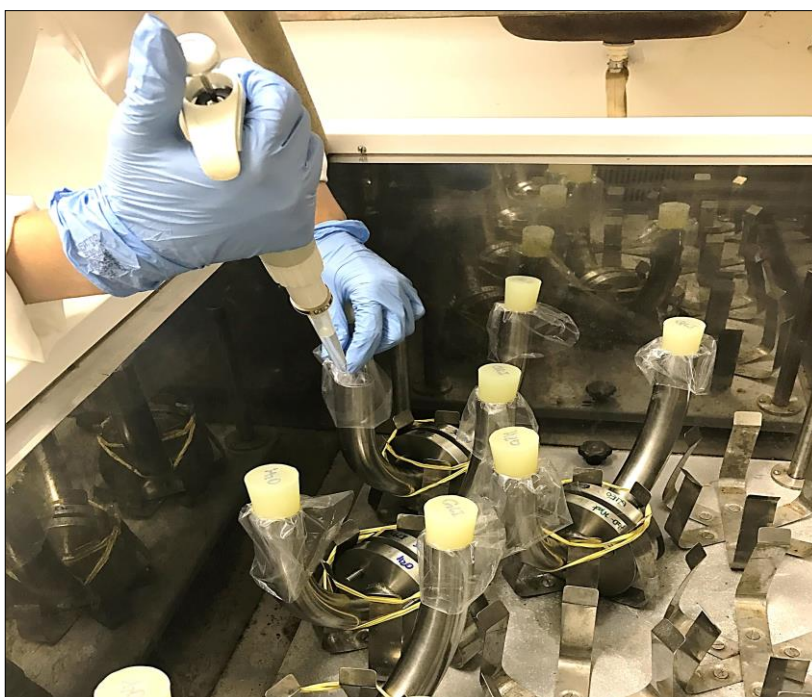


Figura 7. Retirada de amostras do meio de coleta e da solução teste das células de permeação dentro da câmara incubadora de agitação.

A concentração de glyphosate foi quantificada nas amostras do meio de coleta para determinar a quantidade permeada no material impermeável ao longo do

tempo após o contato inicial. Os tempos de detecção das taxas de permeação e permeação cumulativa do produto químico foram registrados e utilizados para calcular permeação com a fórmula citada na norma F 739- 99a (ASTM, 1999), que é a seguinte:

$$P_{i, avg} = \frac{[c_i - c_{i-1}][V_t - (i-1)V_s]}{(t_i - t_{i-1})A}$$

Onde:

i - é o número de indexação para indicar a concentração específica (c_i) que foi medida no tempo (t_i);

T_i - é o tempo decorrido, expresso em minutos, começando com o contato químico inicial e termina com a medida da concentração (c_i);

P_i - é a taxa de permeação, expressa em microgramas por centímetro quadrado por minuto ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$);

C_i - é a concentração, expressa em microgramas por litro ($\mu\text{g}/\text{L}$), do produto químico utilizado no ensaio;

V_t - volume total do meio de coleta, expresso em L;

V_s - volume da amostra discreta retirada da coleta média em L, e

V_i - volume do meio de coleta em T_i em L;

A - é a área, expressa em centímetros quadrados (cm^2), da amostra de material em contato com a calda.

3.4.2.1. Critérios de aprovação do material impermeável

O material impermeável usado com reforço nas pernas das calças a partir dos joelhos até as barras das calças foi classificado em dois critérios e aprovação; o estabelecido na norma ISO 27065:2011 (ISO, 2011) e na norma ISO 16602:2007 (ISO, 2007).

O limite de quantificação do glyphosate estabelecido no método analítico foi de 0,02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (item 4.5.1).

1 - Critério da norma ISO 27065:2011 (ISO, 2001) utilizado é baseado no tempo de ruptura normalizado e no tempo final normalizado.

Os critérios utilizados foram os seguintes:

A - **tempo de ruptura normalizado** ≥ 30 min e;

B - **tempo final normalizado** quando a permeação se normalizar na taxa de $1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$.

O **tempo de ruptura** é definido como o tempo decorrido desde o início do ensaio até ao período de amostragem que precede imediatamente o tempo de amostragem no qual o produto químico de teste é detectado pela primeira vez de acordo com a ISO 6529:2001 (ISO, 2001) - critério A acima.

O **tempo de ruptura normalizado** e o tempo final normalizado são os tempos estabelecidos como requisito da norma ISO 27065:2011 (ISO, 2001) para a aprovação do material impermeável e costuras – critério B acima.

2 - Critério da norma ISO 16602:2007 (ISO, 2007), o material impermeável foi classificado com base nos valores da permeação cumulativa de glyphosate - quantidade de produto químico que permeia na área exposta do material em um tempo específico.

As classes de permeação no material impermeável em função do tempo de permeação cumulativa de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ estão listadas na Tabela 2, com cinco repetições.

Tabela 2. Classes para classificação do material impermeável do conjunto de EPIs de desempenho de nível 3 pela resistência a permeação em função do tempo de permeação cumulativa de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, de acordo com a norma ISO 16602:2007 (ISO, 2007).

Classes	Tempo de permeação (min.) cumulativa de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
4	≥ 120
3	≥ 60
2	≥ 30
1	≥ 10

3.5. Condições Cromatográficas

3.5.1. Análise do Glifosato

O glifosato utilizado foi o ingrediente ativo do produto comercial Roundup® Original, na formulação concentrado solúvel – CS, contendo 480 g.L^{-1} de ingrediente ativo sal de isopropilamina de N-fosfometil glicina, fabricado pela empresa Monsanto. O produto utilizado foi do Lote nº 0485/15, com validade entre 2010 e dezembro de 2015.

O glifosato pertence ao grupo químico das glicinas, cujo nome químico é N – (fosfometil) glicina, com fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$, solúvel em água (25 °C) e insolúvel em solventes orgânicos. O glyphosate está classificado na classe toxicológica III - mediamente tóxicos - faixa azul (TOMLIN, 1997).

As amostras de 4 mL coletas no meio de coleta (câmara 2) foram submetidas ao processo de derivatização do glyphosate, para determinação qualitativa e quantitativa do glifosato em um sistema cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Para a derivatização do glyphosate foi utilizada uma solução tampão de borato (4,676 g de tetraborato de sódio, $\text{PM} = 381,37 \text{ g}$) em 100 mL de água ultra-pura e uma solução de Cloroformato de 9-Fluorenilmetila (0,0065g de FMOC, $\text{PM} = 258,7 \text{ g}$) em 50 mL de acetonitrila. A solução foi preparada com diluíram 1,9 g de tetraborato dissódio em 100 mL de água ultra-pura e 10 mg de FMOC em 10 mL de acetonitrila (LE BOT et al., 2002).

Em um tubo de ensaio de com 1 mL às amostras de 4 mL foi adicionado 0,5 mL de solução de FMOC e 0,075 mL de solução de tetraborato de sódio de. As amostras foram homogeneizadas e permaneceram em repouso por 30 minutos para ocorrência da reação.

Após a derivatização, o excesso de FMOC foi retirado por partição em 3 lavagens com 0,5 mL de acetato de etila. Em seguida as amostras foram transferidas para vials para posterior análise no sistema CLAE.

O sistema de CLAE foi composto com os detectores de fluorescência (Spectrasystem FL3000), para baixas concentrações, conjugado com um detector de UV-Vis, para as maiores concentrações. O equipamento de CLAE utilizado foi da

marca Surveyor LC da marca ThermoFinnigan® com programa Chromquest 4.1, acoplado a um detector UVvisível e fluorescência SpectraSystem FL3000.

A coluna utilizada foi do modelo ACE C18 (4,6 mm X 25 cm), com tamanho de partícula de 5 µm, regulada com a vazão 1 mL/min., o volume de injeção de 10 µL e o tempo de retenção do analito de 4,2 min.

O sistema cromatográfico estava composto por duas fases móveis: acetonitrila pura grau HPLC (fase A) e tampão fosfato, composta com 0,27g de KH₂PO₄ diluído em 1L de água ultra-pura e ajustado o pH para 7,0 com NaOH. Com esta solução, foi preparado 1L da solução com 7% de acetonitrila (93% da solução acima + 7% de acetonitrila) (fase B). A solução foi filtrada em membrana de 0,45 µm e degaseificada em um equipamento de ultrassom por 15 minutos; procedimento modificado de LE BOT et al. (2002).

As condições cromatográficas ajustadas no sistema de HPLC estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições e composição da eluição em gradiente da fase móvel utilizada para a determinação de glifosato por HPLC-FLD-UV/VIS com vazão de 1 mL/min.

Tempo (min.)	Fase Tampão (%)	Acetonitrila (%)
0,01	90	10
7,00	10	90
8,00	10	90
10,00	90	10
13,00	90	10

O comprimento de onda de excitação utilizado no detector de fluorescência foi de 266 nm e de emissão de 316 nm. Os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) foram calculados segundo as fórmulas seguintes:

$$LD = 3,3 \times (s/S) \quad e \quad LQ = 3 \times LD$$

Na formula do LD, **s** é o desvio padrão da equação da curva analítica e **S** é a sensibilidade, expresso pelo coeficiente angular da curva analítica (SILVA, 2006).

O LQ calculado para o glifosato foi 0,024 ug/mL e o LD, 0,008 ug/mL. O limite de leitura linear foi de 0,1 ug/mL. O método foi considerado preciso e exato.

A validação do método foi realizada segundo a recomendação contida na Resolução nº 899 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (BRASIL, 2003).

A relação entre a concentração do glyphosate na solução injetada e a área cromatográfica foi mais bem ajustada na seguinte equação linear: $y = 0,006x + 1795$, com $R^2 = 0,9953$.

3.6. Avaliação quantitativa da exposição dérmica

3.6.1. Câmara de pulverização

A estrutura básica do método utilizado nesse estudo, para realizar a avaliação quantitativa da exposição dérmica, foi a do procedimento estabelecido nas normas ISO 17491- 4: 2008 (ISO, 2008) e ISO 17491-5 2013 (ISO, 2013), com as seguintes adaptações:

1 – O sujeito teste foi substituído por um manequim, conforme o estabelecido na norma ISO 17491-5 2013 (ISO, 2013)

2 – A barra de pulverização foi acrescida de 4 para 5 bicos de pulverização, para tingir todo o corpo do manequim de 1,85 m de altura.

3 - A solução teste usada para a avaliação qualitativa foi acrescida de um agente de massa, de acordo com a norma ISO/TR 14294:2011 (BSI, 2011). O agente de massa utilizado foi o oxicloreto de cobre, de um fungicida cúprico, a partir da formulação comercial Garra 450 WP®.

A câmara do ensaio foi construída com as dimensões de 2,8 x 2,8 m de lado, uma plataforma central giratória com 1,0 m de diâmetro posicionada no centro da câmara e uma barra de pulverização vertical posicionada em um dos cantos da câmara e a 1,5 m de distancia do centro da plataforma central (Figura 8).



Figura 8. Câmara de teste de avaliação da eficiência dos conjuntos de proteção adaptada para avaliação quantitativa de exposição dérmica.

A barra de pulverização foi composta com 5 bicos de pulverização hidráulica, espaçados em 45 cm, com pontas do tipo cone, com disco DC 03 e difusor CR 23.

Os manequins de plástico rígido utilizados foram adaptados da norma ISO 17491-5 2013 (ISO, 2013). Os manequins foram do modelo de um corpo masculino, em pé e com 1,82 m de altura. (Figura 9).

As exposições dérmicas foram quantificadas por meio do procedimento qualitativo descrito na norma ISO 17491- 4: 2008 (ISO, 2008) com a adaptação do marcador de massa - o cátion cobre do fungicida oxicloreto de cobre, segundo a norma ISO/TR 14.294:2011 (BSI, 2011), coletado em um macacão de algodão com capuz, utilizado como dosímetro.

O dosímetro utilizado foi um macacão de tecido com fios de algodão vestido no manequim sobre no conjunto de EPI em avaliação (para avaliação da exposição

dérmica potencial), ou sob (para avaliação da exposição dérmica não controlada), conforme se observa na Figura 9.



Figura 9. Manequins com as vestimentas de amostragem (A) e com conjunto Costal Sarja Ultra (B) sobre as vestimentas de amostragem para a avaliação da eficácia do conjunto de EPI hidro-repelente.

Os macacões foram previamente lavados em máquina industrial de lavar roupas antes de serem utilizados como dosímetro, para a remoção da hidro-repelência do tecido novo.

3.6.2. Avaliação da eficácia dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica

A eficácia dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica foi avaliada por meio da quantificação das exposições dérmicas sobre e sob os conjuntos de EPIs hidro-repelentes (Figura 10), antes e após os usos e lavagens vestidos em manequins de plástico rígido.

A eficiência dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica potencial (EDP), sobre os manequins, foi avaliada antes dos usos e lavagens e da exposição dérmica não controlada (EDNC) pelos conjuntos de EPIs após 10, 20 e 30 ciclos de lavagens em laboratório e passados e não passados à ferro, e 10, 20 e 30 usos em campo por aplicadores de malathion peri-residencial na cidade de Araraquara, SP e lavagens, como descrito no item 4.3. As exposições dérmicas foram quantificadas sobre as partes do corpo dos manequins, de acordo com o procedimento estabelecido pela OECD (1997).

A pulverização da solução teste foi calibrada com 5 Bar de pressão na bomba de pressão e a vazão para $469,83 \pm 3,87$ mL/min. em cada um dos 5 bicos de pulverização, resultando em 2.349,15 mL/min. em toda a barra, de acordo com o procedimento da norma ISO 17491-4 (ISO 2008).

O manequim foi vestido com o macacão dosímetro e ou com as peças do conjunto de EPIs (Figura 10) e afixado no centro da plataforma giratória no centro da câmara (Figura 9). A pulverização foi realizada continuamente durante 1 min. (60 segundos) e, nesse tempo, a plataforma e o manequim giraram 360° no sentido horário.

O marcador de massa da exposição dérmica utilizado na solução teste foi o cátion cobre (Cu) do oxiclreto de cobre da formulação comercial Garra 450 WP[®] (pó molhável; WP, 45% m/m), fabricado pela empresa Oxiquímica Agrocência Brasil Ltda, com a concentração de 300 g/L.

A solução teste foi ajustada para a tensão superficial média de 55,3 dinas/cm, por adição de 0,40% v/v de lauril éter sulfato de sódio (CAS 009004-82-4), a viscosidade foi de 1,47 cP, a condutividade elétrica de 505 mS/cm e o pH médio de 7,2.

3.7. Cátion cobre utilizado como marcador de massa da exposição dérmica

A curva analítica do cátion utilizado como marcador de massa da exposição dérmica cobre foi obtida com uma solução de cloreto de cobre (Tritisol, Merck,

Darmstadt, Alemanha). A solução primária de 1000 mg L⁻¹ foi preparada em ácido clorídrico 0,2 N. As soluções padrão foram preparadas a partir da solução primária.

A determinação do cátion Cu nas soluções foi realizada em chama de ar/acetileno de um espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC e modelo 932 AA. O equipamento foi equipado com uma lâmpada de cátodo multi elemento e regulado com o comprimento de onda de 324.8nm, fenda de 0,5 nM e corrente de 8,0 mA.

A faixa de linearidade da determinação para o cátion Cu foi entre as concentrações de 0,125 e 2,0 mg/L na solução. A curva linear ajustada com os dados foi $y = 0,1281x + 0,0129$ e $R^2 > 0,996$.

O limite de detecção determinado foi 0.040 mg/L e o de quantificação calculado de 0.125 mg/L. O limite de quantificação foi calculado com o procedimento estabelecido pela IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (CURRIE, 1999).

Após a determinação da curva analítica do Cu, foi realizado um teste de fortificação com o tecido do macacão branco utilizado como dosímetro. A recuperação média do Cu do tecido do macacão branco foi de 100,11%.

3.8. Avaliação das exposições sobre o sob os EPIs vestidos nos manequins

Inicialmente foi quantificada a exposição dérmica potencial (EDP) ao marcador da solução teste (Cu) nas partes do corpo do manequim vestido com dois macacões utilizados como dosímetros. O manequim foi vestido com dois macacões para garantir a retenção e quantificação de todo o volume da calda de pulverização retida no dosímetro.

Após as pulverizações, os macacões dosímetros foram cortados em partes pré-determinadas com tesouras e acondicionados em sacos plásticos de polietileno previamente identificados.

As partes seccionadas dos macacões dosímetros correspondem às regiões da cabeça, tronco frente, tronco atrás, braços (direito e esquerdo), perna direita e esquerda frente e perna direita e esquerda atrás.

A extração do marcador da calda de pulverização as partes seccionadas dos macacões dosímetro foi iniciada com a abertura dos sacos plásticos sobre uma mesa em laboratório para evaporação da umidade. Após a secagem dos tecidos das partes dos macacões dosímetros foi realizado o procedimento de extração do marcador com a solução extratora ácida.

3.9. Extração do cátion cobre marcador da exposição à solução teste

A solução extratora do cátion cobre retido nos tecidos das partes dos macacões foi composta com ácido clorídrico (HCl) 0,2 N e adicionada diretamente nos sacos plásticos com as amostras de tecido.

Os volumes de solução extratora utilizado foram: 300 ml para o capuz, 600 ml para o tronco frente e tronco atrás, 500 mL para os braços direito e esquerdo, 800 mL para perna direita frente, 800 mL para perna direita atrás, 800 mL para perna esquerda frente e 800 mL para perna esquerda atrás.

Em seguida as partes do macacão, completamente imersas na solução extratora dentro dos sacos plásticos, foram agitadas em uma incubadora refrigerada com agitação, modelo TE 421 (Tecnal, Brasil), por 4 horas a 20 °C e rotação de 100 rpm.

Após a agitação, 15 mL da solução extratora foram retirados com pipeta de cada amostra e filtrados em filtro quantitativo da marca da marca Nalgon de filtração rápida com 7,5 micras de porosidade. O cátion de Cu foi quantificado após filtração por espectrofotometria de absorção atômica (OLIVEIRA; MACHADO-NETO, 2003) (Figura 10).

As concentrações do cátion pertencentes às amostras de tecido dos macacões dosímetros e da solução teste pulverizada nos manequins foram utilizados para determinar as EDP e as exposições dérmicas não controladas; que penetraram nos conjuntos de EPIs; atingiram e ficaram retidas no macacão dosímetro vestidos nos manequins sob os EPIs.

A EDP total que atingiu o macacão dosímetro foi de 117,24 mL/min, que corresponde a 4,99 % da solução teste pulverizada nos cinco bicos da barra vertical da câmara.



Figura 10. Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo GBC 932 AA.

As EDP nas partes do macacão foram de: 8,28 mL/min no capuz, 20,95 mL/min no tronco frente, 26,26 mL/min tronco atrás, 8,28 mL/min no braço direito, 12,92 mL/min no braço esquerdo, 9,83 mL/min na perna direita frente, 10,83 mL/min na perna direita atrás, 5,33 mL/min na perna esquerda frente e 14,82 mL/min na perna esquerda atrás.

3.10. Cálculo da eficácia dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica

A eficiência dos conjuntos foi calculada para cada parte do corpo e em relação à EDP dos manequins. A eficácia do conjunto de EPI no controle da exposição dérmica ao longo dos ciclos de lavagens tanto no laboratório como no campo foi calculada com a fórmula usada por Tácio et al. (2008), que é a seguinte:

$$\text{Efic} = \frac{[(EDP - EDNC)]}{EDP} \times 100(\%)$$

Nesta fórmula:

EDP = Exposição dérmica potencial avaliada. E

EDNC = Exposição dérmica não controlada pelos conjuntos de vestimentas de proteção individual.

Pelos valores de eficácia (**Efic**), os conjuntos de EPIs foram classificados com aprovados ou reprovados pelo coeficiente de redução da exposição dérmica para vestuário permeável padrão de 95% de eficácia, citado por Lundehn et al. (1992).

Pelos valores de eficácia (**Efic**), os conjuntos de EPIs também foram classificados pelas taxas de penetração aceitáveis através de equipamentos de proteção permeáveis dos três modelos citados por Lundehn et al. (1992), que são as seguintes:

- **Modelo Inglês UK-POEM** – 2% - 20% de penetração, ou;
98% - 80% de eficácia.
- **Modelo Germânico** - 5% de penetração, ou;
95% de eficácia.
- **Modelo Europeu EUROPOEM** - 20% de penetração, ou;
80% de eficácia.

3.10.1. Proposta para classificação dos conjuntos de EPIs base na eficácia e na porcentagem de penetração para determinação da vida útil

Na revisão bibliográfica realizada, não foi encontrado um valor de referência para se determinar a vida útil dos conjuntos de EPIs contra os agrotóxicos baseado na eficácia avaliada por meio do controle da exposição dérmica e em função do número de lavagens em condições de laboratório e de usos e lavagens em condições de campo.

Portanto, com base em critérios de aceitação de penetração de líquidos pulverizados em conjuntos de EPIs hidro-repelentes utilizados na bibliografia especializada se propõe um critério de aceitação de eficácia aprovar ou reprovar os conjuntos de EPIs contra agrotóxicos com base na avaliação da exposição dérmica

potencial, quantificada em condições de laboratório com o procedimento quantitativo adaptado nesse trabalho.

A eficácia pode ser avaliada em conjuntos de EPIs hidro-repelentes usados condições de campo ou em condições de laboratório com o método adaptado nesse trabalho.

O critério de aceitabilidade ora proposto foi baseado em valores de penetração e de eficácia citados na bibliografia especializada para EPI permeável.

Lundehn et al. (1992) citam o coeficiente de redução da exposição dérmica para vestuário permeável padrão de 0,95, ou 95% de eficácia. Esses autores citam também citam uma comparação dos três modelos europeus de aceitação de penetração da exposição dérmica em vestimentas permeáveis com base na taxa de penetração nos EPIs permeáveis.

As taxas de penetração aceitáveis em equipamentos de proteção permeáveis dos três modelos citados por Lundehn et al. (1992) são as seguintes:

- **Modelo Inglês UK-POEM** – 2% - 20% de penetração, ou;
98% - 80% de eficácia.
- **Modelo Germânico** - 5% de penetração, ou;
95% de eficácia.
- **Modelo Europeu EUROPOEM** - 20% de penetração, ou;
80% de eficácia.

Portanto, se propõe no presente trabalho três classes para determinar a vida útil dos conjuntos de EPIs com base no valor de eficácia; calculada de acordo com o item 4.10.

As classes propostas para determinar a vida útil dos EPIs com agrotóxicos pelo número de usos e/ou lavagens são:

Classe 1 – Eficácia \geq 95% - 100%

Classe 2 – Eficácia \geq 90% - < 95%

Reprovado – Eficácia < 90%.

3.11. Análise Estatística dos dados

Os dados do ensaio de avaliação da penetração da solução teste nos **materiais e nas costuras** e de **eficácia dos conjuntos de EPIs** no controle da exposição dérmica na câmara de pulverização foram analisados estatisticamente por meio do delineamento experimental inteiramente ao acaso.

As análises estatísticas realizadas foram a de **variância** pelo teste F, e quando o F foi significativo, o teste de Scott & Knott ($p=0,05$), para **comparação de médias**. O teste de Scott & Knott utiliza a razão de verossimilhança para atestar a significância de que n tratamentos podem ser divididos em grupos que maximizem a soma de quadrados entre grupos (SCOTT e KNOTT, 1974).

As análises de variância e de comparação de médias foram realizadas com o programa computacional Assistat 7.7. beta Registro: 0004051-2 (SILVA et al., 2016).

Os dados de **repelência, retenção e penetração**, calculados em porcentagem, foram analisados por meio do delineamento estatístico inteiramente ao acaso e no esquema fatorial **3 x 4**, onde:

1º fator - Procedimentos de uso: Laboratório passado e não passado e usado e lavado no campo.

2º fator - Ciclos de lavagens: 0, 10, 20 e 30.

Os dados de **eficácia dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica**, calculados em porcentagem de controle da exposição dérmica (**Efic**), foram analisados por meio do delineamento estatístico inteiramente ao acaso e no esquema fatorial **2 x 4**, onde:

1º fator - Procedimentos de uso: laboratório passado/campo e não passado.

2º fator - Ciclos de lavagens: 0, 10, 20 e 30.

4. RESULTADOS

4.1. Estudos com os materiais e costuras dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes

4.1.1. Classificação do conjunto de EPIs pelos critérios das normas ISO 27065:2011

Os valores médios das porcentagens de penetração das soluções testes no material e nas costuras simples e rebatida dupla dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes antes e após 10, 20 e 30 usos e lavagens, de acordo com os três procedimentos de uso, se encontram na Tabela 4, e os valores com os resultados dos testes estatísticos encontra-se nas tabelas dos apêndices A, B e C.

A solução aquosa de malathion penetrou mais e a solução oleosa menos que a solução de referência no material e nas costuras do conjunto de EPI. As três soluções teste penetraram mais nas costuras que no material, e, entre as costuras; sendo na costura rebatida dupla a maior penetração que na costura simples (Tabela 4).

Com a solução de referência, o conjunto de EPI é aprovado apenas com a costura simples sem usos e lavagens e pelo material com até 20 usos e lavagens em condições de campo e com até 30 lavagens apenas em condições de laboratório.

A solução oleosa de malathion penetrou menos no material e aprova o conjunto de EPI em todos os procedimentos e número de usos e lavagens realizados nos EPIs. Por outro lado, os dois tipos de costuras com os três procedimentos reprovam o conjunto de EPI.

A solução aquosa de malathion penetrou mais que as outras duas soluções, principalmente nos dois tipos costuras, com os maiores valores de penetração. Entretanto, essa solução aprova o material com até 30 lavagens em condições de laboratório e reprovam com até 10 usos e lavagens em condições de campo.

A operação de passar as peças do conjunto de EPI hidro-repelente na maioria das condições de estudo não reduziu significativamente a penetração das soluções

no material e nas costuras, exceto na costura simples e a partir de 10 lavagens com as soluções de referência e oleosa de malathion.

Com a solução de referência, apenas o material foi aprovado com até 30 lavagens em condições de laboratório, não passados e passados a ferro quente (Tabela 4).

O material dos conjuntos usados pelos trabalhadores em nebulização do malathion para o controle químico do mosquito da dengue em condições de campo foi aprovado para até 20 ciclos de lavagens com a solução de referência, apenas sem usos e lavagens com a solução aquosa de malathion e até 30 com a solução oleosa (Tabela 4).

Tabela 4. Porcentagem de penetração das três soluções testadas do material e das costuras do conjunto de EPI.

Proc. de Uso	Solução de referência				Sol. Aquosa malathion				Sol. Oleosa malathion			
	Material - Número de Lavagens											
	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
Lab. Passado	1,4 aA	1,6 aA	2,4 aA	1,7 bA	1,4 aA	2,0 aA	2,0 bA	1,7 bA	0,5	0,6	0,5	0,2
Lab. Sem Passar	1,4 aA	1,5 aA	2,1 aA	2,4 bA	1,4 aA	3,3 aA	2,1 bA	4,3 bA	0,8	0,6	1,0	1,2
Campo Sem Passar	1,6 aB	2,7 aB	4,8 aB	72,2 aA	1,8 aC	5,9 aC	20,5 aB	68,0 aB	0,7	0,5	0,4	0,2
Costura Simples - Número de Lavagens												
Lab. Passado	1,2 aB	2,8 bB	10,8 cb	38,1 bA	43,8	50,3	46,2	54,4	6,4 aC	2,5 cC	22,6 bB	45,9 aA
Lab. Sem Passar	1,2 aB	47,2 aA	49,2 bA	56,4 aA	37,0	66,4	64,8	62,1	6,4 aC	50,6 aA	30,1 aB	34,7 bB
Campo Sem Passar	3,6 aB	56,4 aA	62,0 aA	67,5 aA	42,6	57,5	59,9	55,5	0,4 aB	7,5 bA	37,2 aA	37,4 bA
Costura Rebatida Dupla - Número de Lavagens												
Lab. Passado	32,8 bB	53,2 bA	63,0 aA	58,7 aA	11,9	60,9	65,6	61,5	11,9	27,9	33,8	45,3
Lab. Sem Passar	33,1 bB	56,2 bA	59,2 aA	60,6 aA	12,8	51,2	55,7	56,5	11,9	25,2	17,8	26,8
Campo Sem Passar	53,7 aB	69,0 aA	57,8 aB	66,9 aA	10,6	52,8	49,9	46,4	10,6	36,6	28,8	36,7

Critério norma ISO 27065: **Aprovado (Penetração ≤ 5%) e Reprovado (penetração ≥ 5%).**

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Skott Knott ($p < 0,05$).

A perda de proteção dos conjuntos usados no campo é devida principalmente ao próprio uso na nebulização, como caminhada com movimentos que provocam o contato entre as superfícies externas do material do conjunto de EPI e o contato do nebulizador transportado nas costas do trabalhador. Assim, o uso do conjunto de EPI causa desgaste na hidro-repelência do material e perda da proteção contra as gotas nebulizadas.

Pelos resultados dos ensaios contidos na Tabela 4 com a solução de referência, o conjunto de EPI contra agrotóxicos se classifica como reprovado, não atende o critério de aprovação da norma de requisito ISO 27065:2011 devido à penetração na costura rebatida dupla. Entretanto, foi aprovado para o trabalho com agrotóxicos e obteve os seguintes números de CA do capuz: nº 29.321 e calça e da camisa: nº 29.322.

Verifica-se que há diferenças de resultados entre os ensaios realizados com as amostras do conjunto de EPI ensaiam no laboratório para a obtenção de CA, - que o aprovou pelo critério da norma de requisito aplicável, e os contidos na Tabela 5 – que o reprova pelo mesmo critério normalizado.

Essa diferença evidencia a necessidade da implementação e obrigatoriedade legal de acreditação de organismos de avaliação da conformidade – OAC (laboratórios) e Organismos de Certificação de Produtos – OCP para o controle da produção de EPI contra os agrotóxicos.

4.2. Estudo da retenção e da repelência com os materiais e costuras dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes

Os valores médios das porcentagens de retenção das soluções testes no material e nas costuras simples e rebatida dupla dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes antes e após 10, 20 e 30 usos e lavagens de acordo com os três procedimentos de uso se encontram na Tabela 5, e os valores com os resultados dos testes estatísticos encontra-se nas tabelas dos apêndices D, E e F.

De maneira geral, a retenção das três soluções foi menor no material que nas costuras e maior na costura rebatida dupla que na simples. Nas amostras sem usos e lavagens, a retenção no material variou entre 0,6 a 3,0%, na costura simples entre 2,9 e 61,2% na costura rebatida dupla, entre 21,5 e 69,7% (Tabela 5).

O número de usos e lavagens não alterou significativamente a retenção da solução oleosa de malathion no material. Por outro lado, a retenção da solução de referência foi significativamente maior com 30 lavagens no laboratório sem passar e usado e lavado nas amostras do material, e com a solução aquosa de malathion com 20 usos e lavagens em condições de campo.

O número de usos e lavagens aumentou significativamente a retenção da solução de referência nas amostras com a costura simples no procedimento de uso no campo a partir de 10 usos e lavagens e de 20 usos e lavagens em condições de laboratório e sem passar com ferro quente. Com a solução oleosa de malathion a retenção foi significativamente maior nas amostras de costura simples com 10 e 30 lavagens. O número de usos e lavagens não alterou significativamente a retenção das soluções testada nas amostras de costura rebatida dupla (Tabela 5).

O aumento da retenção das soluções testes nas amostras com costuras pode ser explicado pela presença dos poros feitos pela agulha nos tecidos, que são muito maiores que os poros normais do tecido. Com o aumento no número de usos e lavagens, a porosidade deve aumentar.

Assim, a retenção maior nas amostras da costura rebatida dupla se explica pelo contato direto das caldas nos poros abertos pela agulha. Nos poros maiores, maior quantidade das soluções penetra e fica retida.

O aumento da retenção das soluções testadas, e principalmente as com malathion, nas amostras do conjunto de EPI pode dificultar a higienização, aumenta a exposição dérmica e, conseqüentemente, o risco de intoxicação do trabalhador.

Tabela 5. Porcentagem de retenção do material e das costuras do conjunto de EPI com as três soluções testadas.

Proc. de Uso	Solução de referência				Sol. Aquosa Malathion				Sol. Oleosa Malathion			
	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
	Material - Número de Lavagens											
Lab. Passado	2,1 aA	2,6 aA	2,4 aA	3,1 cA	2,3 aA	3,1 aA	2,4 bA	4,3 bA	1,8	0,5	1,4	1,4
Lab. Sem Passar	2,1 aA	2,1 aB	3,9 aB	6,5 bA	2,5 aA	5,8 aA	6,4 bA	9,2 bA	0,6	2,1	5,4	4,0
Campo Sem Passar	3,0 aB	3,6 aB	6,1 aB	15,5 aA	3,0 aC	9,1 aB	21,2 aA	25,1 aA	2,3	3,5	3,7	6,3
	Costura Simples - Número de Lavagens											
Lab. Passado	3,1 aA	8,8 bA	6,6 bA	15,3 cA	14,8	25,2	18,5	22,1	9,8 aC	9,7 cC	46,4 aA	23,7 bB
Lab. Sem Passar	2,9 aC	17,9 bB	22,2 aB	40,0 aA	15,5	28,8	29,0	33,2	12,0 aC	41,5 bB	52,8 aA	61,2 aA
Campo Sem Passar	2,9 aB	31,2 aA	32,6 aA	29,3 bA	20,2	38,7	37,0	40,9	3,9 aB	57,3 aA	58,1 aA	59,3 aA
	Costura Rebatida Dupla - Número de Lavagens											
Lab. Passado	21,5	28,9	31,6	33,0	30,6	39,8	29,9	34,3	46,2	55,7	48,8	49,5
Lab. Sem Passar	22,1	39,7	35,5	43,3	40,2	36,6	39,7	37,3	51,7	80,5	77,1	72,3
Campo Sem Passar	27,6	26,4	38,8	30,0	26,6	45,5	46,0	51,0	66,9	61,8	69,7	58,7

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Skott Knott ($p < 0,05$).

Os valores médios das porcentagens de repelência das soluções testes no material e nas costuras simples e rebatida dupla dos conjuntos de EPIs hidro-repelentes antes e após 10, 20 e 30 usos e lavagens de acordo com os três procedimentos de uso se encontram na Tabela 6, e os valores com os resultados dos testes estatísticos encontra-se nas tabelas dos apêndices G, H e I.

De uma maneira geral, a relação entre os valores das porcentagens de repelência entre o material e os dois tipos de costuras foi inversamente proporcional à das porcentagens de retenção. A repelência foi maior no material e menor nas amostras com a costura rebatida dupla e intermediária com a costura simples.

Entre as soluções, o comportamento também foi inversamente proporcional ao da retenção. A solução mais retida foi a menos repelida no material e, mas amostras com as costuras.

O procedimento de uso dos conjuntos de EPIs não alterou significativamente a porcentagem de repelência nas amostras do material com a solução oleosa de malathion. Entretanto, o procedimento de uso e lavagem no campo reduziu significativamente a porcentagem de repelência a partir de 10 uso e lavagem com a solução aquosa e com 30, com a solução de referencia.

Esta não significância pode ser explicada ao alto coeficiente de variação (68,7%) da análise estatística, o que indica que as amostras não são homogêneas. Além disso, analisando o fator procedimento e lavagem separadamente, verifica-se que são significativamente diferentes. Entretanto, com a solução aquosa, a repelência foi reduzida significativamente a partir de 10 usos e lavagens e com os três procedimentos.

A repelência nas amostras com a costura simples foi alterada significativamente pelos procedimentos de uso e lavagem e pelo número de usos e lavagens e com as três soluções testadas.

A repelência das amostras com a costura simples foi reduzida significativamente a partir de 10 usos e lavagens no campo e lavada e não passadas em condições de laboratório com as soluções de referencia e oleosa de malathion, e a partir de 20 lavagens e passadas com ferro quente e com a solução oleosa de malathion (Tabela 6).

Tabela 6. Porcentagem de repelência do material e das costuras do conjunto de EPI com as três soluções testadas.

Proc. de Uso	Solução de Referência				Sol. Aquosa Malathion				Sol. Oleosa Malathion			
	0	10	20	30	Material - Número de Lavagens				0	10	20	30
Lab. Passado	96,5 aA	95,7 aA	95,2 aA	95,1 aA	95,9 aA	94,5 aA	95,6 aA	94,0 aA	97,7	98,9	98,1	98,4
Lab. Sem Passar	96,5 aA	96,4 aA	97,1 aA	91,1 aA	95,9 aA	94,5 aA	95,6 aA	94,0 aA	98,6	97,3	93,4	94,8
Campo Sem Passar	95,4 aA	93,7 aA	89,4 aA	12,5 bB	95,4 aA	84,9 bB	58,3 bC	6,9 bB	96,7	96,0	95,9	93,4
Costura Simples - Número de Lavagens												
Lab. Passado	95,6 aA	88,4 aA	82,6 aA	46,5 aB	45,4 aA	31,8 aB	51,8 aA	20,9 aC	61,3 bA	75,0 aA	31,8 aB	43,7 aB
Lab. Sem Passar	95,8 aA	35,9 bB	28,5 bB	12,7 bC	40,0 aA	4,8 bB	4,0 bB	4,6 bB	81,6 aA	7,9 bB	17,0 aB	4,1 bB
Campo Sem Passar	93,5 aA	12,4 cB	5,4 cB	3,2 bB	37,2 aA	3,7 bB	3,1 bB	3,6 bB	95,7 aA	5,2 bB	5,1 bB	4,3 bB
Costura Rebatida Dupla - Número de Lavagens												
Lab. Passado	45,4	17,7	5,4	8,3	57,9 aA	7,8 aB	4,4 aB	4,8 aB	42,2	23,1	17,4	5,1
Lab. Sem Passar	45,4	4,1	5,3	3,7	53,0 aA	12,1 aB	4,6 aB	6,1 aB	42,2	2,2	5,0	0,9
Campo Sem Passar	18,7	4,6	3,3	3,0	62,7 aA	1,6 aB	4,1 aB	2,6 aB	22,5	1,9	1,5	4,6

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Skott Knott ($p < 0,05$).

4.3. Resistência à permeação e classificação pelos critérios das normas ISO 27065: 2011 e ISO 16602:2007

O material impermeável composto por nylon resinado usados nos conjuntos de EPIs lavados no laboratório e usados e lavados no campo por até 30 ciclos se classifica na classe 4 da norma ISO 16602 (ISO, 2007) e como aprovado pelo critério da norma ISO 27065 (ISO, 2011) (Tabela 7). Portanto, o material impermeável atende aos critérios de aprovação das duas normas consideradas.

Tabela 7. Classificação de resistência à permeação do glifosato na formulação diluída a 5% de ingrediente ativo

Tempo de Coleta (min)	ISO 16602 (Média $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)			ISO 27065 (Média Cumulativa $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)		
	Laboratório	Campo	Classe	Laboratório	Campo	Classe
10	0,8868	6,9686	4	0,00887	0,6969	–
30	3,2684	8,4387	4	0,2095	0,7843	Aprovado
60	4,6116	16,695	4	0,2588	1,0712	–
120	18,5058	25,5071	4	0,4938	1,2302	–

Critério de Aprovação: ISO 16602 (ISO, 2007) - Permeação < 150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

ISO 27065 (ISO, 2011) - Permeação 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ > 30 min.

4.4. Eficiência e vida útil das vestimentas de proteção individual hidro-repelentes

A eficiência dos conjuntos de EPIs no controle da exposição dérmica aos agrotóxicos após sofrerem os três procedimentos de uso e os números de usos e lavagens em condições de campo e lavagem sem passar em condições de laboratório se encontra na Tabela 8. Os valores de eficácia são superiores a 98% e classifica todos os conjuntos de EPIs como aprovados por todos os critérios citados por Lundehn et al. (1992) e na classe 1 (Eficácia $\geq 95\%$) proposta nesse trabalho.

Portanto, mesmo com as reprovações das amostras do material e das costuras pelo critério de penetração estabelecido na norma ISO 27065:2011 (ISO, 2011) antes e após determinados número de lavagens e procedimentos de uso, os conjuntos de EPIs atendem a todos os critérios de proteção, ou de eficácia avaliada pelo método adaptado nesse trabalho, estabelecidos nos trabalhos citados.

A eficácia dos EPIs usados nas aplicações do inseticida malathion, para o controle do mosquito da dengue, e lavados em condições de campo foi significativamente menor que a dos lavados em laboratório passados e não passados apenas com 10 e 20 ciclos de lavagens; embora os valores sejam superiores a 98%. Em condições de laboratório, os 30 ciclos de lavagens e passados a ferro quente não reduzem significativamente a eficiência dos EPIs. Esse resultado é devido ao procedimento de lavagem utilizado; o nº 8 – denominado de suave, estabelecido na norma ISO 6330:2000 (ISO, 2000).

Com até 30 ciclos de usos e lavagens a eficácia de todos os conjuntos de EPIs em condições de campo e somente lavagens e passados com ferro quente em condições de laboratório foi superior a 99%. Com o mesmo método de avaliação adaptado e utilizado nesse trabalho, Espanhol-Soares et al. (2013) constaram eficácia de 100% de um conjunto de EPI confeccionado com tecido com 100% dos de algodão.

Os conjuntos foram usados por trabalhadores em aplicações de agrotóxicos nas culturas de cana-de-açúcar e citros e lavados em condições de campo. A eficiência das vestimentas no controle da exposição dérmica variou entre 93% e 97% na cultura de cana-de-açúcar e entre 97% e 98% na cultura de citros.

A eficiência dos conjuntos apenas lavados em condições de laboratório foi superior à 97% (ESPANHOL-SOARES et al., 2013). Portanto, esses resultados são similares aos obtidos nesse estudo de proteção dos trabalhadores que realizam a nebulização do inseticida malathion para o controle do mosquito da dengue (Tabela 8).

Tabela 8. Valores médios da eficiência dos conjuntos de EPIs lavados e passados em condições de laboratório e usados por trabalhadores em nebulização do inseticida malathion para o controle do mosquito da dengue.

Procedimentos de Uso	Número de Usos e Lavagens											
	0			10			20			30		
	% CED	% Pen.	CP	% CED	% Pen.	CP	% CED	% Pen.	CP	% CED	% Pen.	CP
Lab. Passado	99,1 aA	0,9	1	99,2 aA	0,8	1	99,2 aA	0,8	1	99,4 aA	0,6	1
Campo	99,1 aA	0,9	1	98,3 bB	1,7	1	99,0 bB	1,0	1	99,1 aA	0,9	1
F = 4,53 *												
CV(%) = 0,27												
	% CED	% Pen.	CP	% CED	% Pen.	CP	% CED	% Pen.	CP	% CED	% Pen.	CP
Lab. Sem Passar	99,1 aA	0,9	1	99,4 aA	0,6	1	99,5 aA	0,5	1	99,4 aA	0,6	1
Campo	99,1 aA	0,9	1	98,3 bB	1,7	1	99,0 bB	1,0	1	99,1 aA	0,9	1
F = 6,97 *												
CV(%) = 0,26												

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

% CED = % de controle da exposição dérmica

CP = Classe Proposta de Acordo com Ludehn et al (1992).

4.4.1. Eficiência da vestimenta de proteção nas partes do corpo

A eficácia do conjunto de EPI na proteção das partes do corpo após as lavagens em condições de laboratório e passados e não passados com ferro quente se encontra na Tabela 9, e usados e lavados em condições de campo, na Tabela 10.

Os valores de porcentagens de controle da exposição dérmica nas partes avaliadas foram superiores a 97,5 %. Portanto, as lavagens e os tratamentos não reduziram a eficiência desses conjuntos de proteção.

Entretanto, na Tabela 10, verifica-se que com 20 e 30 lavagens ocorreram reduções estatisticamente significativas, em relação a 10 lavagens, na porcentagem de controle da exposição dérmica nas partes do tronco atrás e perna direita atrás, e apenas com 30 lavagens no capuz, no tronco frente e atrás, no braço esquerdo e na perna direita frente.

Com a passagem com ferro quente, ocorreram reduções significativas com 30 lavagens, em relação a 10 e 20 lavagens, em todas as partes do corpo, exceto nas partes de trás das pernas direita e esquerda. Estas reduções podem ser devido a variações no tecido, principalmente devido ao tratamento desuniforme com o composto hidro-repelente. Além disso, os valores de porcentagem de eficiência foram semelhantes para as vestimentas passa e não passadas com ferro quente.

A porcentagem de controle da exposição dérmica nas partes do corpo dos conjuntos de EPIs usados e lavados em condições de campo foi reduzida significativamente apenas com 30 usos e lavagens e nas regiões do tronco, frente e atrás, braço direito e esquerdo, e perna direita atrás e perna esquerda frente (Tabela 10).

Tabela 9. Valores médios da eficiência das partes do corpo do conjunto de EPI na condição sem passar com ferro quente e passado com ferro quente, com todos lavados em laboratório.

Partes do Corpo Lab. Sem Passar	Número de Lavagens sem passar com ferro quente			
	0	10	20	30
Capuz	99,65 aA	99,79 aA	99,75 aA	98,84 bB
Tronco Frente	99,39 aA	99,77 aA	99,66 aA	97,51 bD
Tronco Atrás	99,53 aA	99,84 aA	98,88 bB	98,35 bC
Braço Direito	99,49 aA	99,46 aA	99,16 aB	98,96 aB
Braço Esquerdo	99,62 aA	99,49 aA	99,40 aA	98,47 bC
Perna Direita Frente	99,66 aA	99,63 aA	99,25 aB	98,76 bB
Perna Direita Atrás	99,70 aA	99,45 aA	98,78 bB	99,40 aA
Perna Esquerda Frente	99,69 aA	99,68 aA	99,22 aB	99,57 aA
Perna Esquerda Atrás	99,80 aA	99,67 aA	99,48 aA	99,42 aA
F = 3,65**				
CV(%) = 0,40				
Partes do Corpo Lab. Passado	Número de Lavagens e passados			
	0	10	20	30
Capuz	99,65 aA	99,74 aA	99,67 aA	99,30 bB
Tronco Frente	99,47 aA	99,67 aA	99,69 aA	97,51 bC
Tronco Atrás	99,53 aA	99,76 aA	98,88 bB	98,08 bB
Braço Direito	99,39 aA	99,46 aA	98,93 aB	98,20 bB
Braço Esquerdo	99,62 aA	99,44 aA	98,67 bB	98,51 bB
Perna Direita Frente	99,46 aA	99,51 aA	99,08 bB	98,76 bA
Perna Direita Atrás	99,50 aA	99,47 aA	98,78 bB	99,18 aA
Perna Esquerda Frente	99,59 aA	99,68 aA	99,08 bB	99,14 bA
Perna Esquerda Atrás	99,80 aA	99,70 aA	98,67 bB	99,47 aA
F = 3,75**				
CV(%) = 0,41				

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 10. Valores médios da eficiência das partes do corpo do conjunto de EPI usado pelos trabalhadores em nebulização do inseticida malathion, para o controle do mosquito da dengue, e lavados em condições de campo.

Partes do Corpo Campo Sem Passar	Número de Lavagens			
	0	10	20	30
Capuz	99,65 aA	99,3 aA	99,36 aA	98,63 aA
Tronco Frente	99,59 aA	99,73 aA	99,64 aA	97,51 bB
Tronco Atrás	99,04 aA	99,72 aA	98,88 aA	96,02 bC
Braço Direito	99,58 aA	99,46 aA	97,93 bB	98,49 bA
Braço Esquerdo	99,62 aA	98,18 bB	99,12 aA	97,93 aA
Perna Direita Frente	98,85 aA	99,27 aA	98,84 aA	98,76 aA
Perna Direita Atrás	99,60 aA	99,33 aA	98,78 bA	98,07 bB
Perna Esquerda Frente	99,72 aA	99,68 aA	97,87 bB	98,08 bB
Perna Esquerda Atrás	99,80 aA	98,95 bA	98,48 bB	99,10 bA
F = 4,33**				
CV(%) = 0,63				

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade.

5. DISCUSSÃO

A solução oleosa de malathion, entre as três soluções estudadas, foi a que menos penetrou no material (< 1%), mas foi a que mais ficou retido nas costuras dos conjuntos de EPIs contra agrotóxicos com até 30 usos e lavagens nos três procedimentos de uso estudados.

Por outro lado, a solução aquosa de malathion, entre as três, foi a que mais penetrou no material e nas costuras do conjunto de EPI. A penetração da solução de referência de glyphosate foi intermediária às de malathion (< 5%).

A calda aquosa de malathion, atualmente utilizada no controle do vetor *A. aegypti* foi a que mais penetrou nos conjuntos de EPIs utilizados em campo e reprovou o material a partir de 10 usos e lavagens. Essa maior penetração se explica pelo desgaste que os EPIs sofreram - devido ao uso no campo, e por não

terem sido passados com o ferro quente; que recupera a hidro-repelência dos materiais dos EPIs.

Barreto et al. (2013) citam que a passagem a ferro quente, para a fixação do tratamento de hidro-repelência, aumenta o ângulo de contato das gotas com o tecido. O passamento com o ferro quente aumenta mais a repelência dos materiais mais que a outras fontes de calor, como o forno convencional.

No presente estudo a passagem a ferro elétrico quente reduziu as perdas de proteção dos materiais. O calor causa o levantamento vertical das cadeias carbônicas abertas do fluorcarbono, em relação à superfície do tecido, o que dificultada o contato direto das gotículas dos líquidos com os poros entre os fios e com os próprios fios do material (BARRETO et al., 2013).

Com o levantamento das cadeias carbônicas, causado pelo contato com a alta temperatura do ferro elétrico quente, ocorre o aumento a cobertura da superfície dos poros e reduz a penetração das soluções teste (WU et al., 2013).

Machera et al. (2009), constataram que a penetração do inseticida malathion a base de óleo em material composto por 100% de algodão tratado com substância hidro-repelente Nano Tex foi de 18,7%, após cinco lavagens, e de 2,4% após quinze lavagens do material composto com 50% de fios de algodão e 50% de fios de poliéster. Estes materiais foram lavados em máquina doméstica e na temperatura de 60 °C.

O aumento da penetração da solução aquosa de malathion e da solução referência aumentou proporcionalmente com o aumento do número de lavagens dos materiais e costuras. Esse efeito provavelmente ocorre devido ao aumento das áreas dos poros e pelo desfiamento ou esgarçamento dos fios de algodão, ou pela remoção do fluorcarbono dos materiais, pelo desgaste e limpeza dos mesmos (QAYNOR et al., 1999).

A solução oleosa de malathion a 5% tem tensão superficial de 37,3 dinas/cm e viscosidade de 44,7 cP.

A solução aquosa de malathion tem tensão superficial de 33,3 dinas/cm e viscosidade de 2,28 cP.

A solução referência tem tensão superficial de 47,8 dinas/cm e viscosidade de 1,34 cP.

A alta viscosidade da solução oleosa dificultou a penetração no material, inclusive nos EPIs que foram utilizados em campo e sofreram o desgaste do uso que não sofreram os apenas lavados em condições de laboratório.

Por outro lado, a maior penetração da solução aquosa de malathion provavelmente ocorreu devido à menor viscosidade, que foi praticamente 20 vezes menor do que a oleosa.

Assim, constata-se que os maiores valores de penetração no material, no procedimento de uso campo, estão relacionados aos menores valores de viscosidade das formulações estudadas.

Esta relação também foi constatada por ESPANHOL et al. (2013) em avaliações da penetração de diferentes formulações (Roundup Original[®], Nufos CE[®] e Supera SC[®] em diferentes tipos de conjuntos de EPIs hidro-repelente contra agrotóxicos.

A tensão superficial da solução também afeta a penetração nos materiais hidro-repelentes. Shaw e Abbi (2004) constataram, em quatro tipos diferentes de tecidos (algodão, algodão/poliéster, poliéster e algodão hidro-repelentes), que as maiores penetrações ocorreram com as formulações de menor tensão superficial.

Esse trabalho corrobora os resultados obtidos no presente estudo em que a solução aquosa de malathion, que menor tensão superficial quando comparadas com a solução referência e com a solução oleosa de malathion, penetrou mais que as outras duas testadas.

Pelos resultados de penetração no material hidro-repelente o conjunto de EPI com CA contra agrotóxicos pode ser utilizado em saúde pública para as atividades de nebulização com a solução oleosa de malathion.

Por outro lado, pelos resultados com as costuras, principalmente a rebatida dupla, o conjunto de EPI, é reprovado pelo critério de penetração da norma de requisito ISO 27065:2011 (ISO, 2011) para qualquer uso. Os resultados da costura simples com as três soluções testadas foram insatisfatórios.

A partir de 20 usos e lavagens a costura simples foi reprovada com os três procedimentos de uso estudados, inclusive em condições e laboratório. Para a costura rebatida dupla os resultados foram alarmantes, com reprova dos EPIs nos três procedimentos de uso testados.

A maior porosidade da costura rebatida dupla causada pela agulha de costura permitiu maior penetração das soluções testadas, devido ao contato direto da solução no poro causado pela agulha.

Na costura simples, os poros causados pela agulha ficam encobertos por um dos tecidos costurados, o que não os deixam em condições e serem atingidos diretamente pelas soluções teste. Este fato explica a penetração ligeiramente menor nessas costuras.

Com estes resultados, mesmo com aprovação no material, os EPIs seriam reprovados pelo critério da norma de requisito ISO 27065:2011, pois a penetração também é considerada para a aprovação ou reprovação do conjunto.

Para a aprovação desse conjunto de EPI contra agrotóxicos é necessário não usar a costura rebatida dupla na calça e promover melhorias na costura simples para reduzir a penetração da solução teste, como o uso de uma agulha fina associado a uma linha mais grossa.

No presente estudo a permeação da solução referência foi inferior a 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ no material impermeável composto por nylon resinado afixado como reforço na proteção, a partir da altura dos joelhos até a barra das pernas da calça.

Esse resultado aprova o conjunto de EPI contra agrotóxicos pelo critério da norma de requisitos ISO 27065:2011.

Harville e Hee (1989) constaram que houve permeação inicial da calda do concentrado emulsionável éster de isooctilo de 2,4-D (Esteron 99[®]) em materiais de proteção diferentes composições de neoprene, borracha nitrila e Tyvek[®] (saranax laminado). A permeação da solução nas luvas de neopreme foi maior que na de borracha nitrila. Por esse resultado as luvas de borracha nitrila são mais seguras do que as de neoprene para o trabalho em campo.

O tempo de ruptura para uma solução teste composta com o herbicida Weedone Brand LV4 (83,5 % de 2,4-D butoxyethyl ester) foi superior a 8 horas em luvas de proteção confeccionadas com os materiais impermeáveis Sol-vex Nitrile, Butil, Silver Shield e Viton, e entre 7 e 8 horas com a solução teste composta com o herbicida Weedone Brand LV4 (60,83% de 2,4-D butoxyethyl ester) (LIN e HEE, 1999). Com os resultados de permeação os autores comprovaram que as luvas testadas poderiam proporcionar pelo menos 6 h de proteção aos trabalhadores.

A eficácia dos conjuntos de EPIs usados pelos trabalhadores em nebulização do inseticida malathion para o controle do mosquito da dengue, usados e lavados em condições de campo, foi significativamente menor que a dos lavados em laboratório passados e não passados apenas com 10 e 20 ciclos de lavagens e não diferiram com 0 e 30 ciclos de lavagens.

Por outro lado, a operação de passar com o ferro quente não alterou significativamente a eficácia dos conjuntos de EPIs contra agrotóxicos por até 30 ciclos de lavagens e passagem em condições de laboratório.

Espanhol-Soares et al. (2013), também avaliaram, em manequins na câmara do teste de corpo inteiro e em condições de laboratório, a eficácia de conjuntos de EPIs hidro-repelentes aprovados contra agrotóxicos, confeccionados com tecidos compostos com 100% de fios de algodão. Os conjuntos foram usados por trabalhadores em aplicações de agrotóxicos nas culturas de cana-de-açúcar e citros e lavados em condições de campo. A eficiência do conjunto de EPI usados por trabalhadores aplicando herbicidas com pulverizadores costais em cultura de cana-de-açúcar variou entre 93% e 97% e, usados por tratoristas em pulverização de agrotóxicos em copas de plantas de culturas de citros, entre 97% e 98%. A eficácia dos conjuntos apenas lavados em condições de laboratório foi superior a 97%. Portanto, esses resultados são similares aos obtidos nesse estudo de proteção dos trabalhadores que realizam a nebulização do inseticida malathion para o controle do mosquito da dengue.

Oliveira e Machado-Neto, (2003) avaliaram a eficácia de 97% de controle da exposição dérmica de um conjunto de EPI contra agrotóxicos, confeccionado em tecidos com 100% dos fios de algodão, usado por tratoristas em aplicações de agrotóxicos em cultura de citros com o turbo-pulverizador.

Considerando-se como aceitável a eficiência de 90% de controle da exposição dérmica, de acordo com Lundehn et al.; (1992), para se determinar a vida útil das vestimentas de proteção individual hidro-repelentes, a vida útil do conjunto de EPI contra agrotóxicos é de 30 usos e lavagens, tanto em condições de campo como em condições de laboratório.

De maneira geral as condições de uso e lavagens dos conjuntos de EPIs causaram perdas de eficácia mínimas. Com até 30 ciclos de usos e lavagens a

eficácia foi superior ao limite de aceitabilidade de proteção para esse tipo vestimenta de proteção de 80 % (LUNDEHN et al., 1882) e superior ao limite de 90% na proposta apresentada nesse trabalho como limite de aprovação na classe 2..

Em estudos similares Espanhol-Soraes et al. (2013) constataram as reduções de 7% de penetração da solução teste e de 93% na eficácia de um conjunto de EPI hidro-repelente usado em condições de campo. No presente estudo, a eficiência foi reduzida para 96% apenas na parte tronco atrás com 30 usos e lavagens em condição de campo, e para 97% no tronco frente nas três condições de uso estudadas. Para as demais regiões do corpo, a eficácia foi superior a 98% e a penetração da solução teste, inferior a 2%.

Portanto, considerando-se o limite de aceitabilidade de eficácia superior a 90%, a vida útil desse conjunto de vestimentas de proteção individual pode ser superior a 30 usos e lavagens.

Pelos resultados de eficácia obtidos nesse trabalho, se constata que o método adaptado para a avaliação quantitativa da exposição dérmica em manequim em condições de laboratório é válido e eficiente para avaliar as perdas de proteção, ou de eficácia, dos conjuntos de EPIs contra agrotóxicos antes e após determinados números de usos e lavagens em condições de campo ou de laboratório.

A validade e eficiência desse método adaptado se deve ao fato de que os resultados de eficácia obtidos com esse método quantitativo de avaliação de exposição dérmica em condições de laboratório são comparáveis aos demais publicados nessa área.

O método adaptado para a avaliação quantitativa da exposição dérmica em condições de laboratório é mais estável e preciso em relação à avaliação da exposição em condições de campo.

Em condições de laboratório, os fatores que influenciam na intensidade da exposição dérmica e na determinação da eficácia dos conjuntos de EPIs são passíveis de controle e de padronização, o que não é possível em condições de campo.

Em condições de campo, a intensidade da exposição dérmica dos trabalhadores diretamente expostos é influenciada por fatores relativos ao próprio trabalhador e ao meio ambiente que envolve características e fatores relativos aos

agrotóxicos, culturas e equipamentos de aplicação, locais de trabalho e condições climáticas.

6. CONCLUSÕES

O conjunto de EPI é reprovado para a emissão de CA nenhum ciclo de higienização, pois a penetração na costura rebatida dupla é maior que a do critério de aprovação.

A solução aquosa de malathion penetra e retém mais que a solução de referência e a solução oleosa menos que as demais no material e nas costuras.

A solução aquosa de malathion repele menos que as demais no material e na costura simples e mais na costura rebatida dupla.

A penetração e a retenção das soluções no material e nas costuras aumentam e repelência diminui com o aumento no número de usos e lavagens.

O método de ensaio adaptado com o manequim é válido e eficiente para a avaliação quantitativa da exposição dérmica e da eficácia de conjuntos de EPIs à penetração da pulverização de líquido.

O conjunto de EPI é eficaz para o controle da exposição dérmica sem e após 30 usos e lavagens em condições de campo e lavagens e passado e não passado com ferro quente em condições de laboratório.

O uso pelos trabalhadores em nebulização do malathion reduz e as lavagens em laboratório não reduz a eficácia do conjunto de EPI no controle da exposição dérmica.

As classes propostas são adequadas para classificar os conjuntos de EPIs contra agrotóxicos pela eficácia no controle da exposição dérmica.

O conjunto de EPI se classifica na classe 1 (Efic > 95%).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de EPI avaliado no presente estudo, para poder ser comercializado com CA para as atividades de nebulização em saúde pública, necessita de melhorias em sua estrutura.

O material foi aprovado, porém, as costuras simples e rebatida dupla, foram reprovadas de acordo com os requisitos da norma ISO 27065, o que reprova todo o conjunto independente da aprovação. Desta forma, para estes conjuntos de EPIs serem comercializados, o fabricante deverá promover melhorias nas costuras simples, como diminuir os poros causados pelas agulhas, substituindo as mesma por agulhas mais finas e linhas mais grossas, para reduzir a penetração da solução teste nos poros aberto pela agulha de costura.

Outra possibilidade de aprovação dos conjuntos e EPIs é retirar a costura rebatida dupla das calças, pois, foram as que tiveram maior porcentagem de penetração. Estas melhorias podem aumentar a eficiência destes conjuntos de EPIs, possibilitar maior número de lavagens e diminuir os riscos de intoxicação dos trabalhadores.

8. REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais têxteis – Determinação da espessura**. NBR 13371, 10p.; Rio de Janeiro, 2003.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais têxteis - Determinação da gramatura de superfícies têxteis**. NBR 10591, 4p.; Rio de Janeiro, 2008.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Tecidos planos — Determinação da densidade de fios**. NBR 10588, 3p.; Rio de Janeiro, 2008.

ASTM American Society for Testing and Materials. **F 1359**: standard test method for liquid penetration resistance of protective clothing or protective ensembles under a shower spray while on a mannequin. West Conshohocken, 2007.

ATSDR – Agencia para Substancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. **Reseña Toxicológica del Malation**. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU, Servicio de la Salud Pública, 2003. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs154.pdf>.

BARBOSA, N. R.; SANTOS, F. O.; FERREIRA, A. S. Cromatografia líquida de alta eficiência aplicada ao controle da qualidade de cis-permetrina em loção capilar. **HU Revista**, Juiz de Fora, v.34, n.1, p.19-25, jan./mar. 2008.

BARRETTO, C.; CHEN, J. P.; DESAI, I.; FINEGOLD, S.; GEORGE, A.; HU, M.; NAN, K.; OTAKE, R.; RAO, A.; SMOLEN, C.; YIN, L.; ZHAO, D. **Improving the hydrophobicity of fabrics with the use of phosphonic acids**. 2013. Disponível em: < <http://www.drew.edu/wp-content/uploads/sites/99/Team2.pdf>>.

BOTTI, M. V. **Controle de *Aedes aegypti*: Período residual de temefós na água em recipientes de plástico, vidro e borracha, ação larvicida residual em recipientes de borracha e segurança das condições de trabalho na nebulização de malathion**. 2010. 110 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, "Júlio de mesquita Filho" Jaboticabal, 2010.

BRAGA, I. A.; VALLE, D. *Aedes aegypti*: inseticidas, mecanismos de ação e resistência. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**. Brasília, v. 16, n. 4, p. 279-293, 2007.

BRASIL, Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria no 3.214, de 8 de junho de 1978, Ministério do Trabalho e Emprego. Aprova as Normas Regulamentadoras – NR – do Capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas a Segurança e Medicina do Trabalho. Norma Regulamentadora Equipamento de Proteção Individual- NR 6. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_06_pdf>. Acesso em 12 de novembro de 2016.

BRASIL, Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria SSST n.º 25, de 29 de dezembro de 1994. Ministério do Trabalho e Emprego. Aprova as Normas Regulamentadoras – NR – Norma regulamentadora do Programa de Prevenção de Riscos Ambientais, - NR 9. Disponível em: <<http://portal.mte.gov.br/legislacao/normas-regulamentadoras-1.htm>>. Acesso em 15 de junho de 2016.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE n. 899, de 29 de maio de 2003**. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da União, Brasília, n. 1.

BRASIL, Ministério do Trabalho e Emprego MET, Portaria 121 de setembro 2009. Disponível em: <http://www.quepia.org.br/site/portaria/2010_1808/Portaria%20121.pdf>. Acesso 18 de janeiro 2016.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Nota Técnica no 109/2010 CGNCD/DEVEP/SVS/MS Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/nt_inseticida_na_dengue_9_9_10.pdf> . Acesso em 22 de outubro de 2016.

BRASIL, Ministério do Trabalho e do Emprego. NR – 31: norma regulamentadora de segurança e saúde no trabalho na agricultura, pecuária, silvicultura, exploração florestal e aquicultura. Portaria MTE n.º 2.546, de 14 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 de dezembro de 2011, Seção, p. 31.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria no 2.914, de 12 de dezembro de 2011 Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html > Acesso em 10 de novembro de 2016.

BRENNER, L. Malathion Fact Sheet. **Journal of Pesticide Reform**, v. 12, n. 4, p. 29. 1992.

BROWN, A.W. **Ecology of pesticides**. Canadá, USA, Jonh Wiley & Sons Editorial, 485p. 1978.

CABELLO, G.; JUARRANZ, A.; BOTELLA, Y.; CALAF, G. Organophosphorous pesticides in reast cancer progression. **Journal of Submicroscopic Cytology and Pathology**, Bologna, v. 35, p. 1-9, 2003.

CHIÃO-CHENG, J. H.; REAGAN, B. M.; RANDALL, R. B.; MELOAN, C. E.; KADOUM, A. M. Carbamate Insecticide Removal in Laundering from Cotton and Polyester Fabrics. **Archives Environmental Contamination and Toxicology**. Hudson, v. 17, p. 87-94. 1988.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas. Editora da UNICAMP. 2006. 452p.

COX, C. **Journal of Pesticide Reform**. v. 23, n. 4, 2003. Disponível em: <<https://d3n8a8pro7vhmx.cloudfront.net/ncap/pages/26/attachments/original/1428423381/glyphosate.pdf?1428423381>>.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 391, p. 105–126, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00104-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00104-X)>.

DYGUDA-KAZIMIEROWICS, E.; ROSZAK, S.; SOKALSKI, A. Alkaline hydrolysis of organophosphorus pesticides: the dependence of the reaction mechanism on the incoming group conformation. **The Journal Physical Chemistry B**, Washington, v. 188, p. 7277-7289, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp503382j>>.

EASLEY, C. B.; LAUGHLIN, J. M.; GOLD, R. E.; and TUPY, D. R. Laundering Procedures for Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Ester and Amine Herbicides from Contaminated Fabrics. **Archives Environmental Contamination and Toxicology**, Hudson, v. 12, p. 71-76. 1983.

ELLENHORN, M. **Ellenhorn's medical toxicology: diagnosis and treatment of human poisoning**. 2^a ed. Baltimore: Williams e Wilkins, 1997. 2047p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Registration Eligibility Decision (RED) for Malathion**; EPA 738-R-06-030; U.S. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticides Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2006.

ESPANHOL-SOARES, M.; NOCITI, L. A.; MACHADO-NETO, J. G. Procedures to Evaluate the Efficiency of Protective Clothing Worn by Operators Applying Pesticide. **The Annals of Occupational Hygiene**. Reino Unido, v. 57, p. 1041–1053, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/annhyg/met023>>.

EXTOXNET – **Extension Toxicology Network. Pesticides Information Profiles**. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pipis/malathion>>. Acesso em 25 de março de 2013.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. **Controle de vetores: procedimentos de segurança**. Ministério da Saúde, Brasília, 2001. 208p.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000100020>>.

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

GIRI, S.; PRASAD, S. B.; GIRI, A.; SHARMA, G. D. Genotoxic effects of Malathion: an organophosphorus insecticide, using three mammalian bioassays in vivo. **Mutation Research**, v. 514, n.1/2, p. 223-231, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5718\(01\)00341-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5718(01)00341-2)>.

GORE, S. E.; LAING, R. M.; C. A.; WILSON, D. J. C.; NIVEN B. E. Fabrics standardizing a pre-treatment cleaning procedure and effects of application on apparel. **Textile Research Journal**, New York. v. 76, p. 455-464, 2006.

GUANDALINI, S. LANÇAS, F. M. **Determinação de resíduos de pesticidas organofosforados em água superficiais através dos acoplamentos SPE-GC e SPME- GC**. 2000. 79 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade São Paulo. São Carlos. 2000.

HARVILLE, J.; HEE, S. S. Q. Permeation of a 2,4-D Isooctyl Ester Formulation through Neoprene, Nitrile, and Tyvek® Protection Materials. **American Industrial Hygiene Association Journal**, London, v. 50, p. 438-446. 1989.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **6330: Textiles – Domestic washing and drying procedures for textile testing**. Geneva, 2000. 10p.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **22608: Protective clothing - Protection against liquid chemicals: measurement of repellency, retention, and penetration of liquid pesticide formulations through protective clothing materials**. Geneva, 2004. 11p.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **139: Textiles – Standard atmospheres for conditioning and testing**. Geneva, 2005. 6p.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **16602: protective clothing for protection against chemicals - classification, labelling and performance requirements**. Geneva, 2007. 40p.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **17491-4: Protective clothing — Test methods for clothing providing protection against chemicals — Part 4: Determination of resistance to penetration by a spray of liquid (spray test)**. Geneva, 9p. 2008.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION **27065: Protective clothing - Performance requirements for protective clothing worn by operators applying pesticides**. Geneva, 2011, 23p.

ISO/TR. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION **14294: Workplace atmospheres — Measurement of dermal exposure — Principles and methods**. Geneva, 2011, 45p.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION **17491-5: Protective clothing - Test methods for clothing providing protection against chemicals — Part 5: Determination of resistance to penetration by a spray of liquid (manikin spray test)**. Geneva, 2013, 23p.

ISO. International Organization for Standardization **6529: Protective clothing — Protection against chemicals — Determination of resistance of protective clothing materials to permeation by liquids and gases**. Geneva, ISO; 2013, 45p.

ITHO, S. F. **Intoxicação por inseticidas inibidores da colinesterase organofosforados e carbamatos: diagnóstico e tratamento**. Vitória: Da Ação à Reação, 2002.

JENSEN, J. K. The assumptions used for exposure assessments. **Studies Environmental Science**, Bilthoven, v. 24, p. 147–152, 1984. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)71043-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-1116(08)71043-4)>.

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

LE BOT, B.; COLLIAUX, K.; PELLE, D.; BRIENS, C.; SEUX, R.; CLÉMENT, M. Optimization and Performance Evaluation of the Analysis of Glyphosate and AMPA in Water by HPLC with Fluorescence Detection. **Chromatographia**, Heidelberg, v. 56, n. 3/4, p. 161-164, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02493205>>.

LIN, Y. W.; HEE, S. S. Glove permeation tests using novel microchemical techniques for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) derivatives. **Archives Environmental Contamination and Toxicology**, Hudson, v. 36, p. 485-489. 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/PL00006621>>.

LEME, T. S.; VIEIRA, E.; LUCHINI, L. C.; MAIS, E.; PAPINI, S. Condições urbanas e exposição dos trabalhadores sob aplicação de malationa. **Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, Uberlândia, v. 8, n. 15, p. 23-32, 2012.

LIPKOWITZ, S.; GARRY, V.F.; KIRSCH, I.R. Interlocus V-J recombination measures genomic instability in agriculture workers at risk for lymphoid malignancies. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, Washington, v. 89, p. 5301-5305, 1992.

LUNDEHN, J.; WESTPHAL, D.; KIECZKA, H.; KREBS, B.; LOECHER-BOLZ, S.; MAASFELD, W.; PICK, E. D. **Uniform principles for safeguarding the health of applicators of plant protection products (Uniform principles for operator protection)**, Berlin, Kommission Verlag Paul Parey, 1992, 90p.

MACHADO NETO, J. G. **Estimativas do tempo de trabalho seguro e da necessidade de controle da exposição ocupacional dos aplicadores de agrotóxicos**. 1997. 83f. Tese (Livre Docência) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, "Júlio de Mesquita Filho" Jaboticabal, 1997.

MACHADO NETO, J.G., MATUO, T. Avaliação de um amostrador para o estudo da exposição dérmica potencial de aplicadores de defensivos agrícolas. **Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 4, n. 2, p. 21-22, 1989.

MACHERA, K.; TSAKIRAKIS, A.; CHARISTOU, A.; ANASTASIADOU, P.; GLASS, C.R. Dermal exposure of pesticide applicators as a measure of coverall performance under field conditions. **The Annals of Occupational Hygiene**, Reino Unido, v. 53, n. 6, p. 573–584, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/annhyg/mep032>>.

MACKAY, D.; SHIU, W.; MA, K. **Illustrated handbook of physical-chemical and environmental fate for organic chemicals**. Boca Taton: Lewis, v. 5, 1997, 812p.

OBENDORF, S. K.; VARANASI, A.; MEJDAL, R.; THELLERSEN, M. Function of lipase in lipid soil removal as studied using fabrics with different chemical accessibility. **Journal of surfactants and detergents**, Boulder, v.4, n.3, 2001.

OLIVEIRA, M. L.; MACHADO NETO, J. G. Permeability of two types of cotton fabric used in personal protective clothing to the insecticide methamidophos. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 75, n. 6, p. 1156-1162, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00128-005-0870-1>>.

OLIVEIRA, M. L.; MACHADO NETO, J.G. Segurança na aplicação de agrotóxicos em cultura de batata em regiões montanhosas. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, 30 (112): 15-25, 2005.

PAVÃO, A. C.; LEÃO, M. B. C. Riscos de carcinogênese química no controle do Aedes. In: AUGUSTO, L. G. S.; CARNEIRO, R. M.; MARTINS, P. H. (Org). **Abordagem Ecológica Ensaio para o Controle da Dengue**. 1ª ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, v. 1, p. 213-226, 2005.

PERES, F.; ROZEMBERG, B.; LUCCA, S. R.; Percepção de riscos no trabalho rural em uma região agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil: agrotóxicos, saúde e ambiente. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 21, n. 6, p. 1836-1844, 2005.

QUAYNOR, L.; NAKAJIMA, M.; TAKAHASHI, M. Dimensional changes in knitted silk and cotton fabrics with laundering. **Textile Research Journal**, New York, v. 69, n. 4, p. 285-291, 1999.

RODRÍGUEZ. H.; O. Efectos Del malati3n sobre la reorganizaci3n nuclear em el epit3lio de duodeno: presencia de microcuerpos cromat3nicos citoplasmáticos. **Revista Chilena de Tecnología Médica Santiago**, v. 23, n.1, p. 1029-1042, 2003.

SCHVARTSMAN, S. Inseticidas e produtos usados preponderantemente como inseticidas. _____. **Intoxicações Agudas**. 4ª ed. São Paulo: Servier, 1991, p. 269-279.

SCOTT, A. J.; KNOTT, M. A. A Cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. **Biometrics**, v. 30, p. 507-512. 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2307/2529204>>.

SILVA, F. S. **Otimização e validação de método para análise de HPAs em rapadura**. 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara. 2006.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, Africa, v. 11, n. 39, p. 3733-3740. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5897/AJAR2016.11522>>.

SHAW, A.; HILL, K. R. Variability in Sorption of Diazinon through Microporous Fabrics. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 45, p. 500-506, 1990.

SHAW, A.; COHEN, E.; HINZ, T.; HERZIG, B. Laboratory test methods to measure repellency, retention and penetration of liquid pesticides through protective clothing. Part I: comparison of three test methods. **Textile Research Journal**, New York, v. 71, n. 10, p. 879-884, 2001.

SHAW, A.; ABBI, R. Compararions og gravimetric and gas chromatographic methods for assessing performace of textile materials against liquid pesticide penetration. **International Journal of Occupational Safety and Ergonomics**, London, v. 10, n. 3, p. 255-261, 2004.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, São Paulo, Editora Thomson, 2006. 1124p.

SUCEN – Superintendência de Controle de Endemias. Segurança em controle químico de vetores. Secretaria de Saúde do Estado de São Paulo. Disponível em <<http://sucen.saude.sp.gov.br/atuac/dengue>>. Acesso em: 12 de abril de 2013.

TÁCIO, M. B.; OLIVEIRA, M. L. de; MACHADO NETO, J. G. Eficiência de vestimentas hidrorrepelentes novas na proteção do tratorista em pulverizações de agrotóxicos em goiaba com o pulverizador de arrasto tratorizado de jato transportado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 1, p. 106-111, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-29452008000100020>>.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The pesticide manual: a world compendium**. 11th ed. Croydon: British Crop Protection Council, p 646-649 e p.1201-1203,1997.

VAN HEMMEN, J. J. Agricultural pesticide exposure data bases for risk assessment. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 126, 85p. 1992.

UH. UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. 2013. **The university of hertfordshire agricultural substances database background and support information.** Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/docs/Background_and_Support.pdf>. Acesso em 31 de nov. 2016.

VEIGA, M. M.; DUARTE, F. J. C. M.; MEIRELLES, L. A.; GARRIGOU, A.; BALDI, I. A. contaminação por agrotóxicos e os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs). **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 32, n.116, p. 57-68, 2007.

WOLFE, N. L.; ZEPP, R. G.; BAUGHMAN, G. L.; GORDON, J. A. Kinetic investigation of malathion degradation in water. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**. India, v. 13, n. 6, p. 707-713, 1975.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Survey of exposure to organo-phosphorus pesticides in agriculture - standard protocol.** Geneva, WHO, 1982. (Document VBC/75.9).

WORLD HEALTH ORGANIZATION (2006). **Pesticides and their application for the control of vectors and pests of public health importance.** 6th ed. Geneva, WHO/CDS/NTD/WHOPES.GCDPP/2006.a.

WU, J.; LI, J.; DENGUE, B.; JIANG, H.; WANG, Z.; YU, M.; XING, C.; LI, Y. Self-healing of the superhydrophobicity by ironing for the abrasion durable superhydrophobic cotton fabrics. **Scientific Reports**, London, v. 3, p. 2951, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep02951>>.

APÊNDICES

Apêndice A

Tabela 1. Porcentagem de penetração do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução referência glifosato 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Usos	Número de Lavagens – Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	1,4 aA	1,6 aA	2,4 aA	1,7 bA	1,8 b
Laboratório Sem Passar	1,4 aA	1,5 aA	2,1 aA	2,4 bA	1,8 b
Campo Sem Passar	1,6 aB	2,7 aB	4,8 aB	72,2 aA	20,3 a
Médias	1,4 b	1,9 b	3,1 b	25,4 a	
F Procedimentos = 107,6** F Lav. = 96,1** F P x L = 93,1**					
CV% = 44,7					
Procedimentos de Usos	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	1,2 aB	2,8 bB	10,8 cB	38,1 bA	13,2 c
Laboratório Sem Passar	1,2 aB	47,2 aA	49,2 bA	56,4 aA	38,5 b
Campo Sem Passar	3,6 aB	56,4 aA	62,0 aA	67,5 aA	47,4 a
Médias	2,0 c	35,5 b	40,7 b	54,0 a	
F Procedimentos = 79,4** F Lav. = 92,7** F P x L = 10,5**					
CV% = 20,8					
Procedimentos de Usos	Costura Rebatida Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	32,8 bB	53,2 bA	63,0 aA	58,7 aA	51,9 b
Laboratório Sem Passar	33,1 bB	56,2 bA	59,2 aA	60,6 aA	52,3 b
Campo Sem Passar	53,7 aB	69,0 aA	57,8 aB	66,9 aA	61,8 a
Médias	39,9 b	59,5 a c	60,0 a	62,1 a	
F Procedimentos = 9,58** F Lav. = 24,4** F P x L = 2,8**					
CV% = 11,4					

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice B

Tabela 2. Porcentagem de penetração do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução testes aquosa de malathion à 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Usos	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	1,4 aA	2,0 aA	2,0 bA	1,7 bA	1,8 b
Laboratório Sem Passar	1,4 aA	3,3 aA	2,1 bA	4,3 bA	2,8 b
Campo Sem Passar	1,8 aC	5,9 aC	20,5 aB	68,0 aB	24,0 a
Médias	1,5 c	3,7 c	8,2 b	24,6 a	
F Procedimento = 149,3** F Lav. = 77,6** F P x L = 70,6**					
CV% = 37,3					
	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	43,8	50,3	46,2	54,4	48,7 a
Laboratório Sem Passar	37,0	66,4	64,8	62,1	57,5 a
Campo Sem Passar	42,6	57,5	59,9	55,5	53,8 a
Médias	41,1 b	58,1 a	56,9 a	57,3 a	
F Procedimento = 2,9^{ns} F Lav. = 7,4** F P x L = 1,3^{ns}					
CV% = 16,8					
	Costura Rebatida Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	11,9	60,9	65,6	61,5	50,0 a
Laboratório Sem Passar	12,8	51,2	55,7	56,5	44,1 b
Campo Sem Passar	10,6	52,8	49,9	46,4	39,9 b
Médias	11,8 b	55,0 a	57,1 a	54,8 a	
F Procedimento = 8,9^{ns} F Lav. = 126,4** F P x L = 1,4^{ns}					
CV% = 13,1					

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice C

Tabela 3. Porcentagem de penetração do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução testes oleosa de malathion à 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Usos	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	0,5	0,6	0,5	0,2	0,5 b
Laboratório Sem Passar	0,8	0,6	1,0	1,2	0,9 a
Campo Sem Passar	0,7	0,5	0,4	0,2	0,5 b
Médias	0,7 a	0,5 a	0,6 a	0,5 a	
F Procedimentos = 4,8* F Lav. = 0,33^{ns} F P x L = 1,3^{ns}					
CV% = 62,3					
Procedimentos de Usos	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	6,4 aC	2,5 cC	22,6 bB	45,9 aA	19,3 b
Laboratório Sem Passar	6,4 aC	50,6 aA	30,1 aB	34,7 bB	30,4 a
Campo Sem Passar	0,4 aB	7,5 bA	37,2 aA	37,4 bA	28,1 a
Médias	4,4 b	58,1 a	56,9 a	57,3 a	
F Procedimentos = 12,9** F Lav. = 64,2^{ns} F P x L = 18,3^{ns}					
CV% = 21,7					
Procedimentos de Usos	Costura Rebatida Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	11,9	27,9	33,8	45,3	29,7 a
Laboratório Sem Passar	11,9	25,2	17,8	26,8	20,4 b
Campo Sem Passar	10,6	36,6	28,8	36,7	28,2 a
Médias	11,5 c	29,9 b	26,8 b	36,3 a	
F Procedimentos = 5,4* F Lav. = 17,9** F P x L = 1,6^{ns}					
CV% = 28,5					

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice D

Tabela 4. Porcentagem de retenção do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução referência glifosato 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Usos	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	2,1 aA	2,6 aA	2,4 aA	3,1 cA	2,6 b
Laboratório Sem Passar	2,1 aA	2,1 aB	3,9 aB	6,5 bA	3,6 b
Campo Sem Passar	3,0 aB	3,6 aB	6,1 aB	15,5 aA	7,1 a
Médias	2,4 b	2,8 b	4,1 b	8,4 a	
F Procedimentos = 20,6** F Lavagens = 20,7** F P x L = 7,1**					
CV% = 40,7					
Procedimentos de Usos	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	3,1 aA	8,8 bA	6,6 bA	15,3 cA	8,4 b
Laboratório Sem Passar	2,9 aC	17,8 bB	22,2 aB	40,0 aA	20,7 a
Campo Sem Passar	2,9 aB	31,2 aA	32,6 aA	29,3 bA	24,0 a
Médias	3,0 c	19,3 b	20,5 b	28,2 a	
F Procedimentos = 21,3** F Lavagens = 26,7** F P x L = 4,8**					
CV% = 20,8					
Procedimentos de Usos	Costura Rebatida Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	21,5	28,9	31,6	33,0	28,7 a
Laboratório Sem Passar	22,1	39,7	35,5	43,2	35,1 a
Campo Sem Passar	27,6	26,4	38,8	30,0	30,7 a
Médias	23,7 b	31,7 a	35,3 a	35,4 a	
F Procedimentos = 2,4 ^{ns} F Lavagens = 5,2** F P x L = 1,5 ^{ns}					
CV% = 23					

Médias seguidas pela mesma letra minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice E

Tabela 5. Porcentagem de retenção do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução teste aquosa de malathion 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Usos	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	2,3 aA	3,1 aA	2,4 bA	4,3 bA	3,0 b
Laboratório Sem Passar	2,5 aA	5,8 aA	6,4 bA	9,2 bA	6,0 b
Campo Sem Passar	3,0 aC	9,1 aB	21,2 aA	25,1 aA	14,6 b
Médias	2,6 b	6,0 b	10,0 a	12,8 a	
F Procedimento = 34,1 ^{**} F Lavagens = 14,1 ^{**} F P x L = 6,3 ^{**}					
CV% = 45,4					
Procedimentos de Usos	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	14,8	25,2	18,5	22,1	20,1 c
Laboratório Sem Passar	15,5	28,8	29,0	33,2	26,6 b
Campo Sem Passar	20,2	38,7	37,0	40,9	34,2 a
Médias	16,8 b	30,9 a	28,2 a	32,1 a	
F Procedimento = 16,4 ^{**} F Lavagens = 12,1 ^{**} F P x L = 0,9 ^{ns}					
CV% = 22,3					
Procedimentos de Usos	Costura Rebatida Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	30,6	39,7	29,9	34,3	33,7 a
Laboratório Sem Passar	40,2	36,6	39,7	37,3	38,4 a
Campo Sem Passar	26,6	45,5	46,0	51,0	42,3 a
Médias	32,4 a	40,6 a	38,5 a	40,9 a	
F Procedimento = 3,1 ^{ns} F Lavagens = 1,9 ^{ns} F P x L = 1,9 ^{ns}					
CV% = 23,3					

Médias seguidas pela mesma letra minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice F

Tabela 6. Porcentagem de retenção do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução teste oleosa de malathion 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Usos	Número de Lavagens – Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	1,8	0,5	1,4	1,4	1,3 b
Laboratório Sem Passar	0,6	2,1	5,4	4,0	3,0 a
Campo Sem Passar	2,3	3,5	3,7	6,3	4,0 a
Médias	1,6 b	2,0 b	3,5 a	3,9 a	
F Procedimento = 34,1**		F Lavagens = 14,1**		F P x L = 6,3**	
CV% = 45,4					
Procedimentos de Usos	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	9,8 aC	9,7 cC	46,4 aA	23,7 bB	22,4 b
Laboratório Sem Passar	12,0 aC	41,5 bB	52,8 aA	61,2 aA	41,9 a
Campo Sem Passar	3,9 aB	57,3 aA	58,1 aA	59,3 aA	44,6 a
Médias	8,6 c	36,2 b	52,4 a	48,1 a	
F Procedimentos = 48,9**		F Lavagens = 97,3**		F P x L = 13,8**	
CV% = 16,5					
Procedimentos de Usos	Costura Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	46,2	55,7	48,8	49,5	50,0 b
Laboratório Sem Passar	51,7	80,5	77,1	72,3	70,4 a
Campo Sem Passar	66,9	61,8	69,7	58,7	64,3 a
Médias	54,9 a	66,0 a	65,2 a	60,2 a	
F Procedimentos = 5,4*		F Lavagens = 1,0^{ns}		F P x L = 0,8^{ns}	
CV% = 25,3					

Médias seguidas pela mesma letra minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice G

Tabela 7. Porcentagem de repelência do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução referência glifosato 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Uso	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	96,5 aA	95,7 aA	95,2 aA	95,1 aA	95,6 a
Laboratório Sem Passar	96,5 aA	96,4 aA	97,1 aA	91,1 aA	95,3 a
Campo Sem Passar	95,4 aA	93,7 aA	89,4 aA	12,5 bB	72,7 b
Médias	1,4 b	1,9 b	3,1 b	25,4 a	
F Procedimentos = 101,6** F Lav. = 92,7** F P x L = 74**					
CV% = 5,1					
Procedimentos de Uso	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	95,6 aA	88,4 aA	82,6 aA	46,5 aB	78,3 a
Laboratório Sem Passar	95,8 aA	35,9 bB	28,5 bB	12,7 bC	43,2 b
Campo Sem Passar	93,5 aA	12,4 cB	5,4 cB	3,2 bB	28,6 c
Médias	95,0 a	45,6 b	38,8 b	20,8 c	
F Procedimentos = 107,8** F Lav. = 124,8** F P x L = 13,7**					
CV% = 17					
Procedimentos de Uso	Costura Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	45,4	17,7	5,4	8,3	19,2 a
Laboratório Sem Passar	45,4	4,1	5,3	3,7	14,5 a
Campo Sem Passar	18,7	4,6	3,3	3,0	7,4 b
Médias	34,5 a	8,8 b	4,6 b	4,9 b	
F Procedimentos = 4,8** F Lav. = 24,3** F P x L = 1,9 ^{ns}					
CV% = 68					

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice H

Tabela 8. Porcentagem de repelência do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução teste aquosa de malathion 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Uso	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	96,5 aA	95,7 aA	95,2 aA	95,1 aA	95,6 a
Laboratório Sem Passar	96,5 aA	96,4 aA	97,1 aA	91,1 aA	95,3 a
Campo Sem Passar	95,4 aA	93,7 aA	89,4 aA	12,5 bB	72,7 b
Médias	1,4 b	1,9 b	3,1 b	25,4 a	
F Procedimentos = 394,7** F Lav. = 145,0** F P x L = 132,5**					
CV% = 4,0					
	Costura Simples				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	45,4 aA	31,8 aB	51,8 aA	20,9 aC	34,5 a
Laboratório Sem Passar	40,0 aA	4,8 bB	4,0 bB	4,6 bB	13,3 b
Campo Sem Passar	37,2 aA	3,7 bB	3,1 bB	3,6 bB	11,9 b
Médias	41,0 a	13,4 c	19,6 b	9,7 c	
F Procedimentos = 70,3** F Lav. = 49,3** F P x L = 9,0**					
CV% = 28,4					
	Costura Dupla				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	57,9 aA	7,8 aB	4,4 aB	4,8 aB	18,7 a
Laboratório Sem Passar	53,0 aA	12,1 aB	4,6 aB	6,1 aB	19,0 a
Campo Sem Passar	62,7 aA	1,6 aB	4,1 aB	2,6 aB	17,7 a
Médias	57,9 a	7,2 b	4,4 b	4,5 b	
F Procedimentos = 0,3** F Lav. = 335,2** F P x L = 2,8**					
CV% = 23,3					

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Apêndice I

Tabela 9. Porcentagem de repelência do material e das costuras do conjunto de EPI com a solução teste aquosa de malathion 5%, sobre efeito dos fatores de perda de proteção procedimentos de uso x número de lavagens.

Procedimentos de Uso	Número de Lavagens - Material				Médias
	0	10	20	30	
Laboratório Passado	97,7	98,9	98,1	98,4	98,3 a
Laboratório Sem Passar	98,6	97,3	93,4	94,8	96,0 b
Campo Sem Passar	96,7	96,0	95,9	93,4	95,5 b
Médias	97,7 a	97,4 a	95,8 b	95,5 b	
F Procedimentos = 9,0**	F Lav. = 4,0**	F P x L = 95,5^{ns}			
CV% = 1,72					
	Costura Simples				Médias
Laboratório Passado	61,3 bA	75,0 aA	31,8 aB	43,7 aB	52,9 a
Laboratório Sem Passar	81,6 aA	7,9 bB	17,0 aB	4,1 bB	27,7 b
Campo Sem Passar	95,7 aA	5,2 bB	5,1 bB	4,3 bB	27,6 b
Médias	79,5 a	29,4 b	18,0 b	17,3 b	
F Procedimentos = 10,5**	F Lav. = 32,2**	F P x L = 7,0**			
CV% = 43,2					
	Costura Dupla				Médias
Laboratório Passado	42,2	23,1	17,4	5,1	22,0 a
Laboratório Sem Passar	42,2	2,2	5,0	0,9	12,6 b
Campo Sem Passar	22,5	1,9	1,5	4,6	7,6 b
Médias	35,6 a	9,1 b	8,0 b	3,6 b	
F Procedimentos = 6,7**	F Lav. = 20,4**	F P x L = 1,5^{ns}			
CV% = 68,8					

Médias seguidas de letras iguais minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Testes de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.