UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

***AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE EXPOSIÇÃO
A FUMOS METÁLICOS EM FUNDIÇÕES***

Fabiana da Silva Felix

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***ORIENTADOR
PROF. Dr. JAIM LICHTIG***

SÃO PAULO

Data do depósito do trabalho na SPG: 30/abril/ 2004

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

F316a Felix, Fabiana da Silva
Avaliação ambiental de exposição a fumos metálicos em
fundições / Fabiana da Silva Felix. -- São Paulo, 2004.
125p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Lichtig, Jaim

1. Química ambiental 2. Química eletroanalítica I. T.
II. Lichtig, Jaim, orientador.

540amb CDD

“Avaliação ambiental de exposição a fumos metálicos em fundições”

FABIANA DA SILVA FELIX

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. JAIM LICHTIG
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
IQ - USP

Profa. Dra. MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI SANTIAGO DA SILVA
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
17 DE JUNHO DE 2004.

"Primeiro faça o necessário, depois faça o possível. De repente, você vai perceber que pode fazer o impossível".

Romanoski

*"... Confie em si mesmo.
Quem acredita sempre alcança".*

Flávio Venturini e Renato Russo.

Roberto Ribak:

"à você que não acaba com meus problemas, mas ajuda-me a resolvê-los; me permite tomar decisões, me apóia e se eu pedir, me ajuda; não me impõe limites mas me mostra caminhos alternativos; não me salva de ser despedaçada pela dor; mas me ajuda a juntar os pedaços; que é meu amigo e meu amor".

João Pedro:

"à você que me põe louca de alegria, me joga no inferno da preocupação; me faz chorar e em minutos sorrir com as expressões mais inesperadas; me permite ver a maravilha de um "barco de flores" e a tristeza, quando doente, de um leito de dores, mas acima de tudo me estimula a ir em frente e me faz transbordar de esperança".

Amigona:

"à você que não acaba com minhas dúvidas e medos, mas me ouve e me dá a mão, não apaga minhas dores do passado nem decide meu futuro, mas está comigo se eu precisar; não salva meu coração da mágoa e da dor, mas sorri quando preciso de pensamentos positivos, e posso dizer que você é uma amigona".

Zorá Colombo.

Agradecimentos

Ao Dr. Jaim Lichtig pela orientação, amizade e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Dr. Jorge C. Masini e a Dra. Elizabeth de Oliveira pela co-orientação, amizade e respeito.

Aos Dr. Lúcio Angnes e Ivano Gutz que despertaram meu interesse pela eletroquímica.

À assessoria científica da CAPES, pelo apoio financeiro concedido para a realização do trabalho.

A todos os profissionais da FUNDACENTRO de São Paulo pelo auxílio durante as coletas e pela torcida.

A todos os docentes da Faculdade de Ciências Biológicas Exatas e Experimentais da Universidade Presbiteriana Mackenzie pela boa formação em Química, que me permitiu ingressar no programa de Pós-Graduação do IQ-USP.

Aos meus pais e irmãos pela compreensão, apoio e pelas torcidas durante minha vida acadêmica.

Aos meus queridos Roberto Ribak e João Pedro Ribak pelo carinho e amor.

À Zorá Colombo pela amizade, orações nos momentos difíceis e pelas alegrias e comemorações nos momentos de vitória e realizações.

Às minhas amigas Danielle P. Íntima e Thelma Pavesi pela cooperação e amizade.

Aos amigos Gilberto Abate e Luciana Bagdeve O. Santos pelas discussões científicas que me auxiliaram bastante no desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do LQAAA, pela agradável convivência ao longo destes meses.

À amigona Rita C. M. Barros pelas ótimas risadas durante os almoços.

Aos colegas da secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP, pelo atendimento cordial oferecido durante o mestrado.

A todos, os meus mais sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1. Indústria de Fundição.....	5
3.2. Processo de Fundição.....	8
3.2.1. Princípios de Fundição.....	8
3.2.2. Fundição de Latão.....	10
3.3. Toxicologia Ocupacional.....	12
3.3.1. Monitorização Ambiental.....	14
3.3.2. Contaminantes Atmosféricos.....	15
3.3.3. Movimentação das Partículas pelas Vias Pulmonares.....	17
3.4. Legislação Ambiental.....	19
3.5. Presença de Fumos Metálicos no Processo de Fundição.....	21
3.6. Análise de Fumos Metálicos Emitidos pelo Processo.....	22
3.6.1. Amostragem.....	24
3.6.2. Decomposição de Amostras Assistidas por Radiação de Microondas.....	25
3.6.3. Fundamentos da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	28
3.6.4. Fundamentos da Voltametria de Redissolução por Onda Quadrada.....	32
3.6.4.1. Voltametria de Redissolução Anódica para a Determinação de Cd e Pb.....	33
3.6.4.2. Voltametria de Redissolução Catódica para a Determinação de Mn.....	35
3.6.4.3. Voltametria Adsorptiva com Redissolução Catódica para a determinação de Ni.....	36

3.7. Aspectos Toxicológicos dos Elementos em Estudo.....	38
3.7.1. Aspectos Gerais e Toxicidade do Arsênio.....	39
3.7.2. Aspectos Gerais e Toxicidade do Cádmio.....	41
3.7.3. Aspectos Gerais e Toxicidade do Chumbo.....	42
3.7.4. Aspectos Gerais e Toxicidade do Manganês.....	43
3.7.5. Aspectos Gerais e Toxicidade do Níquel.....	44
4. Experimental.....	46
4.1. Considerações da Avaliação Ambiental.....	46
4.2. Fundições Amostradas.....	48
4.3. Estratégia de Amostragem.....	51
4.4. Amostragem dos Fumos Metálicos.....	53
4.5. Instrumentação Analítica.....	54
4.5.1. Forno de Microondas.....	54
4.5.2. Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente.....	55
4.5.3. Potenciostato.....	56
4.5.4. Medidas de pH.....	56
4.6. Reagentes e Soluções.....	56
4.7. Preparação e Montagem do Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.....	57
4.8. Preparação das Amostras.....	61
5. Resultados e Discussões.....	62
5.1. Análise de Fumos Metálicos por ICP OES.....	62
5.2. Análise Simultânea de Cd/Pb por Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada.....	66
5.3. Análise de Mn por Voltametria de Redissolução Catódica por Onda Quadrada....	72

5.4. Análise de Ni por Voltametria Adsorbtiva de Redissolução Catódica por Onda Quadrada.....	85
5.5. Limites de Detecção e Quantificação obtidos por ICP OES e Voltametria.....	90
6. Conclusões.....	92
7. Trabalhos Futuros.....	96
8. Referências Bibliográficas.....	98
Apêndice A.....	106
Apêndice B.....	115
Anexo A.....	124

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio da liga de latão (Cu-Zn).

Figura 2 – Representação esquemática de particulados no sistema respiratório.

Figura 3 – Processos que ocorrem no plasma do ICP OES.

Figura 4 – Esquema simplificado de ICP OES convencional.

Figura 5 – Representação esquemática das regiões do plasma do ICP OES.

Figura 6 – Nebulizador concêntrico do tipo Meinhard utilizado no ICP OES.

Figura 7 – Representação esquemática do ciclo bioquímico do chumbo.

Figura 8 – Fluxograma do processo produtivo das fundições de médio porte de Loanda/PR.

Figura 9 – Amostragens utilizadas durante as coletas de fumos metálicos.

Figura 10 – Porta-filtro utilizado nas coletas de fumos metálicos.

Figura 11 – Esquema simplificado do processo de obtenção do filme de diamante.

Figura 12 – Caracterização morfológica do filme de diamante através do Raman produzido no INPE de São José dos Campos.

Figura 13 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada na determinação de Mn por voltametria de redissolução catódica – onda quadrada e detalhe da construção do eletrodo de diamante.

Figura 14 – Curvas analíticas de calibração para As, Cd, Mn, Ni e Pb.

Figura 15 – LSC da concentração dos elementos em estudo com relação aos LC – ACGIH para três indústrias de Loanda/PR.

Figura 16 – Voltamogramas de redissolução anódica – onda quadrada de Cd e Pb em ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,6 e demais parâmetros experimentais.

Figura 17 – Curvas de calibração obtidas a partir de voltamogramas de redissolução anódica – onda quadrada para Cd e Pb.

Figura 18 – Voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada de Mn em ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,6 e demais parâmetros experimentais.

Figura 19 – Curva de calibração obtida a partir de voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada para Mn.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos para o par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e suas condições experimentais.

Figura 21 – Dependência do potencial de redução do MnO_2 em volts (vs. Ag/AgCl) sobre o pH do eletrólito suporte.

Figura 22 – Voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada de Ni em ácido bórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,0, dimetilglioxima $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e demais parâmetros operacionais.

Figura 23 – Curva de calibração obtida a partir de voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada para Ni.

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química dos lingotes e peças industrializadas de metais sanitários – Loanda/PR.

Tabela 2 – Limites de concentração adotados em algumas instituições internacionais e NR 15, $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 3 – Parâmetros estatísticos utilizados para a obtenção do LSC de cada contaminante.

Tabela 4 – Frequência mínima para o monitoramento ambiental.

Tabela 5 – Resumo das características dos sistemas de filtração da fundição 2 de Loanda/PR.

Tabela 6 – Programa de digestão de amostras de fumos metálicos utilizando forno de microondas fechado.

Tabela 7 – Parâmetros instrumentais utilizados em ICP OES.

Tabela 8 – Indústria 1: LSC da concentração dos elementos em estudo com relação aos LC – ACGIH, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 9 – Influência dos prováveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Cd^{2+} .

Tabela 10 – Influência dos prováveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Pb^{2+} .

Tabela 11 – Comparação das médias aritméticas de Cd^{2+} das análises por voltametria de redissolução anódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 12 – Comparação das médias aritméticas de Pb^{2+} das análises por voltametria de redissolução anódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 13 – Influência dos prováveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Mn^{2+} .

Tabela 14 – Influência dos prováveis íons interferentes sobre o pico de redissolução do Mn^{2+} em presença de nitrato de sódio.

Tabela 15 – Resultados da recuperação do íon Mn^{2+} para amostras de fumos metálicos.

Tabela 16 – Comparação das médias aritméticas de Mn^{2+} das análises por voltametria de redissolução catódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 17 – Influência dos possíveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Ni^{2+} .

Tabela 18 – Comparação das médias aritméticas de Ni^{2+} das análises por voltametria adsorbtiva de redissolução catódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 19 – Valores de LD e LQ para as análises de fumos metálicos utilizando um volume médio de ar amostrado de $0,672 \text{ m}^3$ e os LC-ACGIH adotados neste estudo, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

01. **ACGIH:** American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
02. **CCE:** Comissão da Comunidade Européia.
03. **CVD:** Chemical Vapor Deposition.
04. **DRT:** Delegacia Regional do Trabalho.
05. **E_d:** Potencial de Eletrodeposição.
06. **E_f:** Potencial Final
07. **EGPM:** Eletrodo de Gota Pendente de mercúrio (do inglês, HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode).
08. **E_i:** Potencial Inicial
09. **E_e:** Potencial de Reversão
10. **f:** Frequência do Pulso.
11. **FUNDACENTRO:** Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho.
12. **I:** Índice de Julgamento.
13. **ICP OES:** Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.
14. **i_p:** Corrente de Pico.
15. **LC:** Limite de Concentração.
16. **LD:** Limite de Detecção.
17. **LQ:** Limite de Quantificação.
18. **LSC:** Limite Superior de Confiança.
19. **NIOSH:** National Institute for Occupational Safety and Health.
20. **NR:** Norma Regulamentadora.
21. **OSHA:** Occupational Safety and Health Administration.

- 22. **PCMSO**: Programa de Controle Médico da Saúde Ocupacional.
- 23. **PPRA**: Programa de Prevenção de Riscos Ambientais.
- 24. **RF**: Radiofrequência.
- 25. **SWV**: Square Wave Voltammetry.
- 26. **SIAMFESP**: Sindicato das Indústrias de Artefatos de Metais Não-Ferrosos.
- 27. **t_d**: Tempo de Eletrodeposição.
- 28. **TL**: Limite de Tolerância.
- 29. **Zamac**: Liga Contendo Zinco, Alumínio, Manganês e Cobre.
- 30. **ÄE**: Amplitude do Pulso.

RESUMO

A Universidade de São Paulo (Instituto de Química e Faculdade de Ciências Farmacêuticas) e FUNDACENTRO têm desenvolvido um projeto nos pólos de fabricação de peças de torneiras e registros de Loanda/PR, visando a avaliação do ambiente de trabalho.

Considerando as etapas do processo de fundição de latão para a confecção dos produtos, há a presença de fumos metálicos, provenientes da fundição e vazamento, que podem acarretar na intoxicação dos trabalhadores e, conseqüentemente, faz-se necessária a avaliação do risco ocupacional. Esta avaliação consiste da caracterização das partículas através da determinação de seus constituintes em massa por volume de ar do ambiente de trabalho. A concentração para particulados é expressa em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Para isso, foi aplicada metodologia específica e reconhecida do National Institute of Organization Safety (NIOSH), a qual recomenda a utilização de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) para a determinação de As, Cd, Mn, Ni e Pb em amostras de ar. Foi proposta uma alternativa utilizando a voltametria de acumulação com redissolução anódica com eletrodo de gota pendente de mercúrio para a determinação de Cd e Pb, além da voltametria adsortiva com redissolução catódica com o mesmo eletrodo para Ni e voltametria de redissolução catódica com eletrodo de diamante dopado com boro para Mn, sendo que utilizou-se onda quadrada para a obtenção de todos os voltamogramas.

De acordo com os resultados obtidos, foram propostas alterações tecnológicas no processo e adequação dos equipamentos de proteção no intuito de proteger a saúde e o bem estar dos trabalhadores, bem como evitar danos ao meio ambiente.

ABSTRACT

The Universidade de São Paulo, Instituto de Química e Faculdade de Ciências Farmacêuticas (University of São Paulo, Institute of Chemistry and Pharmaceutical Sciences College) and FUNDACENTRO have developed a project at the manufacturing facilities of stopcocks and faucet parts in Loanda/PR, aiming the evaluation of workplaces.

Considering the stages of the brass foundry process in manufacturing those products, there are metallic fumes, originating from metal melting and pouring, which can result in human intoxication and, therefore, it is necessary to make an assessment of the occupational exposure. This assessment consists of collecting the particulate, measuring the mass of the contaminant, and then calculating the concentration by dividing the mass by the volume of sampled air. For particulates, concentration is expressed as $\mu\text{g m}^{-3}$.

For this assessment, it was applied a specific and recognized method of the National Institute of Organization Safety Health (NIOSH) which recommends the use of the technique of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) to determine As, Cd, Mn, Ni and Pb in air samples. It was proposed an alternative method using the anodic stripping voltammetry with hanging mercury drop electrode (HMDE) to determine Cd and Pb, in addition to cathodic adsorptive stripping voltammetry with HMDE to determine Ni and cathodic stripping voltammetry with boron-doped diamond electrode to determine Mn. For these procedures were used square wave voltammetry to record all the voltammograms.

According to the results of this work, we proposed technological changes in the production process and the adequacy of protection equipment in order to protect the health and well-being of workers, as well as to avoid damages to the environment.

1. Introdução

Os metais formam substâncias químicas que, devido a suas propriedades físico-químicas, sempre acompanharam a evolução da humanidade. Sejam aqueles considerados preciosos, providos de encantadora beleza, ou os que apresentam fundamental importância relacionada à imediata utilização, levando-se, naturalmente, em consideração cada momento histórico. Independente da aplicação, os metais sempre acompanharam e ainda acompanham a vida humana, no trabalho, em casa, no lazer, nos meios de transporte, enfim, são muitos os pontos positivos a serem relatados sobre a descoberta dos metais e suas aplicações [1].

Porém, para alguns destes metais os relatos não são apenas positivos, sendo os negativos associados principalmente a problemas de saúde individual ou coletiva em função, muitas vezes, do uso inadequado destas substâncias.

Há inúmeros processos industriais em que os metais e seus compostos têm um papel fundamental, do ponto de vista industrial, como nos processos de fundição, siderurgia, de tratamento de superfície, metalurgia, tintas, pigmentos envolvidos nesses processos industriais. Apesar de todo o avanço tecnológico, ainda é preocupante a contaminação da água, ar, solo, bem como dos trabalhadores, sendo a razão de discussão de inúmeros trabalhos científicos [2].

A Universidade de São Paulo (Instituto de Química e Faculdade de Ciências Farmacêuticas) e a Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO) têm desenvolvido um trabalho conjunto com o Sindicato dos Trabalhadores Metalúrgicos e os poderes públicos representados pelo Ministério Público e pela Delegacia Regional do Trabalho do Estado do Paraná (DRT/PR), nos pólos de fabricação de peças de torneiras e registros em Loanda – PR. Além dos setores de

tratamento de superfície necessários neste ramo de atividade, há também os processos de fundição que requerem ações eficientes para controlar a exposição de trabalhadores aos mais diferentes riscos existentes nestes locais de trabalho, tais como calor, ruído, rebarbas, pó, além de fumos metálicos cuja principal via de introdução é a respiratória ou pulmonar, no qual as substâncias podem permanecer retidas no aparelho respiratório e ocasionar o efeito tóxico a este nível, ou podem ser absorvidas, atingindo então, diferentes sítios do organismo [3]. Além disso, pode haver o transporte dos fumos metálicos do local de trabalho dos pais ou de outra pessoa que vive na mesma casa, através de roupas, sapatos, cabelo e pele, podendo ser uma importante rota de exposição para crianças e demais indivíduos, assim como para o meio ambiente.

A exposição dos trabalhadores ao ambiente contaminado por fumos metálicos pode ocasionar o aparecimento de perturbações no organismo e, em algumas circunstâncias, doenças profissionais. Em face desta problemática, faz-se necessária a avaliação do risco ocupacional mediante a caracterização das partículas, através da determinação de alguns constituintes em massa por volume de ar do ambiente de trabalho amostrado.

2. Objetivos

Neste estudo, realizou-se a determinação de As, Cd, Mn, Ni e Pb no ar do ambiente de trabalho de fundições de metais sanitários em Loanda – PR, com o objetivo de realizar a avaliação do risco à exposição ocupacional aos fumos metálicos emitidos pelo processo, e foi proposta uma alternativa para determinação de Cd, Mn, Ni e Pb nestas amostras utilizando técnicas eletroanalíticas. Os cinco elementos selecionados para avaliação ambiental foram eleitos em função dos aspectos toxicológicos inerentes a cada um, bem como a composição química dos lingotes e peças industrializadas, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química dos lingotes e peças industrializadas de metais sanitários - Loanda/PR [2].

Elemento	Lingote (%)	Peça Ind. (%)
Alumínio	1,09 – 1,16	1,39
Antimônio	0,0051 – 0,051	0,051
Arsênio	0,043 – 0,046	0,022
Chumbo	2,65 – 3,52	2,95
Cobre	61,91 – 63,72	65,92
Ferro	0,753 – 1,31	1,00
Magnésio	0,019 – 0,071	0,02
Manganês	0,0017 – 0,017	0,031
Níquel	0,52 – 0,66	0,49
Zinco	29,03 – 30,27	26,81

Não foi proposta uma alternativa para a determinação de As em amostras de fumos metálicos empregando a voltametria de redissolução, devido a grande quantidade de cobre nas ligas de latão (Cu 69% e Zn 29%). Na literatura, muitos autores verificaram que um dos

principais interferentes na determinação de As era o Cu, utilizando eletrodos sólidos, que causava uma diminuição na corrente de pico do analito de interesse em até 50% [4-7]. Já outros autores, devido à baixa solubilidade do As em eletrodo de mercúrio, utilizaram o Cu para formar um composto intermetálico do tipo Cu_xAs_y , durante as determinações voltamétricas [8-12]. Logo, estes fatos contribuíram para não a determinação de As em amostras de fumos metálicos empregando técnicas voltamétricas neste trabalho.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Indústria de Fundição

A origem do trabalho com metais ocorreu no sexto milênio a.C, antecedendo a escrita. O primeiro metal utilizado foi o ouro nativo, ou seja, aquele encontrado quase puro e na forma de pepita. Em seguida, passou-se a usar o cobre sendo que sua disponibilidade aumentou muito quando se descobriu que se podia obtê-lo sem muita dificuldade. Posteriormente, vieram as ligas metálicas como o bronze, quando se buscavam composições diferentes para o estanho e o cobre que conferissem à nova mistura propriedades que nenhum dos dois metais puros possuía. Finalmente iniciou-se o trabalho com o ferro fundido. A liga metálica de latão foi descoberta entre 1600 e 600 a.C na Pérsia, China e Palestina. Todavia, achados arqueológicos indicam que o início do desenvolvimento do ferro e, particularmente, da fundição, deu-se na Mesopotâmia, de onde migrou para a China e a Índia, para finalmente chegar ao Egito, à Grécia e Roma [13,14].

A arte cerâmica e a arte de fundição estiveram sempre muito ligadas, tanto no que se refere à fabricação de materiais refratários e cadinhos como na execução dos moldes. Porém, com a queda do Império Romano e o início da Idade Média, houve um período de obscurantismo que afetou o desenvolvimento da metalurgia por longos anos.

Durante a Renascença, com o florescimento de todas as artes, verificou-se também grande desenvolvimento na fundição. As obras fundidas naquela época destinavam-se por um lado à Igreja (sinos e estatuária) e, por outro lado, aos exércitos (canhões fundidos, inicialmente em bronze e depois em ferro).

Foi somente nos séculos XVI e XVII que o uso de peças fundidas expandiu-se. Desenvolveram-se a fundição de aço em cadinhos, o uso de coque nos altos-fornos primitivos, o forno cubilô, especialmente na Inglaterra. Em torno de 1800, numerosos tipos

de peças para todos os fins eram fundidos em ferro e marcaram o início da Era Industrial do século XIX. Foi no decorrer deste século que surgiram as primeiras idéias referentes à mecanização da fundição, ou seja, as primeiras máquinas de moldar, socar e comprimir [15].

Por fim, com a aquisição de novos conhecimentos de física e química, além de novos elementos de produção, controle e pesquisa, iniciou-se no século passado o aperfeiçoamento gradual e sistemático da qualidade dos metais produzidos – ferros fundidos de alta resistência e com propriedades especiais, aços-ligas para diversos fins, ligas não-ferrosas, entre outros.

Já no Brasil, as primeiras notícias da produção de ferro datam de 1554, quando o padre José de Anchieta anunciou à Coroa de Portugal a descoberta de minérios de ferro na região de São Paulo, ou ainda por Afonso Sardinha na serra de Cubatão mediante processo de catalão. As fundições primitivas continuaram a se desenvolver em São Paulo e, depois, em Minas Gerais durante os séculos XVII e XVIII. Em 1785, entretanto, a rainha D. Maria I de Portugal proibiu a existência de indústrias na colônia do Brasil, desestruturando as iniciativas já incipientes [13,15].

Porém, com a chegada ao Brasil de D. João VI no início do século XIX, iniciou-se um grande surto de desenvolvimento técnico e econômico. Vieram da Europa os metalurgistas alemães Eschwege e Varnhagen e, mais tarde, o engenheiro Monlevade. Os brasileiros Visconde de Cairu e o Intendente Câmara puderam traçar os primeiros projetos de industrialização do país.

A grande obra de fundição do século XIX foi organizada em 1846 pelo Barão de Mauá, que transformou as pequenas instalações de uma oficina de reparos navais numa grande indústria com cerca de mil operários, com seções de fundição de ferro e bronze,

mecânica, serralheria, caldeiraria de ferro, construção naval, modelagem e velame. Esta indústria, conhecida como Estabelecimento da Ponta da Areia, passou a produzir muitas peças pesadas que antes eram importadas da Inglaterra, como tubulações de água, caldeiras, prensas, engenhos, além de muitos navios, quinze dos quais para a Marinha de Guerra. O primeiro grande contrato obtido por esta empresa foi para o fornecimento de tubos de ferro para o encanamento do Rio Maracanã, com o objetivo de alimentar os chafarizes espalhados pela cidade. Entretanto, uma reforma tarifária em 1862 inviabilizou economicamente o empreendimento, que perdeu sua expressão, vindo a falir anos mais tarde [16].

Por fim, em 1894 foi criada a Escola Politécnica de São Paulo, seguindo um modelo europeu, sob a direção de A. F. de Paula Sousa, que a dotou de laboratórios e oficinas equipados com o que havia de mais moderno na época. Em 1902, a escola criou uma oficina de fundição sob a direção de um mestre alemão. Com o advento da indústria automobilística, na década de 50, criou-se uma demanda suficiente para impulsionar a indústria de fundição em todo o Brasil [17].

O país conta, atualmente, com uma indústria de fundição vasta e diversificada. Muitas empresas modernas, equipadas com maquinário sofisticado, utilizam técnicas avançadas de produção e fundem todos os tipos de ligas ferrosas e não-ferrosas, para os mais variados setores industriais, desde imensos rotores para usinas hidrelétricas até pequenos componentes de motores, peças artísticas e utensílios domésticos.

A indústria de fundição de peças de ferro, aço e ligas não-ferrosas é um segmento da economia que emprega aproximadamente 50 000 trabalhadores e fatura 2,5 bilhões de dólares/ano, sendo que a região sul foi superada apenas pela região sudeste na produção regional de fundidos em 2003 (29,7% contra 41,3%, respectivamente). Grande parte destas

empresas é de pequeno e médio porte, predominando o capital nacional. O setor de fundição tem por característica principal o uso intensivo de mão-de-obra e suas matérias-primas nacionais lhe conferem uma independência do mercado externo [18,19].

O mercado de metais sanitários está inserido no setor de construção civil e movimenta, anualmente, cerca de 600 milhões de reais, segundo estimativas de representante SIAMFESP – Sindicato das Indústrias de Artefatos de Metais Não-Ferrosos, que congrega as empresas do setor. De 2002 a 2003, as exportações de não-ferrosos (20%) superaram as de aço (6%). Os produtos que se destacam neste mercado são as torneiras, misturadores, registros e válvulas, sendo também considerados os acessórios para banheiros, como complementares das linhas desses produtos [20].

No Brasil, há cerca de 150 empresas do ramo de metais sanitários, sendo 80% sediadas no estado de São Paulo. Das empresas associadas ao SIAMFESP, 17% são consideradas de grande porte, 44% são de médio porte, 35% de pequeno porte e 4% micro empresas. No cenário mundial, o Brasil é o 8º produtor de fundidos, superando países como Itália, Espanha e Canadá. As condições naturais do Brasil mostram toda uma potencialidade do setor para se transformar em um dos maiores produtores mundiais. Há necessidade, no entanto, de solucionar problemas políticos e conjunturais que impedem um aumento da competitividade do setor de fundição até a um nível internacional [18].

3.2. Processo de Fundição

3.2.1. *Princípios da Fundição*

Os princípios básicos da tecnologia das fundições mudaram pouco desde os tempos pré-históricos. No entanto, nos últimos anos, as fundições têm sido sujeitas a uma evolução e modernização considerável. Os processos se mecanizaram e automatizaram. Os modelos

de madeira, para fazer os moldes, foram trocados por modelos de plástico em algumas aplicações, com o emprego de novas substâncias na elaboração de machos e moldes, o que possibilita o uso de uma ampla gama de novos metais para peças fundidas [21].

Os moldes são os recipientes que têm as cavidades da forma a ser fundida, e os machos, são corpos usualmente de areia, com a finalidade de produzir uma cavidade dentro ou sobre a peça fundida. São lavados com uma pasta rala adesiva refratária, basicamente grafita, argila ou carbonato de cálcio, para impedir que as peças subseqüentes do processo fiquem aderidas no molde, promovendo a ejeção fácil, além de prolongar a vida da matriz [22]. Com machos de areia, o processo é denominado fundição em moldes semi-permanentes, que são utilizados na maioria das empresas situadas na região de Loanda – Paraná, podendo ser efetuado, muitas vezes, manual ou automaticamente.

O processo de fundição para fabricação de peças consiste, essencialmente, em preencher com metal líquido a cavidade de um molde, cujas dimensões e formas correspondem as das peças a serem obtidas. Quando o metal esfria, elimina-se o material do molde, através de extração ou quebra, e logo começa a retirada de areia, rebarbas e canais de alimentação da peça fundida por meio de esmerilhamento, seguida de solda, usinagem e tratamento superficial quando necessários [16].

A fundição em areia pode ser classificada, quanto ao tipo de umidade e compactação, em areia verde, areia com silicato de sódio e gás carbônico, areia cimento, areia aglomerada com resina de cura a frio. Esta técnica é, todavia, a mais utilizada e adequada para ferro e aço, com suas altas temperaturas de fusão, mas também predominam para alumínio, bronze e magnésio. No entanto, há uma grande variedade de outros procedimentos, incluindo fundição em molde permanente, aplicada para materiais não-ferrosos e ferro fundido; fundição em matriz, aplicada principalmente para materiais não-

ferrosos; e fundição centrífuga, para todos os materiais. Os metais ou liga de metais são preparados e fundidos em fornos, podendo ser do tipo cubilô, de crisol, de reverbero, de arco elétrico ou de indução, desde o qual se verte diretamente ou através de cadinho no molde.

Nas fundições em moldes permanentes, o metal fluido é vazado em moldes metálicos e sujeito apenas à pressão hidrostática. O molde se separa em duas ou mais partes para liberar a peça fundida, que quando solidificada, é mantida montada durante a operação por grampos em C, parafusos, cavilhas ou outros mecanismos. Metais comumente fundidos desta maneira são o chumbo, o zinco, o alumínio e o magnésio, certos bronzes e ferro fundido. A maioria dos moldes permanentes são feitos de ferro fundido ligado, de granulação fina, tal como meehanita, que é resistente ao calor e alterações repetidas de temperatura. Os moldes de bronze são usados para chumbo, estanho e zinco; e moldes de aço-liga trabalhado, para alguns tipos de bronze e latão [23].

3.2.2. *Fundição de Latão*

Os latões são ligas de cobre e zinco, sendo que para fundição é utilizada uma proporção de cobre entre 50 e 75%, bem como há latões de baixa qualidade com menor teor de cobre para a produção de peças de pouco valor. O zinco compõe o restante da liga, salvo 5%, aproximadamente, constituídos por outros elementos, tais como estanho, chumbo, ferro, níquel, entre outros. Basicamente, as ligas de metais não-ferrosos apresentam baixa densidade, boa resistência ao intemperismo e ao ataque industrial corrosivo, facilidade relativa de fabricação e boa aparência [24,25].

No diagrama de equilíbrio da Figura 1, são indicados os constituintes estruturais dos latões. Pode-se observar que para um conteúdo de 33,7% de zinco, o latão apresenta uma

estrutura constituída por um único componente, denominado alfa. Aumentando o conteúdo de zinco, forma-se outro constituinte denominado beta, que vai aumentando em proporção até um conteúdo de zinco de 46%, no qual a partir deste valor, todo o constituinte alfa é substituído por beta. Esta zona de latões beta é muito estreita e está compreendida somente entre 46 e 51% de zinco. Para valores superiores, aparece novamente outra estrutura dupla com um novo constituinte chamado gama. A solução sólida gama torna a liga quebradiça, razão pela qual as ligas com mais de 51% de zinco têm pouca aplicação, com exceção de tipos especiais utilizados na soldagem [25].

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio da liga de latão (Cu-Zn) para a confecção das peças em Loanda/PR [25].

O conteúdo de zinco nos latões, numa proporção de 50 a 25%, melhora algumas características mecânicas do cobre, tais como aumento da resistência mecânica, dureza, embutimento e usinagem, com adição de 2% de chumbo aproximadamente, diminuindo, todavia, o estiramento.

Os latões podem ser obtidos satisfatoriamente em fornos elétricos, sendo que para a produção da liga deve-se fundir primeiro o cobre, acrescentando finalmente o zinco,

agitando energicamente o banho, a fim de que o zinco permaneça o menor tempo possível isolado da liga para minimizar as perdas por oxidação e volatilização deste metal. Geralmente, nas empresas sediadas em Loanda, há a confecção de um lingote de zamac, liga contendo zinco como elemento majoritário, bem como alumínio, cobre, magnésio como elementos minoritários, entre outros, num forno elétrico de capacidade inferior àquele destinado à fundição dos latões. Em seguida, estes lingotes são então adicionados ao cobre já fundido, em proporções adequadas, para a produção das peças desejadas [26].

Por fim, são efetuadas adições suplementares para compensar as perdas de zinco e manter assim, as proporções da liga. Esta operação é dificultada em casos de fundir sucatas de diversas procedências e cuja composição seja muito difícil de conhecer com exatidão.

Ultimamente, foram desenvolvidos latões que, além de zinco, contêm alumínio, ferro, chumbo, manganês, silício, estanho, fósforo, entre outros, com a finalidade de obter ligas com características parecidas às da liga de bronze, com o objetivo de substituí-los por tipos mais econômicos. A adição de alguns elementos à liga melhora várias de suas propriedades, tais como: i) resistência à corrosão, adicionando estanho, silício, alumínio, níquel; ii) facilita a usinagem, principalmente o corte, com o chumbo; iii) aumenta a resistência à tração, assim como a dureza, com o ferro; iv) resistência mecânica, com o níquel, estanho e fósforo; v) resistência a altas pressões, com o manganês [23,25].

3.3. Toxicologia Ocupacional

A toxicologia ocupacional ou industrial estuda as ações e os efeitos tóxicos sobre o organismo humano, das substâncias químicas utilizadas ou produzidas em processos industriais. Logo, suas finalidades principais são a prevenção das alterações da saúde dos trabalhadores expostos a estas substâncias, assim como a promoção de meios de

conservação da vida. Estes objetivos não podem ser atingidos se os níveis de exposição são mantidos em valores que possam constituir-se em risco inaceitável para o homem [27].

A presença de substâncias potencialmente tóxicas no ambiente de trabalho impõe que a exposição, a qual os trabalhadores estão sujeitos, seja avaliada sistematicamente. Portanto, as medidas preventivas destinadas a este fim são conhecidas como procedimentos de monitorização. Toda substância a ser introduzida no ambiente industrial deve ser submetida a testes de toxicidade, a fim de verificar a presença de cancerígenos, como por exemplo o arsênio, e sua confirmação deve ser considerada motivo suficiente para aplicação das normas técnicas de prevenção mais rigorosas, ou seja, operações em sistemas fechados, substituição da substância considerada cancerígena, mudança de processo ou operação e limitação do tempo de exposição [28,29].

Para caracterizar a exposição e conseqüente determinação dos agentes tóxicos, três programas de avaliação podem ser aplicados: a monitorização ambiental, a monitorização biológica e a vigilância da saúde.

A monitorização ambiental avalia a exposição externa dos trabalhadores. De acordo com o esquema de amostragem selecionado (ambiental ou individual) a avaliação se faz ao nível de um grupo de pessoas ou ao nível de uma única pessoa. Foi definida, num seminário realizado em Luxemburgo em 1980, como “a medição e avaliação de agentes no ambiente para estimar a exposição ambiental e o risco à saúde por comparação dos resultados com referências apropriadas” [27].

A monitorização biológica estima o risco para a saúde do indivíduo exposto à substância química com base na exposição interna do organismo (dose interna), que é normalmente realizada em cada indivíduo. A dose interna pode ser estimada pela medida da

substância química e/ou de seu metabólito nos diversos meios biológicos, como a urina. Foi definida pelo comitê misto da Comissão da Comunidade Européia (CCE), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), e o National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) como a “medição e avaliação de agentes químicos ou de seus produtos de biotransformação em tecidos, secreções, ar exalado ou alguma combinação destes para estimar a exposição e o risco à saúde quando comparada com uma referência apropriada” [27].

A vigilância da saúde contrariamente à monitorização biológica, visa detectar efeitos adversos, ainda que precoces, resultantes da exposição à substância química. Logo, é um procedimento médico no qual se recombina os diversos elementos, obtidos a partir do exame clínico do trabalhador, aos quais se somam os da monitorização biológica, para se obter um quadro geral da condição de saúde do trabalhador, relacionando-a com uma atividade específica. No início da década de 80, o comitê misto CCE/OSHA/NIOSH a definiu “como exames médico-fisiológicos periódicos de trabalhadores expostos com o objetivo de proteger a saúde e prevenir o aparecimento de doença” [27].

3.3.1. Monitorização Ambiental

A monitorização do ambiente de trabalho foi, por vários anos, efetuada como único modo de se prevenir o aparecimento de alterações nocivas à saúde decorrente da exposição ocupacional. Constitui-se na medida prioritária de avaliação do risco à saúde, através da identificação e quantificação dos agentes químicos nestes ambientes, de forma sistemática, de modo a permitir a obtenção de uma série de dados de exposição de um grupo de trabalhadores ou indivíduos isolados [27].

A avaliação da exposição profissional a uma substância química é composta de duas fases distintas, a medida instrumental ou laboratorial da concentração do agente e a comparação do resultado com o limite de exposição.

Para esta monitorização é necessário o conhecimento prévio de diversas condições relacionadas aos trabalhadores e ao ambiente, tais como área a ser avaliada, número de trabalhadores eventualmente expostos, movimentação dos trabalhadores e materiais, condições de ventilação, ritmo de produção, agentes possivelmente presentes que podem interferir nas medições, entre outros. De posse destas informações, passa-se a determinar a melhor estratégia de amostragem, com posterior determinação dos agentes químicos e comparação com limites de exposição ocupacional, o que levará às conclusões de necessidade ou não de medidas de controle, tais como: i) melhoria no sistema de ventilação, caso exista; ii) umidificação no setor produtivo; iii) isolamento ou enclausuramento de operações ou processos; iv) sinalização e rotulagens adequadas no processo produtivo; v) o uso de proteção respiratória [27,29].

3.3.2. *Contaminantes Atmosféricos*

Os gases, vapores e as partículas sólidas ou líquidas, suspensas ou dispersas no ar, são chamados contaminantes atmosféricos.

O material particulado suspenso no ar constitui os aerodispersóides ou aerossóis, isto é, dispersão de partículas sólidas ou líquidas, de tamanho bastante reduzido, variando de 0,001 a 100 μm , suspensas num meio gasoso e com propriedades químicas extremamente variáveis. A maior fonte de material particulado são as fontes estacionárias

(indústrias), tais como fundição, mineração, pedreiras, entre outras. O tempo de permanência deste material na atmosfera pode ser longo e irá depender do tamanho da partícula, peso, carga, velocidade de movimentação do ar, entre outros fatores, determinando assim, a intoxicação.

Os aerossóis podem ser produzidos por dispersão ou condensação. Os aerossóis gerados por dispersão, isto é, resultado da desintegração mecânica da matéria (pulverização ou atomização de sólidos ou líquidos; transferência de pós para o estado de suspensão pela ação de correntes de ar ou vibrações) são, na maioria dos casos, constituídos por partículas mais grosseiras do que as que constituem aqueles formados por condensação. Além disso, contém partículas com uma maior variação de tamanho. Já os aerossóis de condensação são formados pela condensação de vapores supersaturados, ou pela reação entre gases, que leva a um produto não volátil [27].

De acordo com a sua constituição, os aerossóis podem se classificar em: *i) poeiras*, que são formadas pela dispersão de partículas sólidas, em geral, com diâmetros variando de 0,01 a 100 μm , resultantes da desagregação mecânica, como por exemplo, poeiras de sílica, asbestos e carvão; *ii) fumos*, formados pela condensação, sublimação ou reação química, constituída por partículas sólidas, em geral, com diâmetros menores que 1 μm . É comum a condensação de vapores de metais fundidos e que, quase sempre, é seguida de oxidação; *iii) fumaças*, que resultam da combustão incompleta de materiais orgânicos e são constituídos, geralmente, por partículas com diâmetros inferiores a 0,5 μm ; *iv) névoas*, são aerossóis formados por partículas líquidas (gotículas) obtidas por processos mecânicos quaisquer, tendo diâmetros muito variáveis, entre 0,1 e 100 μm ; *v) neblinas*, são partículas líquidas

que podem ser produzidas pela condensação de vapores de substâncias que são líquidas à temperatura ambiente [29,30].

3.3.3. *Movimentação das Partículas pelas Vias Pulmonares*

O local de deposição das partículas no sistema respiratório humano depende diretamente do tamanho das mesmas, e de modo geral, quanto menor o diâmetro da partícula maior sua penetração. Contudo, a densidade também influirá sobre a quantidade depositada e retida pelos pulmões. Para os estudos de higiene ocupacional, as faixas de tamanho de maior interesse estão divididas de modo a relacioná-las com seu local de deposição, tais como: *i) inaláveis*, partículas menores que 100 μm , capazes de penetrar pelo nariz e pela boca; *ii) torácicas*, partículas menores que 25 μm , capazes de penetrar além da laringe; *iii) respiráveis*, partículas menores que 10 μm , capazes de penetrar na região alveolar [30].

O caminho que as partículas percorrem no sistema respiratório, que representa a principal via de introdução, é constituído pelo nariz/boca, faringe, laringe, árvore traqueobronquial e alvéolos pulmonares, conforme Figura 2. Partículas ainda menores que 1 μm podem se depositar nos alvéolos. [31].

O nariz constitui um filtro no qual o ar é aquecido, umedecido e onde as partículas são parcialmente removidas. A retenção destas partículas se inicia pelo impacto com as paredes nasais e por sedimentação. As partículas depositadas são eliminadas por espirros ou se depositam na parte posterior ciliada, de onde podem ser extraídas ou levadas para a faringe.

Na faringe e laringe, as partículas retidas nas mucosas da cavidade bucal e/ou garganta podem ser eliminadas ao se cuspir ou são então engolidas.

Figura 2 – Representação esquemática da contaminação de particulados no sistema respiratório [31].

No trecho da árvore traqueobronquial, as partículas podem ser retidas por impacto contra as paredes, ou simplesmente por sedimentação, devido à perda de velocidade do ar inalado. As partículas retidas podem ser impulsionadas até o exterior pelos cílios existentes nesta região.

Já na região alveolar, as partículas que alcançaram esta região depositam-se nas paredes, tanto por difusão, pois partículas muito pequenas atingem este nível de profundidade facilmente, como por sedimentação. O mecanismo de expulsão é muito lento e só parcialmente conhecido. A maior parte destas partículas são retidas nas paredes alveolares. O pulmão tem capacidade para remover parte das partículas depositadas através do movimento mucociliar (movimento de limpeza do sistema respiratório que é auxiliado pela membrana mucosa e pelos cílios das células de defesa) e do sistema de macrófagos

(células de defesa do corpo, encarregadas da eliminação de organismos estranhos através do processo da fagocitose) [31].

Ainda nos alvéolos, os contaminantes podem passar diretamente para o sangue, em função do tamanho e da solubilidade, ou passar para o sistema linfático, permanecendo por muito tempo.

Outros fatores podem ainda afetar o efeito das partículas sobre o sistema respiratório, dentre eles, tem-se a velocidade da respiração (frequência respiratória), respiração lenta e profunda tende a depositar maior quantidade de partículas nos pulmões; a intensidade da respiração e a atividade física realizada, em virtude do aumento do ritmo e profundidade da respiração associados ao aumento do ritmo cardíaco, promovem também um aumento da velocidade de transporte do agente tóxico aos tecidos através da circulação.

Os riscos ocupacionais que elas podem originar variam desde um simples incômodo inicial até doenças mais graves como a silicose e o câncer [32].

3.4. Legislação Brasileira

Para avaliar os resultados obtidos de uma avaliação ambiental recorre-se à legislação brasileira, Norma Regulamentadora (NR) 15, que define limite de tolerância (LT): “entende-se por limite de tolerância, para fins desta norma, a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral”. Além disso, nas atividades ou operações pelas quais os trabalhadores ficam expostos a agentes químicos, a caracterização de insalubridade ocorrerá quando forem ultrapassados os limites

de tolerância fixados no Anexo N° 11 (Agentes Químicos cuja Insalubridade é Caracterizada por Limite de Tolerância e Inspeção no Local de Trabalho) que prevê, juntamente com o Anexo N° 12 (Limites de Tolerância para Contaminantes Químicos), limites de exposição para apenas alguns elementos ou substâncias, tais como chumbo, asbesto, manganês e seus compostos e sílica livre cristalizada [33].

De acordo com a NR 9, que “estabelece a obrigatoriedade da elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitam trabalhadores como empregados, do Programa de Prevenção de Riscos Ambientais – PPRA”, articulada com o Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional – PCMSO previsto na NR 7, visam à preservação da saúde e da integridade dos trabalhadores, bem como a proteção do meio ambiente e dos recursos naturais [34].

Todavia, no item 9.3.5.1 e alínea “c” da NR 9, na ausência de limite de tolerância para um determinado composto, que é considerado como ferramenta importante para o controle das doenças ocupacionais, recomenda-se utilizar os valores da American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) ou aqueles que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos.

Os limites de concentração ou padrões de exposição ocupacional, que se referem a concentrações de substâncias no ambiente de trabalho e representam condições sob as quais se acredita que quase todos os trabalhadores podem estar repetidamente expostos, dia após dia, sem sofrer efeitos adversos e que foram estabelecidos a partir de estudos experimentais com animais, pesquisa em voluntários, estudos epidemiológicos e estudos clínicos baseados em casos de doença ou intoxicação já ocorridos, variam entre as instituições, e de um país

para outro, devido a diferentes critérios para o estabelecimento dos mesmos, desde os científicos como também políticos e econômicos.

A Tabela 2 apresenta os limites de concentração para os elementos considerados nesta dissertação, para a atmosfera do ambiente de trabalho das fundições, adotados por algumas agências internacionais e a NR 15.

Tabela 2 – Limites de concentração adotados em algumas instituições internacionais e a NR 15, em $\mu\text{g m}^{-3}$ [33,35,36].

Elementos	ACGIH	NIOSH	OSHA	NR 15
As	10,0	2,0	10,0	---
Cd	2,0	< lod	100 – 300	---
Mn	200,0	1000,0	5000,0	1000,0
Ni	50,0	15,0	1000,0	---
Pb	50,0	< 100,0	50,0	100,0

Legenda: ACGIH – American Conference of Governmental Industrial Hygienists, NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health, OSHA – Occupational Safety and Health Administration.

3.5. Presença de Fumos Metálicos no Processo de Fundição

De modo geral, as etapas do processo de fundição de metais sanitários nas empresas sediadas em Loanda – PR englobam: i) *a macharia*, responsável pela confecção dos machos de areia com resina fenólica por meio de maçarico; ii) *a fundição/vazamento*, no qual o macho é montado na coquilha. A fundição ocorre em molde semi-permanente, sendo que após uma determinada preparação, podem receber vários vazamentos de metal líquido e não são destruídos na desmoldagem da peça. Ainda nesta etapa, o concheiro derrama o metal fundido no molde, 960 – 980°C, preparado pelo coquilheiro, responsável pelo preparo, limpeza e desmoldagem dos moldes; iii) *desmoldagem/limpeza/usinagem*, na qual a peça fundida passa pela policorte, para retirada dos canais e rebarbas, e em seguida vai

para o tamboreamento, processo enclausurado, para a retirada do macho e imperfeições superficiais das peças; iv) *as peças são encaminhadas para os processos de usinagem, afinação e polimento*; v) *tratamento superficial das peças, montagem e testes das torneiras e registros encerram o ciclo do processo* [2].

Todas as empresas utilizam a mesma liga de latão composta de aproximadamente 64% de cobre, 29% de zinco e o percentual restante é constituído de chumbo, estanho, manganês, ferro, antimônio, alumínio, fósforo, silício, entre outros [3].

Considerando as etapas do processo, há a presença de sílica (macharia e tamboreamento), resina fenólica (macharia), fumos metálicos (fundição e vazamento), rebarbas e pó (limpeza, usinagem, afinação e polimento), calor (fundição e vazamento), ruído (policorte, usinagem e prensas utilizadas na confecção de alguns acessórios) e produtos tóxicos (galvanoplastia – tratamento superficial) agressivos à saúde e alguns carcinogênicos.

Logo, a evaporação, condensação e oxidação dos metais no ar, geralmente sob a forma de óxidos, levam à formação de poeiras, fumos metálicos e fumaças com diâmetros da ordem de 1µm, fazendo com que os trabalhadores estejam potencialmente expostos.

3.6. Análise de Fumos Metálicos Emitidos pelo Processo

Para a análise bem sucedida de amostras ambientais de fumos metálicos, vários fatores estão intimamente correlacionados, como o elemento a ser analisado, o tipo de filtro empregado na coleta, técnicas de amostragem e análises adotadas.

Com o objetivo de se conhecer as possíveis interferências analíticas e se fazer as correções necessárias para a aplicação da técnica analítica adequada, é de vital importância que a amostra seja acompanhada de toda informação possível com relação à natureza dos

fumos metálicos, processos de trabalho, atividades específicas de cada trabalhador e características do ambiente, complementados pela visita ao local de trabalho antes da coleta, a fim de se obter uma visão preliminar sobre as condições reais de exposição dos trabalhadores e também definir o tipo de amostragem [31].

O tipo de filtro utilizado para a coleta de fumos metálicos deve ser compatível com as técnicas analíticas a serem utilizadas posteriormente. As características do filtro devem ser analisadas levando-se em consideração o estado físico, a natureza, quantidade e o comportamento dos contaminantes que se deseja reter. Além disso, a disponibilidade, a eficiência da coleta, a habilidade do filtro de manter suas propriedades filtrantes e integridade física sob as condições do ambiente amostrado. Finalmente, deve-se estar atento às limitações introduzidas pelas condições do ambiente, tais como temperatura e umidade, visando sempre uma coleta e transporte de amostras estáveis [37].

Várias técnicas analíticas são utilizadas para a determinação da concentração de particulados no ar, tais como espectrometria de absorção atômica com chama ou forno de grafite [35,38-40], geração de hidretos [35,41], geração de vapor a frio [35,41,42], sendo que a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é a mais comum para análise de amostras ambientais, pois possibilita boa sensibilidade e frequência analítica, bom limite de detecção, linearidade da curva analítica, baixos volumes de reagentes e amostras, além da compatibilidade com diferentes misturas ácidas para dissolução de amostras e baixa suscetibilidade ao efeito de matriz [35,43-46].

Na literatura, são poucas as referências que relatam a utilização de técnicas eletroquímicas para a determinação de metais em particulados. Quintal *e col.* [47] determinaram Cd, Pb, Zn e Cu em amostras de aerossóis da cidade de Yucatan, México, empregando a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial. Nimmo e Fones

[48] desenvolveram uma metodologia para a determinação de Cu, Cd, Ni e Co em amostras de particulados coletadas no Campus da Universidade de Lancashire, Inglaterra, que utilizou a voltametria adsortiva de redissolução catódica e comparou os resultados com a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

3.6.1. Amostragem

A estratégia de amostragem descreve como os instrumentos de medição devem ser usados para a avaliação da exposição ocupacional, de indivíduos ou grupos de indivíduos, envolvendo considerações de onde amostrar, duração e frequência da coleta, levando em conta a variabilidade no ambiente de trabalho [49].

Uma vez que, através da visita preliminar ao ambiente de trabalho, se identifique a possibilidade de qualquer exposição que represente risco à saúde do trabalhador, inicia-se a etapa de planejamento da estratégia de amostragem.

A estratégia de amostragem consiste na seleção do tipo de amostragem a ser realizada e na escolha do tempo de duração da amostragem.

A primeira etapa deve representar as condições reais de trabalho e de exposição a que estão submetidos os trabalhadores, e dependendo do objetivo da avaliação, pode-se optar por uma amostragem pessoal ou individual, quando o dispositivo de amostragem é colocado próximo à zona respiratória (região hemisférica com um raio de aproximadamente 30 cm das narinas) daqueles trabalhadores potencialmente expostos ao maior risco; e amostragem estática ou ambiental, quando o dispositivo é posicionado num local fixo dentro da área de trabalho [50,51].

Na segunda etapa, conforme o NIOSH, tem-se: *i) a amostragem com amostra única de período completo*, onde apenas uma única amostra corresponde a toda jornada de

trabalho de oito horas; *ii) a amostragem com amostras consecutivas de período completo*, onde ao longo de toda a jornada de trabalho de 8 horas se obtém duas ou mais amostras de mesma ou diferentes durações; *iii) a amostragem com amostras consecutivas de período parcial*, onde amostras de igual ou diferentes durações cobrem parte da jornada dos trabalhadores; neste caso, deve ser amostrada pelo menos 70% da jornada de trabalho diária e semanal, o que corresponde de 6 a 7 horas num dia ou de 3 a 4 dias numa semana; *iv) a amostragem com amostras pontuais*, onde amostras de curta duração (menos de uma hora, em geral alguns minutos de duração) são tomadas aleatoriamente durante a jornada de trabalho [50,51].

Os instrumentos de amostragem de aerodispersóides são o meio técnico pelo qual o particulado pode ser coletado, dentro das convenções adotadas para amostragem, para posterior quantificação. As amostragens de fumos metálicos são realizadas com o auxílio de um conjunto amostrador composto de uma bomba de amostragem, que fornece uma vazão de até 6 L min^{-1} e uma variação no fluxo do ar aspirado com uma precisão de 5%, um porta-filtro contendo um filtro de éster celulose de porosidade $0,8 \mu\text{m}$, adequado para o tipo de contaminante que se pretende coletar, ou seja, com poros de tamanho uniforme a fim de remover as partículas filtradas, principalmente por interceptação, ainda que os mecanismos de impactação e difusão também atuem de alguma forma [52].

3.6.2. *Decomposição de Amostras Assistidas por Radiação de Microondas*

Para amostras de fumos metálicos, é necessária a solubilização prévia do material coletado a fim de promover a disponibilização dos analitos para posterior análise.

Os procedimentos convencionais de pré-tratamento de amostra por via úmida, via seca ou fusão, utilizando chapas elétricas ou muflas, requerem um laborioso trabalho

experimental, consumindo muito tempo e reagentes, sendo que alguns deles são potencialmente perigosos, podendo ainda estar sujeitos a perdas do analito ou contaminações [53]. Alternativamente, os procedimentos de pré-tratamento de amostra com aquecimento assistido por microondas vêm sendo utilizados cada vez mais, sobretudo devido às características favoráveis como rapidez, reduzido volume de reagente requerido, permitindo o tratamento simultâneo de um grande número de amostras, e com o aperfeiçoamento dos equipamentos, as operações estão se tornando cada vez mais seguras [54-56].

Microondas é uma forma de energia eletromagnética não ionizante, sendo muito menor do que aquela necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas comuns. Cobrem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300 000 MHz, sendo que a mais empregada em laboratórios ou uso doméstico é a de $2\,450 \pm 13$ MHz, valor este recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e para evitar possíveis interferências com outras frequências usadas para telecomunicações, radares, entre outros, com comprimento de onda próximo a 12 cm e potência típica de 600 a 700 W [57].

Quando as moléculas de uma amostra absorvem a energia de microondas, podem sofrer um aumento considerável na sua temperatura, devido, principalmente, à interação desta radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando migração iônica e rotação de dipolos.

A migração iônica consiste no movimento dos íons dissolvidos, geralmente em ácidos minerais, de um lugar para outro no interior da solução da amostra, causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo magnético oscilante das microondas. O deslocamento destes íons provoca um fluxo de corrente, cujo movimento sofre resistência causada por outras espécies com fluxo oposto. Como resultado, têm-se perdas, sob a forma

de produção de calor, promovendo um aumento de temperatura na solução e imediatamente ao redor de cada íon que migra. A contribuição dos íons depende da concentração e mobilidade no meio, que será dado em função do tamanho, carga e condutividade de cada íon, além da temperatura.

A rotação de dipolo refere-se ao efeito que o campo elétrico das microondas causa às moléculas da amostra que possuem momento dipolar induzido ou permanente, como a água. Como as ondas eletromagnéticas das microondas geram campos elétricos positivos e negativos alternados, provoca-se uma desordem e agitação das moléculas dipolares, pois tendem a se alinhar com os pólos do campo aplicado, acarretando na absorção de energia para o seu realinhamento. Quando o campo elétrico é removido, ocorre o retorno das moléculas à desordem, num tempo de relaxação t , que depende da temperatura e viscosidade da amostra, e então, há um aumento de temperatura na solução pela energia térmica gerada. Para uma frequência de 2 450 MHz, o alinhamento das moléculas e seu retorno ao estado de desordem ocorrem $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, o qual resulta num aquecimento rápido e eficiente.

Basicamente, a contribuição da migração iônica e rotação de dipolos numa solução aquosa, por exemplo, contendo um ácido ou uma mistura de ácidos depende, além da mobilidade e do tempo de relaxação, da concentração iônica da solução que contribui significativamente na absorção de radiação. Se a mobilidade e a concentração iônica forem baixas, o aquecimento da amostra dependerá essencialmente da rotação dipolar. Por outro lado, à medida que a mobilidade e a concentração aumentam, o aquecimento por microondas será dominado pela migração iônica e o tempo de aquecimento dependerá cada vez menos do tempo de relaxação da solução.

O aquecimento por microondas ocorre por toda a solução simultaneamente, alcançando o ponto de ebulição mais rapidamente, levando em alguns casos, a um superaquecimento localizado em função das altas velocidades de aquecimento. Porém, em sistemas convencionais, o tempo normalmente utilizado para se completar uma digestão via úmida é de 1 a 2 horas ou mais, além do aquecimento ocorrer por convecção e, portanto, somente uma pequena porção do fluido está à temperatura de aquecimento aplicada ao recipiente de reação [57].

O instrumento tipicamente utilizado na digestão de amostras por microondas, para as diversas aplicações analíticas, consiste de seis componentes básicos: o gerador das microondas (chamado de magnetron), o guia de ondas, a cavidade das microondas, o agitador (para o espalhamento das ondas), um circulador e um exaustor de ar. As microondas são produzidas pelo magnetron, propagadas pela guia de onda e inseridas diretamente na cavidade do forno, onde ocorre a distribuição das ondas em diferentes direções, sendo, então, absorvidas pelas moléculas que constituem as amostras e solventes. Além disso, nos fornos atuais, a temperatura externa é medida normalmente com uma sonda de infra-vermelho acoplada a um computador programado para controlar a operação do magnetron [58].

3.6.3. Fundamentos da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Aproximadamente até meados de 90, os procedimentos que envolviam a determinação de particulados metálicos no ar eram realizados através da espectrometria de absorção atômica por chama ou forno de grafite, geração de hidretos e geração de vapor a frio, com limites de detecção variando de 0,0002 a 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, faixa linear de

0,004 a 0,96 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e desvio padrão estimado de 3% aproximadamente, dependendo do elemento a ser analisado [37,59,60].

A partir de 1994, a NIOSH passou a reconhecer a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) nas análises de partículas no ar, além da utilização de filtros na amostragem e digestão em fornos de microondas [35,61]. Esta metodologia possui uma notável seletividade e sensibilidade para a maioria dos analitos, bem como relativa liberdade de interferências de matriz, limites de detecção baixos (da ordem de nanogramas), amplo intervalo linear (4 a 5 ordens de magnitude), desvio padrão estimado das medidas de 1 a 3% e vasta disponibilidade comercial dos equipamentos [62-66]. Porém, é necessária que seja realizada a otimização de vários parâmetros para uma boa repetibilidade e reprodutibilidade nas determinações [67,68].

Basicamente, em ICP OES, a amostra quando líquida é convertida em um aerossol através do processo de nebulização, no qual numa câmara de expansão, ocorre a separação das gotículas maiores que são condensadas e descartadas, e as menores formam uma nuvem homogênea que são conduzidas ao plasma. Quando o aerossol atinge o plasma, a fonte de energia, ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e/ou ionização (Figura 3). Os átomos e íons excitados emitem suas radiações características que são coletadas por um dispositivo, podendo ser grades de difração e prismas, que as separa por comprimentos de onda, ou seja, quando as radiações passam por pequenas ranhuras ocorre um espalhamento ou fenômeno de difração que pode ser explicado pelo princípio de Huygen e Fraunhofer. Em seguida, a radiação é detectada, por um detector de estado sólido ou células fotomultiplicadoras, e transformada em sinais eletrônicos que são convertidos em informações de concentração para o analista (Figura 4).

Figura 3 - Processos que ocorrem no plasma do ICP OES [69].

Figura 4 – Esquema simplificado de ICP OES convencional [69].

O termo plasma, sugerido por Langmuir em 1929, refere-se a um gás parcialmente ionizado, eletricamente neutro e um bom condutor de corrente elétrica. Em ICP OES, o plasma é formado e sustentado pela introdução direta do gás argônio numa tocha, constituída por três tubos concêntricos de quartzo, como mostra a Figura 5. Há uma bobina de cobre, conhecida como bobina de indução, que circunda o topo da tocha e é conectada ao gerador de radiofrequência (RF). Quando aplica-se uma potência de RF (tipicamente de 700 a 1500W) sobre esta bobina, há passagem de uma corrente alternada que produz campos elétrico e magnético. A passagem de argônio intermediário e a aplicação de uma centelha, via bobina Tesla, causam ionização deste gás

Figura 5 – Representação esquemática das regiões do plasma do ICP OES [62].

gerando elétrons e Ar^+ . Estes elétrons, que são acelerados pelo campo magnético, colidem com outros átomos de argônio, produzindo mais íons deste gás e elétrons. Assim, inicia-se um processo em cascata até a formação do plasma [62,65,69].

A forma mais comum e aquela utilizada neste trabalho para formação e introdução do aerossol, mediante canal central da tocha, é a utilização de um nebulizador pneumático do tipo concêntrico (Meinhard). Um típico nebulizador concêntrico usado em ICP OES é mostrado na Figura 6. Neste nebulizador, a solução é introduzida através de um tubo capilar, numa região de baixa pressão causada pelo fluxo rápido do gás argônio, criando uma região de vácuo (princípio de Venturi), permitindo a aspiração da amostra [69,70].

Figura 6 – Nebulizador concêntrico do tipo Meinhard utilizado em ICP OES [70].

Nos primeiros instrumentos espectroscópicos, a detecção era realizada através do olho humano ou numa placa ou ainda por meio de um filme fotográfico. Estes foram suplantados por transdutores ou detectores, que convertem a energia radiante em sinais elétricos. Um dos detectores mais utilizados em ICP OES é a célula fotomultiplicadora formada por um tubo a vácuo e um fotocatodo, coberto por uma camada de material fotossensível, que tende a emitir elétrons quando é irradiado. Estes elétrons emitidos são, então, acelerados por dinodos e coletados por um ânodo. A corrente elétrica medida no

ânodo é usada como uma medida relativa da intensidade da radiação incidente na fotomultiplicadora [70,71].

A utilização de ICP OES de configuração radial é bastante difundida para diversos tipos de análises, tais como materiais biológicos, alimentos, bebidas e também material particulado[72,73].

3.6.4. Fundamentos da Voltametria de Redissolução por Onda Quadrada

A análise por redissolução é uma técnica eletroquímica que tem sido extensivamente aplicada em determinações de traços de metais em amostras ambientais [37]. Esta técnica, assim como as espectrométricas, apresenta alta sensibilidade e bons limites de detecção, da ordem de 10^{-10} a 10^{-12} mol L⁻¹.

Além das características citadas acima, de 4 a 6 metais podem também ser determinados simultaneamente em níveis de concentração abaixo de 10^{-10} mol L⁻¹, utilizando uma instrumentação de baixo custo, relativamente pequena e que pode ser utilizada para trabalhos em campo, além da instalação não necessitar de cuidados especiais, tais como controles de temperatura e umidade, assim como a frequência analítica pode ser ainda favorecida com trabalhos em fluxo [74,75]. Logo, em função destas vantagens, surgiu o interesse em realizar análises de Cd, Mn, Ni e Pb propostas neste estudo.

Necessariamente, as análises de redissolução ocorrem em duas etapas. A primeira envolve uma etapa de deposição eletrolítica de uma pequena porção de íons metálicos da solução sobre o eletrodo de trabalho, para que haja a pré-concentração. Em seguida, tem-se uma etapa de redissolução envolvendo a dissolução do depósito. As intensidades das correntes resultantes, bem como os potenciais de pico obtidos, são características das concentrações e da natureza das espécies, respectivamente, em solução. Portanto, a

redissolução anódica pode ser empregada para a determinação de Cd e Pb, redissolução catódica para determinação de Mn e adsorção para a determinação de Ni, sendo que para todas as varreduras de potencial e leituras de corrente pode-se utilizar onda quadrada.

A voltametria de onda quadrada (SWV, Square Wave Voltammetry), é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis, devido, principalmente, à minimização da contribuição da corrente capacitiva, além de poder trabalhar com altas velocidades de varredura [76]. Foi introduzida por Barker em 1953, e nela o eletrodo de trabalho era perturbado pela aplicação de uma programação de potenciais na forma de uma onda sobreposta a uma rampa linear de potencial com variação lenta, mas o sinal de fundo era muito alto. Somente em 1977, Christie, Turner e Osteryoung chegaram ao modelo atual da SWV, no qual a onda quadrada, aliada à variação de potencial na forma de escada, gera um pico simétrico, e com correntes elétricas sendo medidas ao final dos pulsos diretos e reversos [76-79].

3.6.4.1. Voltametria de Redissolução Anódica para a determinação de Cd e Pb

Nesta técnica, a primeira etapa corresponde à redução das espécies eletroativas em solução num eletrodo de gota pendente de mercúrio, quando este é utilizado como eletrodo de trabalho. Esta eletrodeposição é realizada por um tempo definido, num potencial mais negativo, da ordem de 0,3-0,4 V, do que o potencial de redução da espécie menos facilmente reduzida a ser determinada, como por exemplo, o Cd na determinação simultânea de Cd e Pb, e sob agitação da solução para que ocorra aumento do transporte das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo. Após esta etapa, estabelece-se, normalmente, um período curto de repouso da solução onde a agitação cessa, a fim de que a concentração do metal na amálgama se torne mais homogênea.

A segunda etapa compreende a oxidação das espécies eletroativas reduzidas no eletrodo de trabalho através de uma varredura de potencial no sentido anódico. As correntes de pico são então medidas e seus valores máximos são diretamente proporcionais à concentração de Cd e Pb eletrodepositados [75, 80-84]. A representação esquemática destas duas etapas é demonstrada pelas equações (1) e (2).

Etapa 1- Acumulação:

Etapa 2- Redissolução:

Onde: $M = Cd^{2+}/Pb^{2+}$

Sobre o eletrodo de gota pendente de mercúrio e em meio de eletrólito suporte de tampão ácido acético/acetato, pH 4,6, os potenciais de redução estão ao redor de -410 e -580 mV (*vs.* Ag/AgCl) para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente [74].

Farghaly [85] determinou simultaneamente Cd e Pb por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, com eletrodo de carbono vítreo recoberto por uma camada de mercúrio, meio ácido e tempo de deposição de 60s, obtendo valores de LD de aproximadamente $0,3 \mu g L^{-1}$ para uma faixa linear de 1 a $11 \mu g L^{-1}$ para Cd; LD de $1,3 \mu g L^{-1}$ e faixa linear de 21 a $300 \mu g L^{-1}$ para Pb.

Zeng *et al.* [86] utilizaram voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial com eletrodo de diamante dopado, um dos materiais empregado como eletrodo de trabalho mais recente para aplicações eletroanalíticas, na determinar Pb em água, obtendo uma faixa linear de 5×10^{-7} a $2 \times 10^{-6} mol L^{-1}$, além de fazer análise simultânea de Pb, Cd e Cu com

este eletrodo. Bontidean *e col.* [87] fizeram um estudo por voltametria cíclica para determinação de Hg, Cd, Pb, Cu e Zn, utilizando um biossensor a base de fitoquelatina, numa faixa linear de 100 fmol L^{-1} a 10 mmol L^{-1} , verificando que o biossensor se manteve estável por 15 dias.

3.6.4.2. Voltametria de Redissolução Catódica para a Determinação de Mn

A voltametria de redissolução catódica é bastante similar à anterior, sendo que a primeira etapa envolve a oxidação das espécies eletroativas em solução sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Já na segunda etapa, ocorre a redução das espécies eletroativas oxidadas anteriormente, mediante uma varredura de potencial no sentido catódico. Neste momento, a corrente de pico é medida e seu valor máximo é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa [88-92].

Sobre o eletrodo de mercúrio e em meio aquoso, os íons Mn^{2+} são reduzidos irreversivelmente com $E_{1/2}$ (potencial de meia onda) entre $-1,5$ e $-1,6 \text{ V}$, bem como em eletrodo de gota estática de mercúrio com potenciais de redução entre $-1,6$ e $-1,9 \text{ V}$. Além disso, também podem ser oxidados em eletrólito suporte de $\text{KOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido tartárico, com potenciais em torno de $-0,4 \text{ V}$. Já em eletrodo de pasta de carbono, o Mn $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi determinado em meio de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5, num potencial de deposição de $+0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição igual a 3 min, obtendo um potencial de redução de $+0,3 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) com um erro de 2,8% para uma concentração de $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn [74].

Wang *e col.* [93] descreveram um método para determinar Mn em água e suco de morango através da voltametria adsortiva de redissolução catódica por pulso diferencial em meio de tampão bórax, ácido ascórbico e gelatina, com eletrodo de gota pendente de

mercúrio, obtendo uma faixa linear de $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de detecção de $3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Wang e Mahmoud [94], utilizando a mesma técnica e em solução contendo PIPES e eriocromo negro T, determinaram Mn numa faixa linear de até $2,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com limite de detecção de $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Rogulski *e col.* [95] estudaram os processos de oxidação do Mn^{2+} a MnO_2 e subsequente redução de MnO_2 sobre eletrodo de disco rotativo de ouro em soluções contendo H_2SO_4 .

Filipe *e col.* [96] determinaram Mn por voltametria de redissolução catódica utilizando um resistor de carbono de 2 Ω como eletrodo de trabalho em solução de eletrólito de H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e obtiveram um limite de detecção igual a 4 nmol L^{-1} para uma faixa linear de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.4.3. Voltametria Adsorviva com Redissolução Catódica para a Determinação de Ni

Esta técnica é similar aos métodos de redissolução anódicos e catódicos vistos anteriormente, pois requer duas etapas, a de acumulação e a de redissolução, sendo que o limite de detecção para esta técnica é da ordem de 10^{-9} a $10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ [74,75]. Neste caso, o eletrodo de trabalho é imerso numa solução contendo o complexo de Ni com dimetilglioxima, um dos mais comuns agentes complexantes utilizados nesta técnica, e com agitação por alguns segundos. Em seguida, este complexo é adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho, num tempo de acumulação previamente definido. Depois que o complexo tenha sido adsorvido quantitativamente, a agitação é interrompida e o íon metálico é determinado através da redissolução com varredura de potencial no sentido catódico, e a medida de corrente de pico é diretamente proporcional à concentração do

metal [97-99]. As equações abaixo representam, de maneira simplificada, as duas etapas que envolvem a adsorção e determinação do Ni [74].

Etapas 1- Acumulação:

Etapas 2- Redissolução:

Onde: M^{n+} corresponde ao íon metálico na presença de um apropriado ligante (L), como a dimetilglioxima.

Para a formação de um complexo adsortivo estável é necessário que o ligante apresente algumas propriedades, tais como certa habilidade em formar complexo com o elemento de interesse, bem como sua capacidade em adsorver sobre a superfície do eletrodo empregado [99].

Os íons Ni^{2+} podem ser reduzidos irreversivelmente sobre eletrodo de mercúrio com valor de $E_{1/2}$ entre $-0,8$ e $-1,2$ V. Na presença dos íons SCN^- ou Cl^- há um aumento da reversibilidade de redução [74].

Ramírez *e col.* [100] e Baxter *e col.* [101] estudaram os processos de transferência de elétrons durante a redução eletroquímica do Ni complexado com a dimetilglioxima, em tampão borato, sobre o eletrodo de gota pendente de mercúrio. Brett *e col.* [102] determinaram Ni complexado com nioxima em tampão HEPES, em amostras de fluido biológico, empregando a voltametria adsortiva de redissolução catódica por onda quadrada

e eletrodo de platina recoberto com um filme de mercúrio em conjunto com a técnica de análise por injeção em batelada (BIA).

Sanllorrente *e col.* [103], através da técnica de análise de variância (ANOVA, do inglês Analysis of Variance), verificaram que a determinação de Ni por voltametria adsortiva de redissolução por pulso diferencial é mais sensível do que por onda quadrada. Foi utilizado o eletrodo de gota pendente de mercúrio obtendo-se valores de limite de detecção igual a $5,38 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ para um tempo de adsorção de 450s; limite de detecção de $3,15 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e tempo de adsorção de 350s, para pulso diferencial e onda quadrada, respectivamente.

3.7. Aspectos Toxicológicos dos Elementos em Estudo

Os fatores que podem influenciar sobre a toxicidade dos metais são: a forma e a quantidade sob a qual o metal é lançado ao meio ambiente; a presença de outros metais e/ou substâncias, estabelecendo-se determinados fenômenos de sinergismo ou antagonismo que têm como resultado o aumento ou diminuição da toxicidade do metal em relação ao meio ambiente; variação das condições ambientais; vias de introdução e condições físicas ou fisiológicas dos organismos afetados; reação do organismo à presença de contaminantes, pois se sabe que a interação entre o íon metálico livre e o sítio alvo resulta não apenas no efeito tóxico, mas também, em processos de proteção e desintoxicação; tempo de exposição. Devido a estes fatores flutuantes, não haverá um relato detalhado sobre a toxicidade dos elementos em estudo, assumindo-se a mesma na forma livre do metal considerado [104].

Entretanto, de forma simplificada, a Figura 7, que caracteriza o ciclo biogeoquímico do chumbo, representa os meios pelos quais a maioria dos contaminantes é introduzida na

atmosfera mediante atividades humanas, tais como siderurgia, metalurgia, marmoraria, cerâmica, emissão de poluentes veiculares, entre outras, que além de alterar a distribuição destes elementos no planeta pode causar efeitos nocivos sobre o homem e o meio ambiente [105].

Figura 7 – Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do chumbo [105].

3.7.1. Aspectos Gerais e Toxicidade do Arsênio

O arsênio em solos não contaminados está presente numa concentração média de $5\mu\text{g g}^{-1}$, mas nos solos contaminados com aplicações de pesticidas e herbicidas pode conter concentrações em torno de $550\mu\text{g g}^{-1}$ [106].

O arsênio é utilizado em ligas para aumentar a dureza e a resistência ao aquecimento, como por exemplo, na fabricação de placas de chumbo de baterias elétricas e ao chumbo na fabricação de munições. É também utilizado como agente de fusão para metais pesados, em processos de soldagem e na produção de cristais de silício e germânio.

A toxicologia, a fisiologia e o comportamento geoquímico deste elemento dependem do seu estado de oxidação. Em águas naturais, pode existir em dois estados de

oxidação, e dependendo do meio, a razão de As^{+5} e As^{+3} pode variar entre 0,1:1 e 10:1, embora o primeiro seja termodinamicamente favorecido [107].

Os compostos inorgânicos trivalentes são, geralmente, empregados em indústrias cerâmicas, como reagentes em flotações minerais, inibidores de corrosão, em formulações de inseticidas ($\text{Ca}(\text{As}_2\text{H}_2\text{O}_4)$) e herbicidas (NaAsO_2), como agente secante em indústrias têxteis, na fabricação de semicondutores, entre outras aplicações. Já os compostos inorgânicos pentavalentes, são encontrados na fabricação de vidros coloridos, em processos para o tratamento de madeiras, formulações de arsenatos, herbicidas (As_2O_5), inseticidas ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), entre outros [32].

Os compostos orgânicos de arsênio são utilizados nas formulações de herbicidas ($((\text{CH}_3)_2\text{AsOOH})$), como aditivos de alimentos, e encontram-se em organismos marinhos, tais como peixes e camarões, ocorrem em concentrações de 1 a 100 mg Kg^{-1} .

Altas concentrações não usuais de As^{+3} em águas naturais estão frequentemente associadas com a atividade biológica e dissolução de matéria orgânica. Porém, ambos os estados de oxidação são nocivos a animais e plantas: enquanto a toxicidade de As^{+5} resulta da inibição da fosforilação oxidativa, o As^{+3} pode complexar com certas enzimas contendo tiol, sendo mais tóxico do que As^{+5} [107].

Quando ocorrem exposições ao arsênio tri ou pentavalente, as frações excretadas na urina consistem de 10 a 20% de arsênio inorgânico, 10 a 20% de ácido monometilarsênio (MMA) e de 60 a 80% de ácido cacodílico (DMA). Como os derivados MMA e DMA são menos tóxicos que os compostos inorgânicos de arsênio, este processo de metilação representa um verdadeiro mecanismo de desintoxicação. Além disso, nas primeiras horas a excreção de arsênio é representada principalmente pela fração inorgânica, e somente após cerca de 8 horas as espécies metiladas são as preponderantes [27].

Exposições industriais ao arsênio podem causar dermatite, bronquite, entre outras doenças respiratórias, incluindo perfurações do septo nasal, além de promover, através de doses prolongadas, câncer de pele e provavelmente dos brônquios [108].

3.7.2. Aspectos Gerais e Toxicidade do Cádmio

O cádmio ocorre naturalmente na forma de traços (de 1 a 250 $\mu\text{g Kg}^{-1}$) na superfície da crosta terrestre, com uma média de 50 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, ou quase sempre junto com o zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000 na maioria dos minérios e solos. Quando queimado ou aquecido produz o CdO, um pó branco, amorfo, ou na forma de cristais, de cor vermelho marrom. Não há evidências de ocorrência natural de derivados orgânicos de cádmio [27,105].

A galvanoplastia é um dos processos industriais que mais utilizam este metal, consumindo de 45 a 60% da quantidade produzida por ano, além de ser empregado também na produção de ligas (Cu, Pb, Ag, Ni), em formulações de pigmentos e inseticidas, varetas para soldagem, baterias de Ni-Cd, fabricação de tubos para TV, esmaltes e tinturas têxteis, fotografia, litografia e pirotecnia, estabilizador de plástico, fabricação de semicondutores, células solares, retificadores, lasers.

A principal via de absorção deste metal é a inalação em meios industriais ricos em fumos e poeiras. Quando o homem por qualquer das vias (ingestão, inalação, pele) é exposto, o cádmio vai exercer competição com o cálcio, zinco e outros metais essenciais nos sítios de ligação destes à proteína metalotioneína, utilizada no transporte e armazenamento do zinco, indispensável ao metabolismo dos ácidos nucleicos e à formação de enzimas importantes do metabolismo. Exposições agudas a altas concentrações de vapor por períodos curtos podem causar no homem irritações, náuseas, vômitos, vertigem,

diarréia, salivação e, exposições crônicas, causam dores no tórax, dispnéia, edema pulmonar, enfisema progressiva, azotemia, proteinúria, além de ser cancerígeno [109].

O cádmio pode ser acumulado em certos organismos e estes servirem como bioindicadores da poluição ambiental por este metal, como por exemplo, *Oniscus asellus*, espécie de piolho de madeira que pode acumular cádmio em vários órgãos, dentre eles os tecidos leves como os músculos e tecidos gordurosos; *Capreolus capreolus*, espécie de cervo encontrado na Silesia, região da Polônia altamente poluída por indústrias, no qual Sawicka e Kapusta em 1979, encontraram uma clara correlação entre a concentração de cádmio nos chifres destes cervos com a poluição ambiental por metais pesados [105].

3.7.3. Aspectos Gerais e Toxicidade do Chumbo

Aproximadamente 40% do chumbo é utilizado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos. Óxidos de chumbo são também usados em baterias de carro e em acumuladores (PbO , Pb_3O_4), como agentes compostos na produção de plásticos (PbO), como componentes para pintura (Pb_3O_4), vidros em geral, esmaltes, cabos, tubulações, munições, e em muitos países, o chumbo tetraetila e o tetrametila são empregados como aditivos de combustíveis, entre outros [32].

Outros elementos, como o antimônio, arsênio, estanho e bismuto podem ser adicionados ao chumbo para melhorar suas propriedades químicas e mecânicas, assim como este metal é adicionado em ligas de bronze, latão, aço para se obter certas características desejáveis.

Após sua absorção, seja ela por inalação, ingestão ou via cutânea, o chumbo inorgânico é distribuído inicialmente nos tecidos moles, principalmente, rins e fígado, dos quais parte é excretada pela bile, uma parte armazenada e outra entra na circulação

sanguínea sob a forma de fosfato de chumbo. Com o tempo, é redistribuído e depositado nos ossos, dentes, cabelos e, apenas pequenas quantidades se acumulam no cérebro. A principal consequência da absorção elevada deste metal é uma série de interferências provocadas no metabolismo, sendo que o dano fisiológico causado é, muitas vezes, cumulativo e irreversível. Os sintomas clínicos do Saturnismo podem ser leves (cansaço, debilidade, constipação, leve desconforto abdominal ou dores, anorexia, sono alternado, irritabilidade, anemia, palidez, diarreia, náuseas, cefaléia, alterações no nível de atenção e mesmo na velocidade de resposta motora frente à estímulos visuais, gengiva azulada) ou severos (dores abdominais intermitentes, redução do poder muscular, fragilidade muscular, parestesia, neuropatia, encefalopatia, convulsões, coma) [32,110].

O chumbo interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e induz alterações na estabilização da cromatina de camundongos, inibindo reparo de DNA, e agindo como promotor na formação de câncer [27].

3.7.4. Aspectos Gerais e Toxicidade do Manganês

O manganês é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, sendo encontrado em solos, sedimentos, rochas, água e material biológico. Pode existir em oito estados de oxidação, dos quais as formas Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+7} são as mais importantes, além de formar vários compostos organometálicos. A principal fonte comercial deste metal é o MnO_2 , encontrado naturalmente em depósitos sedimentares, como a pirolusita.

Pode ser utilizado na produção de aço como agente redutor de oxigênio, agente ligante para aços especiais, alumínio e cobre, agente oxidante na indústria química e na produção de permanganato de potássio, bem como é um dos constituintes das indústrias cerâmicas, de fósforos, vidros, tintas, pilhas secas, esmalte porcelanizado, fungicidas,

rações, eletrodos para solda e produtos farmacêuticos (cloreto, óxido e sulfato de manganês). Muitos sais de manganês são empregados como fertilizantes, secantes de óleos e branqueadores têxteis [27,32].

O sistema respiratório é a principal via de introdução e absorção de manganês nas exposições ocupacionais. Com relação à sua distribuição, encontra-se em níveis relativamente elevados no fígado, pulmões rins, glândulas endócrinas (tireóide, supra-renais e pâncreas), intestino delgado e testículos. Já em trabalhadores expostos, concentrações elevadas são observadas nos pulmões, fígado e rins [27].

A principal via de eliminação é a biliar e ela parece ser o principal mecanismo regulador dos níveis de manganês nos tecidos. Os ossos e o cérebro são os locais de eliminação mais lenta, bem como pequenas quantidades são eliminadas pelo cabelo, suor e leite. A excreção renal no homem é pequena e corresponde a cerca de 0,1 a 1,3% da quantidade absorvida pelo organismo e na urina a concentração é em torno de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ [32].

As semelhanças clínicas entre o manganismo e o Parkinsonismo indicam que as alterações bioquímicas e os danos histológicos sejam comuns. Logo, na fase inicial do manganismo tem-se astenia, distúrbios do sono, dores musculares, movimentos desajeitados, dificuldades na fala, reflexos exagerados, tremores, e a fase clínica é caracterizada principalmente pela psicose maníaco-depressiva. Além dos efeitos neurotóxicos, há maior incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia [27].

3.7.5. Aspectos Gerais e Toxicidade do Níquel

O níquel é utilizado, principalmente, em fundições, fabricação de baterias de automóveis, como catalisador, em velas de ignição, fabricação de ânodos de cubas eletrolíticas, esmaltes cerâmicos, contatos eletrônicos, em ligas, tais como Ni-Fe-Al,

Ni-Co-Al, corpos de bombas, turbinas a gás, entre outros. Na galvanoplastia, devido a resistência à corrosão, condutividade elétrica e térmica e sua cor brilhante, aplica-se em tratamento superficial de várias partes metálicas dos aparelhos eletrônicos, além de uma variedade de peças pequenas destinadas aos mais diversos usos [111,112].

Em exposição aguda, o níquel ao entrar em contato com a pele causa sensação de queimação, coceiras, pigmentação ou despigmentação e após sua inalação, na forma de fumos ou poeira e sendo retido nos pulmões, provoca tosse, edema pulmonar ou pneumonite. Já em exposições crônicas, causa conjutivite, rinite, sinusite, náuseas, vômitos, broncopneumonia, aumento do baço, fraqueza, irritações, delírios e ataques, hemorragias nos pulmões e cérebro, além de causar câncer na laringe, bexiga (IARC 1987) e de pele [111,113,114].

4. Experimental

4.1. Considerações da Avaliação Ambiental

Leidel *e col.* [115] do NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health, publicaram os requisitos necessários à monitoração da exposição ocupacional a produtos químicos: “além de recursos humanos e equipamentos de amostragem e análise, deve-se utilizar processos estatísticos para analisar as variações que podem ocorrer na amostragem, na análise ou no próprio ambiente”.

Portanto, para a avaliação dos resultados obtidos recorre-se ao Acordo e Legislação sobre o Benzeno, referente ao Anexo 13-A Benzeno, da Norma Regulamentadora nº 15 – Atividades e Operações Insalubres, aprovada pela Portaria MTb nº 3214, de 08/06/78, que leva em consideração as possibilidades e limitações das determinações analíticas, estatísticas, bem como, do julgamento profissional. Neste acordo, os resultados deverão ser submetidos ao tratamento estatístico obtendo-se o Limite Superior de Confiança (LSC), para um intervalo de confiança de 95%, conforme Tabela 3. O valor do LSC passa a ser adotado como valor representativo da avaliação para fins de comparação com os limites de concentração dos contaminantes [116].

Ainda neste acordo, o número mínimo de resultados exigidos para a avaliação, tanto para amostragem ambiental quanto para a amostragem individual, deverá ser de cinco resultados a fim de permitir uma confiança estatística aceitável nas avaliações realizadas.

Tabela 3 – Parâmetros estatísticos utilizados para a obtenção do LSC de cada contaminante [116].

Resultados (Xi)	ln Xi
X_1	$\ln X_1$
X_2	$\ln X_2$
...	...
X_n	$\ln X_n$
MA	$M(\ln)$
DP	$DP(\ln)$
MG =	$\exp(M(\ln))$ ou $e^{M(\ln)}$
DPG =	$\exp(DP(\ln))$ ou $e^{DP(\ln)}$

Legenda: Xi = resultados obtidos, $\ln X_n$ = logaritmo neperiano (ln) dos resultados, MA = média aritmética dos resultados, $M(\ln)$ = média dos $\ln(X_i)$, DP = desvio-padrão da MA para (n-1), $DP(\ln)$ = desvio-padrão de $M(\ln)$ para (n-1), MG = média geométrica, DPG = desvio-padrão geométrico, g = graus de liberdade (total dos resultados menos 1 = n-1), $t_{1/2} = t_{1/2}$ de Student para 95% graus de liberdade.

Com os dados obtidos da Tabela 3, calcula-se o logaritmo neperiano do LSC para um intervalo de confiança de 95% da concentração média verdadeira, através da equação (6).

$$\ln(\text{LSC}) = M(\ln) + 0,5 [DP(\ln)]A^2 + t_{1/2(95\%)} (DP(\ln)/n^{1/2}) \quad (6)$$

E em seguida, obtém-se o LSC, conforme equação (7).

$$\text{LSC}(95\%) = \exp(\ln(\text{LSC})) = e^{\ln(\text{LSC})} \quad (7)$$

Além da avaliação da exposição a que estão expostos os trabalhadores das fundições de Loanda/PR, para os elementos em estudo, também devem-se propor medidas de controle

e frequência do monitoramento baseado no *índice de julgamento "I"*, que é calculado pela relação entre o LSC e o limite de concentração do elemento (LC), como mostra a equação (8).

$$I = \text{LSC}(95\%) / \text{LC} \quad (8)$$

Recomenda-se que a frequência mínima para o monitoramento seja conforme a Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Frequência mínima para o monitoramento ambiental [116].

I	Frequência
$I \quad I$	<i>Devem ser adotadas medidas de controle que conduzam a valores de $I < 1$.</i>
	<i>Nesta situação, a frequência de monitoramento deve ser aquela necessária para a avaliação das medidas adotadas.</i>
$0,5 \quad I \quad I$	<i>A frequência mínima de monitoramento deve ser de 16 semanas.</i>
$0,25 \quad I \quad 0,5$	<i>A frequência mínima de monitoramento deve ser de 32 semanas.</i>
$I < 0,25$	<i>A frequência mínima de monitoramento deve ser de 64 semanas.</i>

4.2. Fundições Amostradas

Inicialmente, para estabelecer um reconhecimento preliminar do processo produtivo das fundições de Loanda, a DRT/PR fiscalizou 18 empresas no mês de fevereiro de 2002 sendo que, deste total, 50% eram formadas de indústrias de pequeno porte (11 a 50 empregados), 33% indústrias de médio porte (51 a 200 empregados) e 17% micro indústrias

(com até 10 empregados), conforme classificação proposta pelo Sindicato da Indústria de Artefatos de Metais não Ferrosos no Estado de São Paulo (SIAMFESP) [2,117].

O processo de fundição de latão de metais sanitários em Loanda é feito em moldes semi-permanentes, com machos de areia com resina fenólica (até 3% de resina fenólica), efetuado manualmente, com uma produção diária de 1300 peças, consumo de areia de 1000 Kg/dia, produção de lingote de 2500 peças/dia, carga horária de 8h diárias, 5 dias por semana, totalizando 40h semanais, com uma área total de 7620 m² e com uma taxa de ocupação de 49,3%, valores estes correspondentes a uma empresa de médio porte.

Durante a etapa de fundição/vazamento, além da escória, que é armazenada em tambores de aço para posterior disposição final, os aerossóis gerados são enviados aos conjuntos de filtro de manga e, com auxílio de exaustores, dutos e coifas, instalados na saída dos fornos elétricos, são lançados para parte externa do galpão onde estão instalados estes conjuntos.

Os sistemas de filtração são mantidos em funcionamento durante todo o turno de trabalho. Os compartimentos de depósito do material particulado, retido pelas mangas, são limpos pelo menos uma vez por semana, sendo o resíduo coletado acondicionado e armazenado em tambores de aço para posterior envio a uma empresa que os reutiliza.

Por fim, conforme a Figura 8, as peças com o formato desejado são enviadas às etapas seguintes, para o acabamento final das peças, quando então serão armazenadas em caixas de papelão.

Figura 8 – Fluxograma do processo produtivo das fundições de médio porte de Loanda/PR.

A forma de exposição aos fumos metálicos destas empresas fiscalizadas é bem semelhante, e por isso, foram eleitas 4 empresas de médio porte para a avaliação ambiental, 1, 2, 3 e 4, sendo que a indústria 1, uma das poucas empresas operando apenas com um forno elétrico, foi somente possível visitar no primeiro período de coleta, por encontrar-se desativada nos demais períodos.

Embora haja um sistema de filtração, com características conforme Tabela 5, este não é totalmente eficaz pelo fato da exaustão ocorrer somente próxima à saída do forno, permitindo assim que muitos dos trabalhadores estejam expostos aos particulados lançados ao ar do ambiente de trabalho, como por exemplo, na etapa de vazamento.

Tabela 5 – Resumo das características dos sistemas de filtração da fundição 2 de Loanda/PR [118].

Características	Valores Correspondentes
<i>Filtro</i>	
<i>Comprimento (m)</i>	7,0
<i>Largura (m)</i>	4,3
<i>Altura (m)</i>	7,0
<i>Mangas de filtração</i>	60 unidades
<i>Comprimento (m)</i>	4,5
<i>Diâmetro (m)</i>	0,5
<i>Tecido</i>	<i>Feltro agulhado de poliéster</i>
<i>Porta de inspeção (m)</i>	0,6 x 1,5
<i>Chaminé</i>	
<i>Diâmetro (m)</i>	0,3
<i>Altura (m)</i>	3,0
<i>Porta para descarga de sólidos (m)</i>	1,0 x 1,0
<i>Exaustor</i>	
<i>Potência do motor (cv)</i>	25
<i>Boca de aspiração (m)</i>	0,5
<i>Boca de descarga (m)</i>	0,45 x 0,55

4.3. Estratégia de Amostragem

A estratégia de amostragem iniciou-se com uma visita prévia às fundições para a caracterização do ambiente de trabalho e processo produtivo, quando constatou-se as condições precárias de trabalho e higiene, como por exemplo, a falta de equipamentos de proteção individual (EPI's), nenhuma empresa havia implementado o programa de controle médico de saúde ocupacional (PCMSO), sistemas de iluminação e ventilação eram

escassos, os bebedouros localizavam-se dentro do local de trabalho, os sanitários destinados aos trabalhadores não apresentavam as condições mínimas para uso, muitas das empresas não dispunham de um local reservado para a alimentação, havia excesso de calor, ruído e particulado, postura inadequada de trabalho, ausência de uniformes, medidas em situação de emergência praticamente inexistentes, entre outros.

Além da observação da rotina das empresas, verificou-se a possibilidade de qualquer exposição que representasse risco à saúde do trabalhador, como por exemplo, os fumos metálicos gerados na fundição e vazamento. Uma vez definida a exposição, selecionou-se o tipo e o tempo de duração da amostragem a ser realizada no local de trabalho.

Para as quatro empresas eleitas, foram utilizadas tanto a amostragem ambiental, sob a forma de PF (pontos fixos) fixados próximos ao vazamento do metal líquido, como a amostragem individual na forma de GHE (grupo homogêneo de exposição) fixados na lapela da camisa dos trabalhadores avaliados, coquilheiros e/ou concheiros (Figura 9), levando-se em consideração a disponibilidade das bombas de amostragem e o número de trabalhadores presentes no local de trabalho, para a escolha da quantidade de pontos de amostragem. Além disso, o primeiro tipo de amostragem verifica a eficácia do sistema de exaustão adotada, bem como se os contaminantes que são levados, por correntes cruzadas, para áreas adjacentes à fundição/vazamento, expõem outros trabalhadores.

Neste estudo, a 1ª etapa da coleta (três dias consecutivos do mês de outubro de 2002) utilizou apenas dois PF, dispostos paralelamente, cada um de um lado do forno elétrico, para todas as empresas selecionadas. Já para a 2ª e a 3ª etapas da coleta (três dias consecutivos dos meses de maio e setembro de 2003) utilizaram-se três e quatro pontos de

amostragem na forma de GHE para as empresas 2 e 4, respectivamente, bem como dois PF e um GHE para a empresa 3.

Dentre os tipos de duração da amostragem comumente aceita pela NIOSH, optou-se pela amostragem com amostras consecutivas de período parcial, ou seja, durante três dias consecutivos foram amostrados 70% da jornada diária de trabalho, o que corresponde a 6 horas de coleta diariamente para cada amostra.

Figura 9 – Amostragens utilizadas durante as coletas de fumos metálicos: a) amostragem ambiental e b) amostragem individual.

4.4. Amostragem dos Fumos Metálicos

Durante a etapa de amostragem dos fumos metálicos foram utilizadas bombas de amostragem individual portáteis, marca Buck e modelo VSS 5, calibradas para uma vazão de 2 L min^{-1} a fim de evitar a saturação do filtro, que funciona com bateria recarregável e blindada, além de um sistema de controle de fluxo que lhe permite regular, de maneira instantânea, as variações no fluxo do ar aspirado, com uma precisão de 5%. As calibrações

da vazão destas bombas de amostragem foram realizadas, antes e após as coletas, por calibradores automáticos da marca Gillian, nos quais a vazão média é obtida através do percurso que a bolha de sabão realiza num determinado tempo dentro do próprio calibrador.

Além das bombas, também foram utilizados filtros de éster-celulose da Millipore com diâmetro de 37 mm e porosidade de 0,8 μm , que foram montados em um porta-filtro de polycarbonato da Millipore composto de três partes (cassetes) e isolado com fita Teflon[®], para a coleta de fumos mediante o sistema de filtração (Figura 10). Preliminarmente às coletas nos locais de trabalho, é feito o teste da perda de carga nos filtros montados, com auxílio de um manômetro e uma bomba de amostragem individual, para um desvio de $\pm 3\%$, a fim de que o procedimento seja efetuado eficientemente.

Figura 10 – Porta-filtro utilizado nas coletas de fumos metálicos.

Após os instrumentos de amostragem terem sido montados e testados, foram postos adequadamente nos pontos de coleta durante os três dias consecutivos dos meses de outubro de 2002, maio e setembro de 2003. Conforme a Figura 9, e mediante uma mangueira de silicone, o cassete foi ligado à bomba e, quando esta foi acionada, os fumos metálicos foram retidos na superfície do filtro durante o período de amostragem.

Ao final das coletas, os cassetes foram desconectados das bombas e seus terminais foram tampados, bem como preservados e mantidos em caixas metálicas forradas com separadores de espuma, até a etapa de digestão. Além disso, foram utilizados, durante as amostragens, formulários para a coleta de amostras ambientais, anexo A, constando alguns dados, tais como nome da empresa, códigos de identificação para o filtro e a bomba,

horário para o início e término da coleta, vazão média, entre outros, com a finalidade de se obter a concentração do contaminante no ar, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

4.5. Instrumentação Analítica

4.5.1. Forno de Microondas

As digestões das amostras foram realizadas em forno de microondas fechado da marca CEM MDS 2000, programado para decomposição ácida de óxidos metálicos numa plataforma giratória de doze vasos de digestão, conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Programa de digestão de amostras de fumos metálicos utilizando forno de microondas fechado.

Item	Valor Utilizado
<i>Potência do microondas (%)</i>	90
<i>Pressão (psi)</i>	80
<i>Tempo de corrida (min)</i>	25
<i>Tempo na pressão – TAP (min)</i>	8
<i>FAN SPEED</i>	100

4.5.2. Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Os sinais analíticos para As, Cd, Mn, Ni e Pb foram obtidos empregando um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) da Spectroflame. A tocha estava disposta radialmente e as leituras operaram de modo simultâneo. As condições instrumentais utilizadas estão apresentadas na Tabela 7. As soluções estoque foram diluídas utilizando-se pipetas graduadas, classe A, da Pyrex.

Tabela 7: Parâmetros instrumentais utilizados em ICP OES.

Elemento	λ (nm)	Parâmetros	
<i>As</i>	189,042	<i>Tipo de nebulizador</i>	<i>Meinhard</i>
<i>Cd</i>	226,502	<i>Fluxo Ar auxiliar (mL min⁻¹)</i>	1,2
<i>Mn</i>	293,930	<i>Fluxo Ar no nebulizador (mL min⁻¹)</i>	1,0
<i>Ni</i>	352,454	<i>Fluxo Ar refrigerante (mL min⁻¹)</i>	12
<i>Pb</i>	182,200	<i>Potência (W)</i>	1200
		<i>Tempo de pré-fluxo rápido (s)</i>	10
		<i>Tempo de pré-fluxo total (s)</i>	20

4.5.3. Potenciostato

As determinações voltamétricas foram realizadas num potenciostato modelo 263A da EG&G PARC, em conjunto com uma célula eletroquímica e um sistema de três eletrodos. Os eletrodos utilizados foram: o eletrodo de gota pendente de mercúrio modelo 303A, da EG&G, e o eletrodo de diamante dopado com boro, como eletrodos de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl, como eletrodo de referência e um eletrodo de platina, como eletrodo auxiliar. As soluções estoque foram diluídas utilizando-se micropipetas da marca Gilson.

4.5.4. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas num equipamento da Metrohm modelo 654, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado Ag/AgCl também da Metrohm.

4.6. Reagentes e Soluções

A água foi desionizada (18 Ω cm) pelo sistema de ultrapurificação MILLI-Q PLUS da Millipore. As soluções analíticas aquosas de calibração foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ da Tritisol Merck: AsNO₃, CdCl₂, MnCl₂, Ni(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂. Utilizou-se ácido nítrico 10% de alta pureza da Merck na preparação das soluções analíticas e na dissolução dos amostras.

Já para as determinações voltamétricas, além das etapas anteriores de preparo das soluções analíticas de calibração, empregaram-se as seguintes soluções como eletrólito suporte e acerto de pH, em função do metal a ser analisado:

Para a determinação de Cd, Mn e Pb – solução de ácido acético/ acetato de amônio 5 mol L⁻¹, pH 4,6, preparada a partir do acetato de amônio p.a. e do ácido acético glacial 100% p.a. da Merck e solução de NaOH 10 mol L⁻¹, preparada a partir de pastilhas de NaOH p.a. da Merck.

Na determinação de Ni – solução de H₃BO₃ 0,5 mol L⁻¹ e NaOH 2 mol L⁻¹, pH 8,0, preparadas a partir de H₃BO₃ p.a. e de pastilhas de NaOH p.a. Merck, além da solução do complexante de dimetilglioxima 5,0 x 10⁻² mol L⁻¹ em 95% de etanol, preparada a partir de dimetilglioxima p.a. da Coleman & Bell, e álcool etílico absoluto da QM – 99,7% p.a.

4.7. Preparação e Montagem do Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (CVD)

O filme de diamante dopado com boro foi crescido pelo método de deposição química a partir da fase vapor (do inglês “Chemical Vapor Deposition” – sigla CVD), o qual emprega temperaturas medianas e pressões subatmosféricas em reator apropriado [88].

Utilizou-se para a obtenção deste filme um reator assistido por filamento quente de tungstênio, a uma temperatura do filamento da ordem de 1270 K e pressão da ordem de

7000 Pa. Durante o processo, são inseridos no reator os gases metano, hidrogênio e o óxido de boro solubilizado em metanol ou acetona. Ocorre uma ativação térmica dos gases, na região do filamento, gerando-se assim radicais livres, os quais, por difusão, chegam à superfície aquecida do substrato de silício (temperatura ao redor de 800 °C) e dão início à deposição do filme de diamante. Na rede cristalina do diamante que está se formando, depositam-se os átomos de boro, o que confere a este filme a característica de semicondutividade, tornando o diamante dopado um material viável para determinações eletroanalíticas.

Sob estas condições, obteve-se uma taxa de crescimento da ordem de $5 \mu\text{m h}^{-1}$ e um filme contínuo, sendo que a deposição ocorreu durante 24h. Na dopagem com boro, atingiu-se uma concentração nominal de aproximadamente 10^{20} átomos cm^{-3} . A Figura 11 apresenta o esquema simplificado do reator para a obtenção do filme de diamante [119].

Figura 11 - Esquema simplificado do reator para a obtenção do filme de diamante [119].

A Figura 12 corresponde à caracterização morfológica, utilizando a espectroscopia Raman, do filme de diamante antes e após o processo de dopagem com boro.

Para o diamante puro tem-se um deslocamento Raman de aproximadamente 1332 cm^{-1} , e na presença de boro, há o aparecimento de uma banda na região de 1200 cm^{-1} bem como a diminuição do pico do diamante, com um deslocamento para valores menores de energia em função da mudança na rede cristalina.

a)

b)

Figura 12 – Caracterização morfológica do filme de diamante através do Raman que foi produzido no INPE de São José dos Campos: a) filme de diamante não dopado, b) filme de diamante dopado com boro.

A montagem do eletrodo de diamante iniciou-se pela colagem do filme sobre uma base de cobre, previamente embutida em suporte de Teflon[®]. A colagem tem o objetivo de se obter o contato elétrico do filme com a base metálica. Neste procedimento, utilizou-se cola condutora de prata. Após um período de espera de aproximadamente 15 min para a secagem da cola, aplicou-se, em volta do filme, uma cola de silicone transparente, sempre a partir das bordas do filme em direção ao suporte, de modo que somente o filme de diamante fique exposto ao meio, conforme Figura 13. O excesso de cola prata ou silicone na superfície do filme deve ser retirado, após a secagem total, por limpeza com acetona e, se necessário, lixa d'água (granulação de 1200) respectivamente. A cura da cola de silicone deve levar pelo menos 24h, e conseqüentemente, seu uso, como eletrodo de trabalho, deve ocorrer posteriormente. Foi possível realizar mais de 200 determinações de Mn por voltametria de redissolução catódica por onda quadrada para cada montagem do eletrodo.

- A – Eletrodo de referência (Ag/AgCl)
B – Eletrodo de trabalho
C – Eletrodo auxiliar (fio de Pt)

Detalhe: Filme de diamante dopado cedido cordialmente pelo CTA – São José dos Campos. Eletrodo montado no próprio laboratório.

Figura 13 – Diagrama esquemático da cela eletroquímica utilizada na determinação de Mn por voltametria de redissolução catódica por onda quadrada.

4.8. Preparação das Amostras

Após a abertura dos cassetes, os filtros de éster-celulose foram transferidos para os frascos de Teflon[®] PFA de 120 mL do próprio sistema CEM MDS 2000, juntamente com 5,0 mL de ácido nítrico concentrado. As amostras já digeridas, conforme programa de digestão da Tabela 6, foram transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, completando-se este volume com água desionizada. Em seguida, efetuou-se uma filtração lenta para remoção de algumas partículas de sílica provenientes do ar do ambiente de trabalho amostrado.

Além da digestão dos filtros, prepararam-se duas amostras em branco do ácido utilizado, bem como duas amostras em branco dos filtros de éster-celulose não utilizados durante a coleta, com o propósito de se verificar possíveis contaminações durante o percurso ou do próprio filtro empregado.

Por tratar-se de análise de traços dos constituintes de amostras ambientais, toda a vidraria e os componentes do forno de microondas foram lavados com solução de ácido nítrico 10% e enxaguados com água desionizada abundantemente. Além disso, efetuou-se uma limpeza adicional aos vasos de digestão com a adição de 10 mL de solução de ácido nítrico 70% para uma programação de digestão com 10 min de tempo de corrida, 80 psi de pressão e com 100% da potência do microondas. Após este procedimento, foram enxaguados e postos para secar naturalmente antes de seu uso.

5. Resultados e Discussões

5.1. Análises de Fumos Metálicos por ICP OES

Inicialmente foram selecionados os comprimentos de onda a partir daqueles listados no software do equipamento, de tal modo que fossem os mais sensíveis e não houvessem interferências espectrais causadas por elementos presentes na matriz. Em seguida, as curvas analíticas de calibração para As, Cd, Mn, Ni e Pb foram confeccionadas a partir das soluções analíticas de 0,01; 0,1; 1,0 e 10 mg L⁻¹, conforme Figura 14. Todos os elementos apresentaram coeficientes de correlação aproximadamente igual a um.

Figura 14 – Curvas analíticas de calibração para As, Cd, Mn, Ni e Pb obtidas por ICP OES.

Todas as amostras referentes ao período de coleta dos fumos metálicos, entre 2002 e 2003, bem como as amostras em branco referentes ao ácido nítrico e os filtros de éster

celulose foram analisados por ICP OES sob as mesmas condições para a confecção da curva de calibração. Para as amostras em branco obtiveram-se valores de concentração abaixo do LD. Já para as amostras de fumos metálicos, os valores médios de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$, tempo e volume amostrado estão no apêndice A, bem como as tabelas e cálculos para LSC (95%) estão no apêndice B.

Para a interpretação dos dados, considerou-se que os resultados de concentração média dos elementos analisados obedecem a uma distribuição log-normal, sendo submetidos ao tratamento estatístico, conforme Tabela 2 e equações (21) e (22) (Considerações da Avaliação Ambiental), obtendo-se o limite superior de confiança (LSC) para um intervalo de confiança de 95%. Este valor médio de LSC foi adotado como valor representativo da avaliação para fins de comparação com os limites de concentração (LC) da ACGIH dos elementos em estudo. Esta relação é apresentada na Tabela 8 e na Figura 15, no qual o valor médio de LSC corresponde à média das três campanhas de amostragem efetuadas no período de 2002 a 2003, sendo que para cada campanha utilizou-se no mínimo dois pontos de amostragem durante três dias consecutivos, para cada empresa selecionada.

A Tabela 8 refere-se aos valores de LSC (95%) de seis amostras, utilizando uma série de amostragens estáticas (PF – Ponto Fixo) e 70% da jornada de trabalho diária e semanal da indústria 1. Nota-se que os elementos As e Cd apresentam valores de LSC abaixo daqueles recomendados pelo LC-ACGIH e utilizados neste estudo, embora o Cd com valor muito próximo ao do LC. Todavia, sendo o As um elemento cancerígeno deve-se tomar medidas de controle a fim de evitar ou minimizar sua utilização e/ou exposição. Verifica-se também que o índice de julgamento (I) encontra-se em $0,5 < I < 1$ para o elemento Cd, fazendo com que sua frequência mínima de monitoramento seja de 16 semanas, e para

o elemento As uma frequência mínima de 64 semanas, pois seu índice de julgamento (I) encontra-se em $I < 0,25$.

Tabela 8- Indústria 1: LSC da concentração dos elementos em estudo com relação aos LC-ACGIH, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Parâmetros	As	Cd	Mn	Ni	Pb
LC-ACGIH	10,0	2,0	200,0	50,0	50,0
LSC(95%)	2,36	<i>1,92</i>	1,06	3,97	<i>54,63</i>
$I = \text{LSC/LC}$	0,24	<i>0,96</i>	0,01	0,08	<i>1,09</i>

Ainda na Tabela 8, os metais Mn e Ni apresentam valores de LSC abaixo dos LC-ACGIH, bem como índices de julgamento (I) em $I < 0,25$, tendo uma frequência mínima de monitoramento de 64 semanas. Contudo, o valor de LSC para o elemento Pb apresenta-se acima daquele recomendado pela LC-ACGIH, além do índice de julgamento (I) estar em $I > 1$, no qual devem ser adotadas medidas de controle que conduzam a valores de $I < 1$, sendo caracterizado neste período, o risco grave e iminente. Logo, a indústria 1 necessita adotar medidas de controle e prevenção à exposição do Pb e Cd, pois este último pode ter seu valor de LSC superior ao LC durante um pico na produção.

Figura 15 – LSC da concentração dos elementos em estudo com relação aos LC-ACGIH. a) Indústria 2: 23 amostras coletadas, b) Indústria 3: 24 amostras coletadas e c) Indústria 4: 24 amostras coletadas.

A Figura 15 refere-se aos valores de LSC (95%) utilizando séries de amostragens ambientais, representadas por PF, e amostragens individuais, representadas pelo grupo homogêneo de exposição (GHE) e com 70% da jornada de trabalho diária e semanal. Percebe-se que os valores de LSC para os elementos As, Mn e Ni estão menores do que os valores de LC-ACGIH escolhidos para este estudo. Além disso, os índices de julgamento (I) apresentam-se em $I < 0,25$, tendo uma frequência mínima de monitoramento de 64

semanas para estes três elementos. Contudo, os valores de LSC para os metais Cd e Pb encontram-se maiores do que aqueles recomendados pelo LC-ACGIH, bem como os valores de índices de julgamento (I) em $I > 1$. Portanto, neste período, os trabalhadores estão expostos a um risco grave e iminente para Cd e Pb e estas indústrias, 2,3 e 4, necessitam adotar medidas de controle e prevenção a fim de proteger a saúde do trabalhador e que conduzam a valores de $I < 1$.

As concentrações dos fumos metálicos coletados podem variar muito num mesmo dia ou de um dia para outro, e isto se deve a alguns fatores, tais como mudanças de temperatura, ventilação, ritmo de produção e matéria-prima. A Figura 15, através do grande desvio do LSC para o Pb, elucida bem estas variações que neste caso ocorrem, principalmente, devido à heterogeneidade das matérias-primas para a confecção das ligas de latão.

5.2. Análise Simultânea de Cd/Pb por Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada

A partir da Figura 16 até a Figura 23, serão usadas as seguintes abreviaturas: E_d – potencial de eletrodeposição, t_d – tempo de eletrodeposição, EGPM – eletrodo de gota pendente de mercúrio, f – frequência do pulso, ΔE – amplitude do pulso, i_p – corrente de pico, E_i = potencial inicial, E_r = potencial de reversão, E_f = potencial final.

Fez-se, inicialmente, um estudo das melhores condições operacionais para a determinação simultânea de Cd/Pb através da voltametria de redissolução anódica por onda quadrada. Os parâmetros experimentais obtidos são: $E_d = -0,9$ V (vs. Ag/AgCl), $t_d = 60$ s, raio EGPM = 0,46 mm, $f = 10$ Hz e $\Delta E = 25$ mV (Figura 16).

Figura 16 – Voltamogramas de redissolução anódica – onda quadrada de Cd e Pb em ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 4,6$. Parâmetros experimentais: $E_d = -0,9 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), $t_d = 60 \text{ s}$, raio EGPM = $0,46 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, (a) $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $120 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (b) $54,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $218,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (c) $103,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $413,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (d) $198,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $792,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (e) $289,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $1156,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (f) $376,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $1507,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (g) $461,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $1844,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, (h) $770,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Cd e $3089,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Pb.

Para as análises destes metais, transferiu-se $40 \text{ } \mu\text{L}$ do eletrólito suporte ácido acético/acetato de amônio 5 mol L^{-1} , $\text{pH} 4,6$, para uma cela eletroquímica e completou-se o volume com $4,96 \text{ mL}$ de água desionizada (prova em branco). Em seguida, o sistema foi desaerado com nitrogênio por 30 segundos e sob agitação, utilizando-se uma gota de mercúrio com um raio de aproximadamente $0,46 \text{ mm}$, realizou-se a pré-concentração em $-0,90 \text{ volts}$ (vs. Ag/AgCl) durante 60 segundos. Durante 15 segundos a agitação foi interrompida (tempo de equilíbrio). Seqüencialmente, realizou-se a varredura de potencial no sentido anódico, obtendo-se assim, as correntes de pico correspondentes a cada metal

numa determinada concentração. Por fim, repetiu-se o mesmo procedimento após a adição das soluções padrão dos íons metálicos de interesse à prova em branco, a partir de uma solução analítica de referência de Cd 5 mg L^{-1} e de Pb 20 mg L^{-1} . Fez-se o mesmo para as amostras de fumos metálicos. Para cada determinação de Cd e Pb, os valores de corrente de pico foram corrigidos em relação às impurezas determinadas nos voltamogramas do filtro em eletrólito de suporte ácido acético/acetato de amônio. Além disso, definiu-se também o intervalo de concentração mais apropriado para se trabalhar com a técnica selecionada utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio. Os intervalos lineares encontrados foram de 30 a $770 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e de 120 a $3\,000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb (Figura 17).

Figura 17 – Curvas de calibração obtidas a partir de voltamogramas de redissolução anódica – onda quadrada para Cd e Pb em ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 4,6, $E_d = -0,9 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), $t_d = 60\text{s}$, raio EGPM = $0,46 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, coeficientes de correlação para os dois metais = 0,9992, a) Cd e b) Pb.

Como a matriz dos fumos metálicos apresenta uma grande diversidade de íons presentes, realizou-se um estudo sobre possíveis interferentes na determinação simultânea dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . O critério utilizado para a escolha dos íons interferentes está no fato de que os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} são os elementos em maior proporção na liga de latão, bem como os íons Mn^{2+} e Ni^{2+} são também elementos eleitos para avaliação ambiental e determinações eletroquímicas propostos neste estudo. Além disso, a escolha das concentrações dos possíveis íons interferentes se deu através das proporções encontradas entre estes íons e os metais de interesse nos resultados do ICP-OES apresentados no apêndice A. Já a escolha da concentração do metal de interesse localizou-se num dos primeiros pontos da curva analítica de calibração, bem como pelo pico de redissolução apresentar-se bem definido.

Logo, para o estudo de interferentes utilizou-se uma solução de Cd^{2+} $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e de Pb^{2+} $400 \mu\text{g L}^{-1}$ em eletrólito suporte ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, soluções de Cu^{2+} $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e de Zn^{2+} $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, soluções de Ni^{2+} $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e soluções de Mn^{2+} $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo as razões de concentração entre os metais de interesse e os prováveis íons interferentes, conforme Tabelas 9 e 10. O critério utilizado para este estudo baseou-se na análise das alturas das correntes de pico dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} obtidas a partir dos voltamogramas de redissolução anódica – onda quadrada, na medida em que o possível íon interferente era acrescentado à solução. Considerou-se o íon testado como interferente quando houve uma variação em $\pm 5\%$ na corrente de pico dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} .

De modo geral, os íons escolhidos para o teste de interferência apresentaram variações na corrente de pico dos metais em estudo ao redor de 5% quando adicionados, ou em muitos casos com valores bem menores, podendo-se concluir que as análises simultâneas

de Cd^{2+} e Pb^{2+} por voltametria de redissolução anódica - onda quadrada empregando eletrodo de gota pendente de mercúrio sofrem pouca ou nenhuma interferência dos íons selecionados.

Tabela 9 – Influência dos íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Cd^{2+} ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

Interferente	Razão $C_{\text{interf}}/C_{\text{Cd}^{2+}}$	ΔIp (%)
Cu^{2+}	10	- 1,7
	100	- 0,4
Mn^{2+}	0,05	+ 1,5
	0,4	+ 0,7
Ni^{2+}	0,15	- 2,5
	1	- 1,8
Zn^{2+}	10	+ 0,6
	100	+ 6,8

Onde C_{interf} = Concentração do provável íon interferente, $C_{\text{Cd}^{2+}}$ = Concentração do íon Cd^{2+} e ΔIp = Variação na corrente de pico do íon Cd^{2+} .

Tabela 10 - Influência dos íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Pb^{2+} ($400 \mu\text{g L}^{-1}$).

Interferente	Razão $C_{\text{interf}}/C_{\text{Pb}^{2+}}$	ΔIp (%)
Cu^{2+}	2,5	- 0,4
	25	- 0,5
Mn^{2+}	0,01	- 0,2
	0,1	- 0,4
Ni^{2+}	0,04	+ 0,1
	0,25	+ 0,4
Zn^{2+}	2,5	+ 0,3
	25	- 0,2

Onde C_{interf} = Concentração do provável íon interferente, $C_{\text{Pb}^{2+}}$ = Concentração do íon Pb^{2+} e ΔIp = Variação na corrente de pico do íon Pb^{2+} .

Para verificar se a metodologia proposta para a determinação de Cd e Pb em amostras de fumos metálicos no ar do ambiente de trabalho é compatível com aquela reconhecida pela NIOSH, que recomenda a utilização do ICP OES nas determinações, aplicou-se o teste estatístico t-student pareado para a comparação de uma média experimental com o valor obtido por ICP OES o qual é mostrado nas Tabelas 11 e 12. Como o valor crítico de t é igual a 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [120], os valores de t obtidos são menores do que este valor, conclui-se que não há evidências de diferenças significativas entre os valores comparados.

Tabela 11 – Comparação das médias aritméticas de Cd^{2+} das análises por voltametria de redissolução anódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Amostra Cd	ICP OES		Voltametria de Redissolução		t
	M ₁	DP	M ₂	DP	
A1	96,2	1,5	92,6	7,3	0,05
A2	137,2	1,3	142,7	2,9	
A3	42,6	2,1	37,9	9,3	
A4	32,9	0,3	36,2	5,6	

Onde: M = Média aritmética, DP = Estimativa do desvio padrão, $t = (M_1 - M_2) / \text{DP}$ com n = número de determinações (n = 4). O valor crítico de t é 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [120].

Tabela 12 - Comparação das médias aritméticas de Pb^{2+} das análises por voltametria de redissolução anódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu g L^{-1}$.

Amostra Pb	ICP OES		Voltametria de Redissolução		t
	M ₁	DP	M ₂	DP	
A1	1877,0	30,0	2359,0	13,2	2,76
A2	1082,0	44,4	1404,0	13,8	
A3	445,8	21,8	571,0	8,5	
A4	883,3	16,1	969,4	6,1	

Onde: M = Média aritmética, DP = Estimativa do desvio padrão, $t = (M_1 - M_2) \cdot n / DP$ com n = número de determinações (n = 4). O valor crítico de t é 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [121].

Após o tratamento estatístico t-student pareado, pode-se também concluir que o valor encontrado na variação da corrente de pico do Cd ($\Delta I_p = + 6,8$), ao adicionar-se uma concentração de Zn excedendo 100 vezes ao do metal em estudo, pode ser negligenciado de modo que este elemento praticamente não interfere nas determinações do Cd.

5.3. Análise de Mn por Voltametria de Redissolução Catódica por Onda Quadrada

Fez-se, primeiramente, um estudo das melhores condições operacionais para a determinação de Mn através da voltametria de redissolução catódica por onda quadrada. Os parâmetros experimentais obtidos são: $E_d = + 1,2 V$ (vs. Ag/AgCl), $t_d = 6 min$, área do eletrodo de diamante = $0,14 cm^2$, $f = 20 Hz$ e $\Delta E = 25 mV$ (Figura 18).

Para a análise de Mn, transferiu-se 40 μL do eletrólito suporte ácido acético/acetato de amônio $5 mol L^{-1}$, pH 4,6, para uma cela eletroquímica e completou-se o volume com 4,96 mL de água desionizada (prova em branco). Na ausência de purga de nitrogênio e sob

agitação, realizou-se a pré-concentração em +1,2 volts (vs. Ag/AgCl) durante 6 minutos. A agitação foi interrompida durante 15 segundos (tempo de equilíbrio).

Figura 18 – Voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada de Mn em ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 4,6$. Parâmetros experimentais: $E_d = +1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), $t_d = 6 \text{ min}$, área do eletrodo de diamante = $0,14 \text{ cm}^2$, $f = 20 \text{ Hz}$, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, (a) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $9,90 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $14,71 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $19,42 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $24,04 \mu\text{g L}^{-1}$, (f) $28,57 \mu\text{g L}^{-1}$, (g) $33,02 \mu\text{g L}^{-1}$ e (h) $37,38 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em seguida, realizou-se a varredura de potencial no sentido catódico, obtendo-se assim, os potenciais e correntes de pico correspondentes ao Mn em determinadas concentrações. Por fim, repetiu-se o mesmo procedimento após a adição das soluções padrão do íon metálico de interesse à prova em branco, a partir de uma solução analítica de referência de Mn $500 \mu\text{g L}^{-1}$, bem como para as amostras de fumos metálicos. Para cada determinação de Mn, os valores de corrente de pico foram corrigidos em relação às impurezas determinadas nos voltamogramas do filtro em eletrólito suporte ácido

acético/acetato de amônio. Além disso, definiu-se também o intervalo de concentração mais apropriado para se trabalhar com a técnica selecionada utilizando eletrodo de diamante dopado com boro. Este intervalo é de 5 a 37 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 19).

Figura 19 – Curva de calibração obtida a partir de voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada para Mn em ácido acético/acetato de amônio 0,04 mol L^{-1} e pH = 4,6, $E_d = +1,2$ V (vs. Ag/AgCl), $t_d = 6$ min, área do eletrodo de diamante = 0,14 cm^2 , $f = 20$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, coeficiente de correlação = 0,9980.

Realizou-se um estudo para a determinação da área do eletrodo de diamante dopado, através da equação de Randles Sevcik [80] para eletrodo planar, conforme a equação (9). Empregou-se a voltametria cíclica num sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, utilizando uma solução de ferrocianeto de potássio 1 mmol L^{-1} , coeficiente de difusão igual a 1×10^{-6} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ [80], em eletrólito suporte de nitrato de potássio 0,1 mol L^{-1} , com velocidades de varreduras de 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mV s^{-1} , $E_i = E_f = +1,0$ V e $E_e = -0,4$ V. Os voltamogramas cíclicos estão apresentados na Figura 20.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} \omega^{1/2} C_o \quad (9)$$

Onde: : n = número de elétrons envolvidos na reação, A = área do eletrodo sólido, D = coeficiente de difusão, $\omega^{1/2}$ = velocidade de varredura, C_o = Concentração da espécie eletroativa em solução [80].

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos para o par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Condições experimentais: solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L^{-1} , KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidades de varreduras: (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200, (e) 500 e (f) 1000 mV s^{-1} , $E_i = E_f = +1,0 \text{ V}$ e $E_e = -0,4 \text{ V}$, com número de ciclos = 2.

Há a necessidade de realizar este estudo, pois a superfície do eletrodo de diamante apresenta alta rugosidade e conseqüentemente, a área útil obtida pela equação (9) é a que deve ser utilizada, $A = 0,14 \text{ cm}^2$, sendo maior do que a área aparente, $A = 0,10 \text{ cm}^2$.

A reação global envolvendo a eletrodeposição e redissolução do Mn é apresentada na equação (10). Através da equação de Nernst e pela relação de potencial de redução *versus* pH, tem-se uma inclinação que confirma o número de elétrons e/ou prótons envolvidos no processo, conforme reações a seguir [90].

Pela equação de Nernst, tem-se:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^n} \quad (11)$$

Podendo ser rearranjada, fornecendo:

$$E = E^0 + \frac{RTn}{2F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Mn}^{2+}] \quad (12)$$

Logo,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -2,3026 \ln [\text{H}^+] \quad (13)$$

E mediante relação de potencial de redução *versus* pH, tem-se:

$$\text{inclinação} = -2,3026nRT/2F \quad (14)$$

A Figura 21, pH *versus* o potencial de redução do Mn (V), mostra uma relação linear entre os dois parâmetros, com uma inclinação de -118 ± 4 mV previsto para 4 prótons ($n = 4$) para a equação (10). Este valor experimental concorda com o valor de $-118,3$ mV, obtido através da equação (12), considerando-se $T = 298$ K, $R = 8,31$ J K⁻¹ mol⁻¹ (constante dos gases) e $F = 9,65 \times 10^4$ C mol⁻¹ (constante de Faraday). As condições experimentais (eletrólito suporte ácido acético/acetato de amônio 0,04 mol L⁻¹, $E_d = +1,2$ V (*vs.* Ag/AgCl), $t_d = 6$ min, $f = 20$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, área do eletrodo de diamante = 0,14 cm²) foram as mesmas utilizadas para a confecção das curvas analíticas apresentadas na Figura 19, além da variação do valor do pH.

Figura 21 – Dependência do potencial de redução do MnO_2 em volts (vs. Ag/AgCl) sobre o pH do eletrólito suporte. Condições experimentais: voltametria de redissolução catódica – onda quadrada de Mn em ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $E_d = +1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), $t_d = 6 \text{ min}$, área do eletrodo de diamante = $0,14 \text{ cm}^2$, $f = 20 \text{ Hz}$, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, coeficiente de correlação = 0,9960.

A reação global, para a eletrodeposição de MnO_2 sobre a superfície de um eletrodo sólido, é dada pela equação (15).

É pouco provável que a reação (15) ocorra numa única etapa. Um precursor, como o Mn^{3+} , tem sido sugerido por Rodrigues *e col.* [121] e Petitpierre e Plattner [122], conforme reação a seguir.

Os íons Mn^{3+} podem ser desprotonados para Mn^{2+} e Mn^{4+} em meio ácido, como dado na equação (17) conforme Davies [123], ou pode sofrer hidrólise formando uma camada intermediária MnOOH [122,124,125], equação (18).

Sequencialmente, o produto intermediário é oxidado a MnO_2 [126].

MnO_2 pode também ser formado como produto de uma reação de hidrólise [121,122].

Petitpierre *e col.* [122] e Paul e Cartwright [124,125], através de estudos com voltametria cíclica, verificaram que o mecanismo proposto acima segue o modelo de reação do tipo ECE (do inglês, Electrochemical-Chemical-Electrochemical) representado pelas equações (16), (18) e (19). Eles também sugeriram que a etapa limitante de todo o processo é a difusão de Mn^{2+} através de MnOOH , camada com baixa condutividade eletrônica, para a superfície do eletrodo. Portanto, em altas concentrações de Mn^{2+} , a espessura da camada intermediária é maior. As reações de oxidação de Mn^{2+} para Mn^{3+} seguido para MnO_2 são fortemente inibidas. Já em baixas concentrações de Mn^{2+} , há sempre um número de sítios ativos livres de MnOOH nas quais a reação (16) pode ocorrer.

As etapas eletroquímicas de redução do MnO_2 ocorrem conforme equações (21) e (22) [121,122,127].

A estequiometria e a estrutura cristalina do MnOOH , produto da redução do MnO_2 , são explicados através de algumas teorias. Adição de próton (reação (21)) é bem explicada por Ruetschi [128,129]. Logo, MnOOH obtido na reação (21) é isomorfo com MnO_2 . Além disso, Ruetschi sugere que a absorção e o transporte de íons H^+ na fase sólida controla a redução de MnO_2 .

Há outras reações que podem ser utilizadas na interpretação dos processos que ocorrem com os compostos de manganês. Sabe-se que MnOOH é instável em meio ácido, e o processo de desprotonação da equação (23) acompanha a reação (21) [123].

Logo, a reação que corresponde ao processo global de redução do MnO_2 pode ser descrito conforme equação (24).

Além das reduções eletroquímicas propostas ao MnO_2 anteriormente, as seguintes reações químicas têm sido sugeridas por Lee *e col.* [130,131].

Os íons Mn^{3+} gerados nestas etapas químicas podem ser reduzidos eletroquimicamente para Mn^{2+} , conforme equação (28).

O estudo de possíveis interferentes para Mn baseou-se nos mesmos critérios escolhidos para os estudos de Cd e Pb, ou seja, os prováveis íons interferentes são aqueles em maior quantidade na liga de latão, Cu e Zn, bem como os demais metais selecionados para as determinações voltamétricas, Cd, Ni e Pb. Considerou-se o íon testado como interferente quando houve uma variação em $\pm 5\%$ na corrente de pico do íon Mn^{2+} .

Para tanto, utilizou-se uma solução de Mn^{2+} $5 \mu\text{g L}^{-1}$ em eletrólito suporte ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, soluções de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $570,0 \text{ mg L}^{-1}$ soluções de Pb^{2+} $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, 55 mg L^{-1} e $305 \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo as razões de concentração entre os metais de interesse e os prováveis íons interferentes, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Influência dos prováveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Mn^{2+} ($5 \mu\text{g L}^{-1}$).

Interferente	Razão $C_{\text{interf}}/C_{\text{Mn}^{2+}}$	ÄIp (%)
Cd^{2+}	4	**
	114	- 6,4
Cu^{2+}	4	- 2,2
	114	- 69,1
Ni^{2+}	4	**
	114	> - 100
Pb^{2+}	1	- 2,4
	11	- 39,1
	61	- 59,4
Zn^{2+}	4	- 4,2
	114	- 23,1

Onde C_{interf} = Concentração do provável íon interferente, $C_{\text{Mn}^{2+}}$ = Concentração do íon Mn^{2+} e ÄIp = Variação na corrente de pico do íon Mn^{2+} , ** corresponde a uma variação desprezível.

Observa-se na Tabela 13, quando as concentrações dos possíveis interferentes excedem em 100 vezes a concentração do íon Mn^{2+} há interferências atuando na diminuição da corrente de pico, para a maioria dos íons selecionados. Porém, para o íon Pb^{2+} a interferência negativa se manifesta mais pronunciadamente quando sua concentração excede em 11 vezes a concentração do íon Mn^{2+} . Logo, sob estas condições deveriam ser propostas alternativas para contornar estas interferências, durante as determinações de Mn em amostras de fumos metálicos com o eletrodo de diamante dopado com boro, como por exemplo, adições de um agente complexante para deslocar os potenciais das espécies que causam interferência ou adições de um terceiro elemento para formar um sistema binário

com o provável interferente e disponibilizar o íon de interesse, conforme proposto por Neiman *et al.* [131] em 1980.

Como as amostras de fumos metálicos sofreram adições de hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} para tornar o meio menos ácido, em função da etapa de digestão, fez-se um novo estudo de possíveis interferentes para Mn, sob os mesmos parâmetros operacionais da Tabela 16. Para tanto, utilizou-se uma solução de Mn $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em nitrato de sódio 2 mol L^{-1} , além do eletrólito suporte ácido acético/acetato de amônio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos nesta nova condição estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Influência dos prováveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Mn^{2+} em presença de nitrato de sódio ($5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

Interferente	Razão $C_{\text{interf}}/C_{\text{Mn}^{2+}}$	ÄIp (%)
Cd^{2+}	4	**
	10	+ 2,3
	114	+ 8,1
Cu^{2+}	4	- 1,4
	114	- 4,4
Ni^{2+}	4	+ 2,3
	10	+ 5,2
	114	- 29,4
Pb^{2+}	1	**
	61	- 2,8
	100	+ 23,1
Zn^{2+}	4	+ 2,9
	114	+ 4,0

Onde C_{interf} = Concentração do provável íon interferente, $C_{\text{Mn}^{2+}}$ = Concentração do íon Mn^{2+} e ÄIp = Variação na corrente de pico do íon Mn^{2+} , ** corresponde a uma variação desprezível.

Os resultados da tabela anterior mostram um comportamento bem diferente do Mn na presença dos possíveis interferentes em meio de nitrato de sódio. Não há mais uma diminuição generalizada na corrente de pico, assim como valores altos de $\bar{A}Ip$. A maioria das interferências ocorre quando os íons selecionados excedem em 100 vezes a concentração do íon Mn^{2+} , como por exemplo, em adições do íon Ni^{2+} , que sob estas condições, diminui o sinal da corrente de pico do íon de interesse, mas não o suprime completamente, como acontece na ausência de nitrato de sódio (Figura 16).

A presença do íon Pb^{2+} em concentrações excedendo em até 61 vezes a concentração do íon Mn^{2+} não interfere mais. Entretanto, um aumento na razão Pb/Mn leva a um aumento na corrente de pico, bem como o potencial de redução desloca-se para valores mais negativos, em concordância com as observações feitas por Jin *e col.* [133] e Filipe *e col.* [96]. Esta interferência é provavelmente devido ao fato de que os íons Pb^{2+} são facilmente oxidados com a formação de PbO_2 , o qual pode ser depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho juntamente com o óxido de manganês.

O'Halloran [134] em determinações de Mn em amostras de água do mar, ao adicionar íons Zn^{2+} nas soluções verificou que a diminuição do pico de Mn causado pela formação do composto Cu-Mn foi minimizada. Tal fato se deu em virtude do Cu e Zn formarem um composto intermetálico mais estável, e conseqüentemente, o Mn ficou disponível em solução. Amostras de fumos metálicos de ligas de latão apresentam concentrações de zinco em grandes quantidades e, de certa forma, podem contribuir para a redução das interferências provenientes do Cu.

Os resultados do teste de recuperação obtidos através da adição de padrão e em dois níveis de concentração diferentes, conforme Tabela 15, demonstram que o método analítico

selecionado para a determinação de Mn em amostras de fumos metálicos é adequado mesmo na presença de interferentes.

Tabela 15 – Resultados da recuperação do íon Mn^{2+} para amostras de fumos metálicos.

Teste	Adic. ($\mu g L^{-1}$)	Enc. ($\mu g L^{-1}$)	% Recup.
1	5,0	$5,8 \pm 0,8$	116
2	20,0	$23,6 \pm 2,1$	118

Para verificar se a metodologia proposta para a determinação de Mn em amostras de fumos metálicos é compatível com aquela reconhecida pela NIOSH, que recomenda a utilização do ICP OES nas determinações, aplicou-se o teste estatístico t-student pareado para a comparação de uma média experimental com o valor obtido por ICP OES, conforme é mostrado na Tabela 19. Como o valor crítico de t é igual a 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [120] e o valor de t obtido na Tabela 16 é menor do que este valor, conclui-se que não há evidência de diferenças significativas entre os valores comparados.

Tabela 16 - Comparação das médias aritméticas de Mn^{2+} das análises por voltametria de redissolução catódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu g L^{-1}$.

Amostra Mn	ICP OES		Voltametria de Redissolução		t
	M_1	DP	M_2	DP	
A5	8,2	0,9	10,8	0,8	1,63
A6	8,7	3,7	13,5	0,7	
A7	12,1	3,2	14,4	0,9	
A8	7,8	1,1	6,4	0,6	

Onde: M = Média aritmética, DP = Estimativa do desvio padrão, $t = (M_1 - M_2) / DP$ com $n =$ número de determinações ($n = 4$). O valor crítico de t é 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [120].

5.4. Análise de Ni por Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica por Onda Quadrada

Fez-se um estudo das melhores condições operacionais para a determinação de Ni através da voltametria adsorptiva de redissolução catódica por onda quadrada. Os parâmetros experimentais obtidos são: $E_d = -0,8$ V (vs. Ag/AgCl), $t_d = 60$ s, raio EGPM = 0,46 mm, $f = 100$ Hz e $\Delta E = 25$ mV (Figura 22).

Figura 22 – Voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada de Ni em ácido bórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 8,0$, dimetilglioxima $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Parâmetros experimentais: $E_d = -0,8$ V (vs. Ag/AgCl), $t_d = 60$ s, raio EGPM = 0,46 mm, $f = 100$ Hz, $\Delta E = 25$ mV, (a) $9,95 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $29,27 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $38,65 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $47,85 \mu\text{g L}^{-1}$ e (e) $65,73 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para tanto, transferiu-se 1 mL do eletrólito suporte ácido bórico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ /hidróxido de sódio, 50 μL do agente complexante dimetilglioxima $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH 8, para uma cela eletroquímica e completou-se o volume com 3,95 mL de água desionizada (prova em branco). O sistema foi então desaerado com nitrogênio por 30 segundos e sob agitação, utilizando-se uma gota de mercúrio com um raio de aproximadamente 0,46 mm, realizou-se a pré-concentração em $-0,80 \text{ volts (vs. Ag/AgCl)}$ durante 60 segundos. Durante 15 segundos a agitação foi interrompida (tempo de equilíbrio).

Em seguida, realizou-se a varredura de potencial no sentido catódico, obtendo-se assim, as correntes de pico correspondentes ao Ni em determinadas concentrações. Por fim, repetiu-se o mesmo procedimento após a adição das soluções padrão do íon metálico de interesse à prova em branco, a partir de uma solução analítica de referência de Ni 1 mg L^{-1} , bem como para as amostras de fumos metálicos. Para cada determinação de Ni, os valores de corrente de pico foram corrigidos em relação às impurezas determinadas nos voltamogramas do filtro em eletrólito de suporte adequado. Além disso, definiu-se também o intervalo de concentrações mais apropriado para se trabalhar com a técnica selecionada utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio. Este intervalo é aproximadamente de 10 até $65 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 23).

Nürnberg *e col.* [135,136] e Cordon *e col.* [99], em seus estudos, propuseram as seguintes reações para o processo de adsorção e redissolução do Ni:

Conforme reações anteriores, o Ni é complexado com a dimetilglioxima formando o bis(dimetilglioximato) de Ni^{II} . Em seguida, ocorre a adsorção deste complexo na superfície do eletrodo de gota pendente de mercúrio, etapa esta correspondente à acumulação. Já na etapa de redissolução, tem-se primeiramente uma redução reversível de Ni^{II} para Ni^{I} , seguida de uma reação eletroquímica irreversível, na qual o Ni^{I} é completamente reduzido a Ni^0 e retido na gota de mercúrio, bem como o ligante é liberado para a solução.

Figura 23 – Curva de calibração obtida a partir de voltamogramas de redissolução catódica – onda quadrada para Ni em ácido bórico/hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 8,0$, dimetilglioxima $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $E_d = -0,8 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), $t_d = 60 \text{ s}$, raio EGPM = $0,46 \text{ mm}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E = 25 \text{ mV}$, coeficiente de correlação = $0,9980$.

O estudo de possíveis interferentes para Ni baseou-se nos mesmos critérios escolhidos para os estudos de Cd, Pb e Mn, ou seja, os prováveis íons interferentes são aqueles em maiores quantidades na liga de latão, Cu e Zn, bem como os demais metais selecionados para as determinações voltamétricas, Cd, Mn e Pb. Considerou-se o íon testado como interferente quando houve uma variação em $\pm 5\%$ na corrente de pico do íon Ni^{2+} .

Para tal, utilizou-se uma solução de Ni^{2+} $15 \mu\text{g L}^{-1}$ em eletrólito suporte ácido bórico/hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, dimetilglioxima $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ soluções de Cu^{2+} e Zn^{2+} $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, soluções de Cd^{2+} $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $200 \mu\text{g L}^{-1}$, soluções de Mn^{2+} $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e soluções de Pb^{2+} $700,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, obtendo as razões de concentração entre os metais de interesse e os prováveis íons interferentes, conforme Tabela 17.

Tabela 17 - Influência dos prováveis íons interferentes sobre o sinal de pico de redissolução do íon Ni^{2+} ($15 \mu\text{g L}^{-1}$).

Interferente	$C_{\text{interf}}/C_{\text{Ni}}$	$\Delta\text{Ip (\%)}$
Cd^{2+}	0,3	+ 2,5
	13	- 6,4
Cu^{2+}	67	**
	667	**
Mn^{2+}	0,3	**
	3	- 2,6
Pb^{2+}	47	+ 3,4
	133	- 5,6
Zn^{2+}	67	**
	667	+ 4,5

Onde C_{interf} = Concentração do provável íon interferente, $C_{\text{Ni}^{2+}}$ = Concentração do íon Ni^{2+} e ΔIp = Variação na corrente de pico do íon Ni^{2+} , ** corresponde a uma variação desprezível.

De modo geral, os íons escolhidos para o teste de interferência apresentaram variações na corrente de pico dos metais em estudo ao redor de 5% quando adicionados, ou em muitos casos com valores bem menores, podendo-se concluir que as análises de Ni^{2+} por voltametria adsorptiva de redissolução catódica - onda quadrada empregando eletrodo de gota pendente de mercúrio sofrem pouca ou nenhuma interferência dos íons selecionados.

Para verificar se a metodologia proposta para a determinação de Ni em amostras de fumos metálicos é compatível com aquela reconhecida pela NIOSH, que recomenda a utilização do ICP OES nas determinações, aplicou-se o teste estatístico t-student pareado para a comparação de uma média experimental com o valor obtido por ICP OES, como mostra a Tabela 18. Como o valor crítico de t é igual a 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [120] e o valor de t obtidos na Tabela 18 é menor do que este valor, conclui-se que não há diferenças significativas entre os valores comparados.

Tabela 18 - Comparação das médias aritméticas de Ni^{2+} das análises por voltametria adsorptiva de redissolução catódica – onda quadrada com os valores obtidos por ICP OES, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Amostra Ni	ICP OES		Voltametria de Redissolução		t
	M ₁	DP	M ₂	DP	
A9	13,4	2,3	12,2	0,9	0,61
A10	21,9	3,2	21,7	0,2	
A11	41,7	4,5	43,9	1,8	
A12	22,7	3,6	23,7	2,2	

Onde: M = Média aritmética, DP = Estimativa do desvio padrão, $t = (M_1 - M_2) / \text{DP} \cdot \sqrt{n}$ com n = número de determinações (n = 4). O valor crítico de t é 3,18 para um nível de significância de 0,05 e para três graus de liberdade [120].

Após o tratamento estatístico t-student pareado pode-se também concluir que o valor encontrado na variação da corrente de pico do Ni ($\Delta I_p = -6,4$), ao adicionar-se uma concentração de Cd excedendo 13 vezes ao do metal em estudo, pode ser negligenciado e praticamente este elemento não interfere nas determinações do Ni.

5.5. Limites de Detecção e Quantificação obtidos por ICP OES e Voltametria

Os valores de limite de quantificação (LQ) podem ser comparados com os valores de limite de concentração (LC) da ACGIH adotados nesta dissertação, a fim de verificar a sensibilidade dos equipamentos para a realização das análises de As, Cd, Mn, Ni e Pb em amostras de fumos metálicos.

Para o cálculo dos valores de limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos elementos estudados considerou-se um volume médio de ar amostrado de $0,672 \text{ m}^3$, que corresponde a 70% (336 minutos) de uma jornada de trabalho de 8 horas (480 minutos) para uma vazão média de calibração da bomba de amostragem de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ [115].

Os valores de LD e LQ para ICP OES foram calculados como sendo a concentração, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, correspondente a 3 e 10 vezes o valor da estimativa do desvio padrão do branco com 11 leituras, respectivamente [137].

Já os valores de quantificação para voltametria de redissolução por onda quadrada foram calculados, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, a partir da expressão: $LQ = 10 S_b/m$, onde S_b corresponde à estimativa do desvio padrão do branco e m à inclinação da curva analítica, com 11 leituras. Os valores de LD foram obtidos utilizando a expressão: $LD = 3 S_b/m$ [85].

Os resultados de LD e LQ obtidos empregando ICP OES e voltametria, bem como as comparações de LQ com LC-ACGIH são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores de LD e LQ para as análises de fumos metálicos utilizando um volume médio de ar amostrado de $0,672 \text{ m}^3$ e os LC-ACGIH adotados neste estudo, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Elemento	LC-ACGIH	ICP OES		Voltametria de Redissolução	
		LD	LQ	LD	LQ
As	10,0	0,15	0,48	**	**
Cd	2,0	0,08	0,28	0,03	0,09
Mn	200,0	0,05	0,17	0,08	0,27
Ni	50,0	2,32	7,72	0,01	0,04
Pb	50,0	2,05	6,83	0,13	0,43

**) elemento não determinado.

De acordo com a Tabela 19, constata-se que os valores de LQ obtidos pelas duas técnicas analíticas são inferiores ao LC-ACGIH, comprovando-se que os equipamentos apresentam boa sensibilidade para a realização das análises. Verifica-se também, de modo geral, que os valores de LD e LQ para a voltametria de redissolução são inferiores àqueles para ICP OES. Isto ocorre, principalmente, devido à etapa de pré-concentração das espécies de interesse no eletrodo de trabalho.

Staden e Matoetoe [138] encontraram bons valores, em $\mu\text{g L}^{-1}$, de LD durante as determinações de Cd e Pb em amostras de água do mar por voltametria de redissolução. Saterlay *e col.* [91] obtiveram valores de LD em ng L^{-1} durante as determinações de Mn, empregando voltametria de redissolução catódica assistida ultrassonicamente. Donat e Bruland [139], através da voltametria adsortiva de redissolução catódica por pulso diferencial para a determinação de Ni, encontraram valor de LD ainda melhor do que aquele apresentado da Tabela 19, ou seja, $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ contra $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$.

6. Conclusões

Estar bem de saúde não significa apenas ausência de dor ou doença, mas estar em liberdade para desenvolver e manter as próprias capacidades funcionais pela interação com o meio ambiente. O meio ambiente deve estar ajustado de uma maneira saudável, e a presença de um contaminante químico nunca é desejável. Embora existam limites permissíveis para os contaminantes químicos no ambiente de trabalho, utilizados numa avaliação ambiental e/ou biológica, e estes representam condições sob as quais se acredita que quase todos os trabalhadores possam estar repetidamente expostos dia após dia, sem sofrer efeitos adversos, o ideal seria que os limites fossem aqueles de não detecção.

Em numerosas indústrias, como as de fundição eleitas para o estudo da avaliação ambiental, os trabalhadores manipulam substâncias químicas potencialmente tóxicas, como as resinas fenólicas utilizadas na produção dos machos de areia e produtos empregados nos banhos galvânicos, além da presença de fumos metálicos originados dos processos de fundição e vazamento das ligas de latão. O risco que se presume existir por estas vias, não está, necessariamente, isolado, ou seja, outros fatores como condições metabólicas, administração concomitante de outras substâncias químicas ou “stress” provenientes do próprio trabalho ou problemas familiares, excesso de calor e ruído, torna o trabalhador um alvo relativamente fácil para a intoxicação aguda ou até mesmo crônica.

Os resultados obtidos pelo tratamento estatístico empregando o Limite Superior de Confiança (LSC) com um intervalo de 95% de confiança, mostraram que o ambiente de trabalho das fundições de Loanda/PR está expondo os trabalhadores a concentrações elevadas de Cd e Pb, níveis estes considerados como risco grave e iminente, mesmo após algumas medidas básicas de controle terem sido adotadas durante as coletas, como por exemplo, melhora do sistema de ventilação, limpeza do local de produção através da

umidificação do chão, sinalização e rotulagem das áreas de perigo e riscos de contaminantes, utilização de equipamentos individuais de proteção (avental, luvas, botas, óculos e máscara de proteção, protetor auricular), exames médicos periódicos (PCMSO – Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional), entre outros.

Portanto, os resultados de LSC (95%) acima dos limites de concentração (LC) propostos pela ACGIH adotados neste trabalho, associados a certos fatores que podem contribuir para agravar a saúde dos trabalhadores, bem como diminuir sua resistência aos riscos químicos e físicos aos quais estão submetidos diariamente, tais como condições precárias de trabalho, jornadas de trabalho estafantes, ausência ou precária assistência médica, alimentação e moradia inadequadas e precárias, são fortes indícios de que a legislação brasileira deveria começar a se preocupar mais com o nível de contaminação do ar do ambiente de trabalho. Conseqüentemente, as normas regulamentadoras trariam limites de concentração mais condizentes com a realidade brasileira.

Todavia, a supressão do risco químico na sua origem, ou seja, evitar a presença de contaminantes no ambiente de trabalho, consiste em efetuar todas as operações em sistemas fechados ou suprimir radicalmente o produto nocivo. A efetivação prática destas medidas choca-se com dificuldades técnicas e/ou financeiras. Para tanto, medidas de controle e prevenção eficazes e de baixo custo devem ser tomadas pelas fundições de Loanda a fim de que os trabalhadores estejam num ambiente de trabalho propício à conservação da saúde e meio ambiente.

Tais modificações envolvem, principalmente, algumas atitudes das empresas, tais como proteção respiratória adequada; bocais de aspiração para a retirada de particulados dos uniformes; fornecimento de armários duplos para guardar as roupas de trabalho e EPI's, separados das roupas de uso comum; procedimentos seguros de trabalho para menor

produção de fumos no ambiente de trabalho; promover mecanismos para a captação eficiente dos fumos metálicos próximos aos concheiros e coquilheiros de tal forma a diminuir o contato por vias normais, como por exemplo, um sistema de ventilação local exaustora; isolar o processo de fundição e vazamento das demais atividades a fim de reduzir o número de trabalhadores expostos ao risco. Para tanto, os trabalhadores devem estar cientes dos riscos e como preveni-los, bem como cooperar para o bem estar em comum.

Ainda neste estudo, procurou-se uma alternativa para as determinações de Cd e Pb simultaneamente, Mn e Ni empregando a voltametria de redissolução por onda quadrada. Embora esta técnica tenha apresentado uma frequência analítica menor (tempo de limpeza da cela eletroquímica e demais aparatos que ficam mergulhados na solução a analisar: pelo menos 30 minutos; tempo de análise: varia entre uma hora até aproximadamente duas horas, considerando o metal a ser analisado, bem como o tempo necessário para o ajuste de pH) do que a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), técnica específica e reconhecida pela NIOSH, ela apresenta a vantagem de requerer custos mais baixos para a sua instrumentação, operação e manutenção, o que pode tornar a sua aplicação mais indicada, principalmente quando o laboratório que necessita fazer determinações dos metais selecionados não dispõe de um ICP OES e sim de um potenciostato.

Além disso, o eletrodo de diamante dopado com boro mostrou-se ser um novo e bom material, que pode ser utilizado como eletrodo de trabalho nas determinações de Mn, e combinado com a voltametria de onda quadrada, forneceu uma boa sensibilidade nas análises de fumos metálicos. Por ser um eletrodo sólido semiconductor, apresenta uma série de vantagens, dentre elas tem-se: i) não é tóxico como o mercúrio; ii) possui baixa e estável

corrente de fundo; iii) ampla janela de potencial em soluções aquosas (da ordem de 3V); iv) alto valor na relação sinal/ruído para vários sistemas redox em função das baixas correntes de fundo; v) alta resistência química; vi) estabilidade morfológica e microestrutural a extremos potenciais anódicos e catódicos; vii) estabilidade por longos períodos com exposição à atmosfera do laboratório; viii) inércia superficial à adsorção de produtos de reação. Além de todas estas vantagens que favoreceram as determinações, o Mn possui baixa solubilidade em mercúrio [74,88,91].

Os métodos propostos para a determinação de Cd, Mn, Ni e Pb em amostras de fumos metálicos apresentaram-se bastante satisfatórios quando comparados àqueles obtidos por ICP OES, bem como baixos valores de desvio-padrão constatando boa precisão.

Do estudo sobre os possíveis interferentes na determinação de Cd e Pb por voltametria de redissolução anódica – onda quadrada e Ni por voltametria adsortiva de redissolução catódica – onda quadrada, conclui-se que os íons escolhidos não causam variações consideráveis nas análises dos metais de interesse em fumos metálicos.

Porém, do estudo para os prováveis interferentes na determinação de Mn por voltametria de redissolução catódica – onda quadrada, conclui-se que os íons Ni^{2+} e o Pb^{2+} são os interferentes mais críticos (Tabela 14). A presença de altas concentrações destes metais interfere na determinação de Mn^{2+} , causando aumento, no caso íons Pb^{2+} , e diminuição, no caso íons Ni^{2+} , da corrente de pico do metal de interesse.

Análises de Mn em amostras de fumos metálicos realizadas por adição de padrão, que minimizam ou eliminam efeito de matriz, associado ao meio com alta força iônica, proveniente das concentrações dos demais íons da própria liga em solução e do meio de dissolução, faz com que os interferentes não sejam um problema significativo a fim de não causar uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração de Mn, bem como não ser possível sua determinação.

7. Trabalhos Futuros

Paralelamente à avaliação ambiental dos fumos metálicos no ambiente de trabalho das fundições, a FUNDACENTRO está realizando avaliações biológicas (urina e sangue), avaliações superficiais do solo e avaliações otorrinolaringológicas, com a finalidade de comprovar que realmente os trabalhadores estão expostos aos fumos metálicos. Além disso, outras avaliações complementares, tais como o ruído, serão efetuadas para verificar a exposição a outros agentes e propor mudanças nas condições de trabalho.

Após medidas de controle eficazes serem adotadas, como as mudanças do setor de fundição e vazamento a fim de proporcionar o isolamento e implantação do sistema de ventilação local exaustora, novas avaliações ambientais e biológicas deverão ser realizadas até que as concentrações dos fumos metálicos no ar do ambiente de trabalho estejam suficientemente baixas para proteger a saúde do trabalhador.

Os resultados de todas as avaliações realizadas nas fundições de Loanda/PR poderão ser utilizados para propor uma alteração na legislação brasileira quanto aos limites de concentração dos metais.

O presente trabalho poderá prosseguir com estudos para determinações eletroquímicas de Cd, Pb e Ni, bem como para determinações de Mn associados a sistemas em fluxo, utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio e o eletrodo de diamante dopado com boro, respectivamente.

Com relação ao Mn, novos estudos utilizando outros agentes oxidantes além do nitrato, como o peróxido de hidrogênio, persulfato, perclorato entre outros, poderão ser realizados buscando a elucidação do mecanismo de redução na presença destas substâncias, bem como investigar o comportamento dos interferentes durante as análises deste metal. Poderão ser propostas novas metodologias para a determinação de outros metais utilizando

o eletrodo de diamante dopado com boro, tais como Ag, Cd, Cu, Pb aplicáveis a diversas áreas, dentre as quais, a ambiental, análises clínicas, monitoramento de processos, entre outros.

Trabalhando futuramente com o Centro Técnico Aeroespacial (CTA) de São José dos Campos, verificar a possibilidade da confecção de microeletrodos de diamante dopado com boro para posterior determinações voltamétricas multielementares.

Empregando outros agentes complexantes além da dimetilglioxima nas determinações de Ni e Co, como a nioxima, com a finalidade de se obter baixos valores de limite de detecção e boa sensibilidade, para se trabalhar em concentrações de ng L^{-1} .

Como é possível realizar a eletrodeposição de MnO_2 sobre o eletrodo de diamante dopado com boro, na superfície eletrocatalítica formada, pode-se verificar a possibilidade de detecção amperométrica em sistemas em fluxo para o monitoramento da oxidação da hidrazina, substância que possui propriedades irritantes, pode provocar parada cardíaca e tem grande potencial cancerígeno, além de ser um elemento adicionado em águas de caldeira para a remoção do oxigênio dissolvido que pode causar corrosão.

8. Referências Bibliográficas

1. Martins, I., Videira de Lima, I., *Ecotoxicologia do Manganês e seus Compostos. Serie Cadernos de Referência Ambiental*, v.7, São Paulo, 2001.
2. FUNDACENTRO, *Relatório de Fundições*, São Paulo, 1999.
3. FUNDACENTRO, *Fundições – A ação Conjunta FUNDACENTRO/SP, CEPR, DRT/PR e Ministério Público do Paraná para Modificação do Ambiente de Trabalho*, São Paulo, 2002.
4. Eguiarte, I., Alonso, R. M. and Jiménez, R. M., *Analyst*, 1996, 121, 1835.
5. Adeloju, S. B. and Young, T. M., *Anal. Lett.*, 1997, 30(1), 147.
6. Forsberg, G., O’Laughlin, J. W. and Megargle, R. G., *Anal. Chem.*, 1975, 47(9), 1586.
7. Sun, Y. C., Mierzwa, J. and Yang, M. H., *Talanta*, 1997, 44, 1379.
8. Barra, C. M. and Santos, M. C., *Electroanal.*, 2001, 13(13), 1098.
9. Kotoucek, M., Vasicová, J. and Ruzicka, J., *Mikrochim. Acta*, 1993, 111, 55.
10. Sadana, R. S., *Anal. Chem.*, 1983, 55, 304.
11. Kowalska, J., Stryewska, E., Szumanski, P. and Golimowski, J., *Electroanal.*, 1999, 11(17), 1301.
12. Li, H. and Smart, R. B., *Anal. Chim. Acta*, 1996, 325, 25.
13. Chassot, A., *A Ciência Através dos Tempos*, Coleção Polêmica, São Paulo, Editora Moderna, 1994.
14. <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/fund1>. – acesso em 06/01/2004.
15. Vanin, J. A., *Alquimistas e Químicos – O Passado, O Presente e O Futuro*, Coleção Polêmica, São Paulo, Editora Moderna, 1994.
16. Rampazzo, D., Jerorymo, J. R., Begalli, L., Filho, P.M., *Resinas Sintéticas para Fundição*, Associação Brasileira de Metais – ABM, São Paulo, 1989.
17. <http://www.abmbrasil.com.br/História> – 500 Anos de Metalurgia, Edson Rodrigues e Carlos Costa, ABM – acesso em 06/01/2004.
18. MDIC, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior, Capítulo VII, Fundições – disponível em: <http://www.mdic.gov.br>, acesso em 20/03/2003.
19. <http://www.abifa.gov.br>, acesso em 06/01/2004.

20. SP Desing, Caracterização do Setor de Metais Sanitários – disponível em <http://www.spdesign.sp.gov.br/sanita/sanita1.htm>, acesso em 10/04/2003.
21. Blois M. V., *Segurança na Indústria – Fundição*, Monografia, Universidade Mackenzie – Escola de Engenharia, São Paulo, 1982.
22. SENAI, *Departamento Regional de Minas Gerais – Iniciação à Fundição*, 3ª edição, Belo Horizonte, SFO-EMC, 1990.
23. Doyle, L.E., *Materiais de Engenharia*, São Paulo, Edgard Blücher, 1966.
24. Vlack, L. H. V., *Princípios de Ciências dos Materiais*, São Paulo, Edgard Blücher, 1970.
25. Torre, J., *Manual Prático de Fundição e Elementos de Prevenção da Corrosão*, São Paulo, Hemus, 1975.
26. Real Indústria e Comércio de Metais Ltda, *Projeto de Tratamento de Resíduo Atmosférico*, Loanda, Paraná, 2001.
27. Oga, S., *Fundamentos de Toxicologia*, São Paulo, Atheneu Editora, 1996.
28. SINPROQUIM, Saúde Ocupacional, Informativo Toxicológico: *Carcinogênese Ocupacional*, São Paulo, 1984.
29. FUNDACENTRO, *Sílica – Manual do Trabalhador*, São Paulo, 1995.
30. Vieira, I. S., *Medicina Básica do Trabalho*, Vol. II, 2ª edição, Curitiba, Gênese Editora, 1996.
31. FUNDACENTRO, *O Tamanho das Partículas de Poeira Suspensas no Ar dos Ambientes de Trabalho*, São Paulo, 2001.
32. Stellman, J. M., *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, 4th edition, Geneva, International Labour Office, 1998.
33. Brasil (1997): *Normas Regulamentadoras Aprovadas pela Portaria nº 3214, de 8 de junho de 1978, atualizadas até 18 de julho de 1997*. In: Segurança e Medicina do Trabalho, 38ª edição, São Paulo: Atlas, 1997.
34. Norma Regulamentadora nº 7: *Nota Técnica, Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho – SSST*, Brasília, 1996.
35. NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, *Manual of Analytical Methods*, 4th edition, Department of Health and Human Services, Public Health Service Centers for Disease Control and Prevention, Cincinnati, 1994.

36. ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, *Threshold Limit Values (TLVs) for Chemical Substances and Physical Agents Biological Exposure Indices for 2002*, Cincinnati, OH: ACGIH, 2002.
37. Lodge, J.P., *Methods of air sampling and analysis*, 3th edition, Michigan, Lewis Publishers, 1989.
38. Moreira, F. and Pivetta, F., *Atomic Spectrosc.*, 1998, 19(3), 137.
39. Lee, Y., Smith, M. V., Indurthy, S., Deval, A. and Sneddon, J., *Spectrochim. Acta B*, 1996, 51, 109.
40. Moreno, S. G., Tornell, A. P. and Moreno, J., *Atomic Spectrosc.*, 1999, 20(3), 113.
41. Galloway, W., Egan, H., *Environmental Pollutants – Selected Analytical Methods*, London, Butterworths & Co(Publishers), 1975.
42. IPCS, International Program on Chemistry Safety Environmental Health Criteria 224, *Arsenic and Arsenic Compounds*, 2th edition, Geneva, World Health Organization, 2001.
43. Nomizu, T., Hayashi, H., Hoshino, N., Tanaka, H., Kitagawa, K. and Kaneko, S., *J. Anal. Spectrom.*, 2002, 17, 592.
44. Espinosa, A. J. F., Rodríguez, M. T., Rosa, F. J. B. and Sánchez, J. C. J., *Atmos. Environ.*, 2002, 36, 773.
45. Millward, C. G., Kluckner, P. D., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 4, 709.
46. Bettinelli, M., Baroni, U. and Pastorelli, N., *Anal. Chim. Acta*, 1989, 225, 159.
47. Quintal, M. H. B., Cano, J. A. M., Salas, E. O. R. and Rodríguez, J. F., *Anal. Lett.*, 2001, 34(13), 2349.
48. Nimmo, M. and Fones, G., *Anal. Chim. Acta*, 1994, 291, 321.
49. FUNDACIÓN MAPFRE, *Manual de Higiene Industrial*, Espanha, Editorial MAPFRE, 1991.
50. ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, *Advances in Air Sampling, Industrial Hygiene Science Series*, Michigan, Lewis Publishers, 1990.
51. NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health. Occupational Exposure Sampling Strategy Manual, Department of Health, *Education and Welfare*, Cincinnati, Public Health Service Centers for Disease Control, 1977.

52. FUNDACENTRO, Norma de Higiene Ocupacional – *Calibração de Bombas de Amostragem Individual pelo Método da Bolha de Sabão – NHO 07*, São Paulo, 2002.
53. Krug, F. J., Apostila: *Pré-tratamento de amostras*, III Workshop on Sample Decomposition, 2000.
54. Kingston, H. M., Haswell, S. J., *Microwave-enhanced Chemistry, Fundamentals Sample Preparation and Applications*, ACS Professional Reference Book, Washington, 1997.
55. Arruda, M. A. Z., Santelli R. E., *Química Nova*, 1997, 20(6), 638.
56. Britt, E., *Anal Chem. News & Features*, 1998, 1, 467A.
57. Kingston, H. M., Jassie L. B., “Monitoring and Predicting Parameters in Microwave Dissolution”, *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*, Washington, ACS – Professional Reference Book, 1988.
58. <http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/>, acesso em 12/01/2004.
59. ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*, Cincinnati, 1983.
60. Kneip, T. J., Kleinman, M. T., *Analysis of Airborne Particles in the Workplace and Ambient Atmospheres*, in *Atomic Absorption Spectrometry*, Oxford, Elsevier Scientific Publishing, 1982.
61. Larson, G. F., Fassel, V. A., Winge, R. K. and Kniseley, R. N., *Appl. Spectrosc.*, 1976, 30, 384.
62. Montaser, A. and Golightly, D. W., *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, 2^a. Edição, N.Y., VCH, 1992.
63. Boumans, P. W. J. M., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy – Part I, Methodology, Instrumentation and Performance*, N.Y., John Wiley & Sons, 1987.
64. Boumans, P. W. J. M., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy – Part II, Applications and Fundamentals*, N.Y., John Wiley & Sons, 1987.
65. Moore, G. L., *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1989.

66. Thompson, M. and Walsh, J. N., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2th edition, Blackie Academic & Professional, 1993.
67. Berman, S. S. and McLaren J. W., *Appl. Spectrosc.*, 1978, 32(4), 372.
68. Mermet, J. M., *Anal. Chim. Acta*, 1991, 250, 85.
69. Giné, M. F., *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)*, Piracicaba: CENA, São Paulo, 1998.
70. Boss, C. B. and Fredeen, K. J., *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2th edition, U.S.A., Perkin Elmer, 1999.
71. Skoog, D. A., Holler, F. J., *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a edição, Porto Alegre, Bookman, 2002.
72. Taylor, A., Branch S., Crews, H. M. and Halls, D. J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7, 67R.
73. Boevski, I., Daskalova, N. and Havezov, I., *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, 55, 1643.
74. Wang, J., *Stripping Analysis – Principles, Instrumentation, and Applications*, N.Y., VCH Publishers, 1985.
75. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, 2th edition, N.Y., WILEY-VCH, 2000.
76. Souza, D., Machado, S. A. S. e Avaca, L. A., *Quím. Nova*, 2003, 26(1), 81.
77. Christie, J. H., Turner, J. A. and Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1899.
78. Turner, J. A., Christie, J. H., Vukovic, M. and Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1904.
79. Parry, E. P., Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.*, 1965, 37(13), 1635.
80. Bard, A. J., and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, N.Y., John Wiley & Sons, 1980.
81. Hibbert D. B., *Introduction to Eletrochemistry*, N. Y., Macmillan Physical Science Series, 1993.
82. Bond, A. M., *Anal. Chim. Acta*, 1999, 400, 333.
83. Jin, W., *Anal. Letters*, 1997, 30(6), 1235.
84. Ghoneim, M. M., Hassanein, A. M., Hammam, E. and Beltagi, A. M., *Fres. J. Anal. Chem.*, 2000, 367, 378.

85. Farghaly, O. A., *Microchem. J.*, 2003, 75, 119.
86. Zeng, A., Liu, E., Tan, S. N., Zhang, S. and Gao, J., *Electroanal.*, 2002, 14(18), 1294.
87. Bontidean, I., Ahlqvist, J., Mulchandani, A., Chen, W., Weon, B., Mehra, K. R., Mortari, A. and Csöregi, E., *Biosens. Bioelectron.*, 2003, 18(5-6), 547.
88. Spear, K. E. and Dismukes, J. P., *Synthetic Diamond – Emerging CVD Science and Technology*, N.Y., John Wiley & Sons, 1994.
89. Prado, C., Wilkins, S. J., Marken, F. and Compton, R. G., *Eletroanal.*, 2002, 14(4), 262.
90. Saterlay, A. J., Foord, J. S. and Compton, R. G., *Analyst*, 1999, 124, 1791.
91. Di, J., Zhang, F., *Talanta*, 2003, 60, 31.
92. Zeng, A., Liu, E., Tan, S. N., Zhang, S. and Gao, J., *Eletroanal.*, 2002, 14 (18), 1294.
93. Wang, L., Ma, C., Zhang, X. and Wang, J., *Anal. Lett.*, 1993, 26(8), 1711.
94. Wang, J. and Mahmoud, J. S., *Anal. Chim. Acta*, 1986, 182, 147.
95. Rogulski, Z., Siwek, H., Paleska, I. and Czerwinski, A., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 543, 175.
96. Filipe, O. M. S. and Brett, C. M. A., *Talanta*, 2003, 61, 643.
97. Opydo, J., *Mikrochim. Acta*, 2001, 137, 157.
98. Locatelli, C., Fagioli, F. and et al., *Anal. Chem.*, 1991, 63, 1409.
99. Cordon, F., Ramírez, S. A. and Gordillo, G. J., *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 534, 131.
100. Ramírez, S. A., Gordillo, G. J. and Pasadas, D., *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 431, 171.
101. Baxter, L. A. M., Bobrowski, A., Bond, A. M., Heath, G. A., Paul, R. L., Mrzijek, R. and Zarebski, J., *Anal. Chem.*, 1998, 70, 1312.
102. Brett, C. M. A., Brett, A. M. O. and Tugulea, L., *Eletroanal.*, 1996, 8(7), 639.
103. Sanlloriente, S., Ortiz, M. C., Arcos, M. J. and Palacios, J. L., *Eletroanal.*, 1996, 8(3), 285.
104. Grossi, M. G. L., *Avaliação do Nível de Concentração de Alguns Metais Pesados em Resíduos ou Produtos Resultantes da Disposição ou Tratamento de Resíduo*

- Sólido Municipal*, Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Paulo – USP, 1989.
105. Ramade, F., *Ecotoxicology*, N.Y., John Wiley & Sons, 1987.
106. Eguiarte, I., Alonso, R. M. and Jiménez, R. M., *Analyst*, 1996, 121, 1835.
107. Barra, C. M., Santos, M. M. C., *Eletoanal.*, 2001, 13(13), 1098.
108. Sittig, M., *Toxic Metals, Pollution Control and Worker Protection*, Noyes Data Corporation, New Jersey, Park Ridge, 1976.
109. Gossel, T. A., *Principles of Clinical Toxicology*, 2th edition, N.Y., Raven Press, 1994.
110. Manahan, S. E., *Toxicological Chemistry*, 2th edition, Michigan, Lewis Publishers, 1992.
111. Haley, T. J., Berndt, W. O., *Handbook of Toxicology*, Washington, Hemisphere Publishing Corporation, 1987.
112. Brossa, S. Q., *Toxicologia Industrial*, Barcelona, Salvat Editores, S.A., 1983.
113. Calabrese, E. J., *Air Toxics and Risk Assessment*, Michigan, Lewis Publishers, 1991.
114. Goyer, R. A. and Cherian, M. G., *Toxicology of Metals, Biochemical Aspects*, Alemanha, Springer, 1995.
115. NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, *Occupational Exposure Sampling Estrategy Manual*, Cincinnati, Drew Publication, 1977.
116. FUNDACENTRO, *Acordo e Legislação sobre o Benzeno*, São Paulo, 2001.
117. <http://www.siamfesp.org.br>, acesso em 27/10/20032.
118. Silva, K., *Projeto de Tratamento de Resíduo Atmosférico*, Loanda, Paraná, 2001.
119. Mendes, R. C. B., Corat, E. J., Ferreira, N. G., Trava, V. J. A., Leite, N. F. and Iha, K., *Diam. Relat. Mat.*, 1997, 6, 490.
120. Miller, J. C., Miller, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 2th edition, N.Y., John Wiley & Sons, 1988, 58p.
121. Rodrigues, S., Munichandraiah, N. and Shukla, A. K., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28, 1235.
122. Petitpierre, P. and Plattner, C. C. E., *Electrochim. Acta*, 1990, 35(1), 281.
123. Davies, G., *Coordin. Chem. Rev.* 4, 1969, 199.
124. Paul, R. L. and Cartwright, A., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 201, 113.

125. Paul, R. L. and Cartwright, A., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 201, 123.
126. Kao, W. H. and Weibel, V. J., *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22, 21.
127. Bodoardo, S., Brenet, J., Maja, M. and Spinelli, P., *Electrochim. Acta*, 1994, 39(13), 1999.
128. Ruetschi, P., *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131, 2737.
129. Ruetschi, P., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 2657.
130. Lee, J. A., Maskell, W. C. and Tye, F. L., *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 79, 79.
131. Lee, J. A., Maskell, W. C. and Tye, F. L., *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 110, 145.
132. Neiman, E. Y., Petrova, L. G., Ignatov, V. I. and Dolgoplova, G. M., *Anal. Chim. Acta*, 1980, 113, 277.
133. Jin, J. Y., Xu, F. and Miwa, T., *Eletroanal.*, 2000, 12, 610.
134. O'Halloran, P. J., *Anal. Chim. Acta*, 1982, 140, 51.
135. Pihlar, B., Valenta, P. and Nürnberg, H., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1981, 307, 337.
136. Pihlar, B., Valenta, P. and Nürnberg, H., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 214, 157.
137. Long, G. L. and Winefordner, J. D., *Anal. Chem.*, 1983, 55(7), 713A.
138. Staden, J. F. and Matoetoe M. C., *Anal. Chim. Acta*, 2000, 411, 201.
139. Donat, J. R. and Bruland, K. W., *Anal. Chem.*, 1988, 60, 240.

Apêndice A – Tabelas obtidas por ICP OES para avaliação ambiental

Tabela A1 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 2 - outubro de 2002.

Código Filtro	Q (L min ⁻¹)	Tempo Amostrado (min)	Volume Amostrado (m ³)	Concentração Enc. (µg L ⁻¹)	Concentração Enc. (µg m ⁻³)
EC 1002-01	2,00	250	0,500	As – 19,2 Cd – 88,4 Mn – 38,7 Ni – 110 Pb – 2340	1,92 8,84 3,87 11,0 234,0
EC 1002-11	2,00	476	0,952	As – 37,9 Cd – 211 Mn – 73,8 Ni – 251 Pb – 5042	1,99 11,7 3,88 13,2 264,8
EC 1002-19	2,00	366	0,732	As – 26,8 Cd – 86,0 Mn – 43,8 Ni – 120 Pb – 2240	1,83 5,87 2,99 8,22 152,9
EC 1002-03	2,00	250	0,501	As – 12,0 Cd – 58,9 Mn – 36,3 Ni – 118 Pb – 1790	1,20 5,88 3,62 11,8 178,6
EC 1002-13	2,00	470	0,940	As – 19,3 Cd – 141 Mn – 58,0 Ni – 196 Pb – 3418	1,03 7,52 3,09 10,4 181,8
EC 1002-20	2,00	361	0,722	As – 29,1 Cd – 125 Mn – 48,4 Ni – 169 Pb – 2963	2,02 8,68 3,35 11,7 205,2

Tabela A2 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 1 - outubro de 2002.

<i>Código Filtro</i>	<i>Q (L min⁻¹)</i>	<i>Tempo Amostrado (min)</i>	<i>Volume Amostrado (m³)</i>	<i>Concentração Enc. (µg L⁻¹)</i>	<i>Concentração Enc. (µg m⁻³)</i>
EC 1002-04	2,00	242	0,484	As – 13,5 Cd – 7,80 Mn – 7,50 Ni – <LQ Pb – 240,8	1,39 0,810 0,770 <LQ 24,88
EC 1002-09	2,00	363	0,726	As – 17,7 Cd – 12,2 Mn – 11,7 Ni – <LQ Pb – 487,3	1,22 0,840 0,810 <LQ 33,56
EC 1002-23	1,99	362	0,720	As – 24,9 Cd – 21,1 Mn – 10,4 Ni – <LQ Pb – 611,0	1,73 1,47 0,720 <LQ 42,43
EC 1002-06	1,99	240	0,477	As – 20,3 Cd – 8,30 Mn – 10,1 Ni – <LQ Pb – 272,6	2,13 0,870 1,06 <LQ 28,57
EC 1002-10	2,00	362	0,724	As – 13,9 Cd – 9,50 Mn – 14,1 Ni – <LQ Pb – 583,5	0,960 0,660 0,970 <LQ 40,30
EC 1002-25	2,00	361	0,722	As – 33,5 Cd – 32,9 Mn – 14,7 Ni – <LQ Pb – 883,3	2,32 2,28 1,02 <LQ 61,17

Tabela A3 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 3 - outubro de 2002.

<i>Código Filtro</i>	<i>Q (L min⁻¹)</i>	<i>Tempo Amostrado (min)</i>	<i>Volume Amostrado (m³)</i>	<i>Concentração Enc. (µg L⁻¹)</i>	<i>Concentração Enc. (µg m⁻³)</i>
EC 1002-07	2,00	238	0,476	As – 21,0 Cd – 19,2 Mn – 15,8 Ni – <LQ Pb – 652,8	2,21 2,02 1,66 <LQ 68,57
EC 1002-15	2,00	360	0,720	As – 24,3 Cd – 34,1 Mn – 23,4 Ni – <LQ Pb – 1706	1,69 2,37 1,63 <LQ 118,5
EC 1002-17	2,00	372	0,744	As – 33,5 Cd – 41,2 Mn – 20,2 Ni – <LQ Pb – 1549	2,25 2,77 1,36 <LQ 104,1
EC 1002-08	2,00	238	0,476	As – 22,1 Cd – 26,1 Mn – 13,0 Ni – <LQ Pb – 720,0	2,32 2,74 1,37 LQ 75,63
EC 1002-16	2,00	360	0,720	As – 22,4 Cd – 61,3 Mn – 35,5 Ni – 131 Pb – 2392	1,56 4,26 2,47 9,09 166,1
EC 1002-18	2,00	371	0,742	As – 20,5 Cd – 46,3 Mn – 39,6 Ni – 171 Pb – 2594	1,38 3,12 2,67 11,5 174,8

Tabela A4 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 2 - maio de 2003.

<i>Código Filtro</i>	<i>Q (L min⁻¹)</i>	<i>Tempo Amostrado (min)</i>	<i>Volume Amostrado (m³)</i>	<i>Concentração Enc. (µg L⁻¹)</i>	<i>Concentração Enc. (i g m⁻³)</i>
EC 0503-03	1,995	318	0,63	As - 30,0 Cd - 25,4 Mn - 18,8 Ni - <LQ Pb - 412,8	2,38 2,02 1,49 <LQ 32,76
EC 0503-12	1,995	440	0,88	As - <LQ Cd - 41,7 Mn - 24,6 Ni - 18,5 Pb - 946,0	<LQ 2,37 1,40 1,05 53,75
EC 0503-19	1,992	365	0,73	As - <LQ Cd - 32,4 Mn - 13,2 Ni - <LQ Pb - 710,0	<LQ 2,22 0,900 <LQ 48,63
EC 0503-02	2,001	349	0,70	As - 14,0 Cd - 82,1 Mn - 8,70 Ni - <LQ Pb - 1078	1,00 5,86 0,620 <LQ 77,00
EC 0503-13	2,007	427	0,86	As - 35,4 Cd - 58,1 Mn - 11,1 Ni - <LQ Pb - 1550	2,06 9,19 0,650 <LQ 90,12
EC 0503-14	2,003	379	0,76	As - <LQ Cd - 102 Mn - 6,30 Ni - <LQ Pb - 1506	<LQ 6,70 0,41 <LQ 99,08
EC 0503-01	1,999	500	0,99	As - 9,10 Cd - 60,8 Mn - 26,5 Ni - <LQ Pb - 2141	0,460 3,07 1,34 <LQ 108,1
EC 0503-11	2,002	480	0,96	As - <LQ Cd - 40,7 Mn - 30,3 Ni - 128 Pb - 2479	<LQ 2,12 1,58 6,65 129,1

Tabela A5 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 3 - maio de 2003.

<i>Código Filtro</i>	<i>Q (L min⁻¹)</i>	<i>Tempo Amostrado (min)</i>	<i>Volume Amostrado (m³)</i>	<i>Concentração Enc. (µg L⁻¹)</i>	<i>Concentração Enc. (i g m⁻³)</i>
EC 0503-06	2,000	401	0,80	As - 7,90 Cd - 96,2 Mn - 25,6 Ni - <LQ Pb - 1877	0,490 6,01 1,60 <LQ 117,3
EC 0503-17	2,000	486	0,97	As - 9,00 Cd - 126,7 Mn - 27,9 Ni - <LQ Pb - 1847	0,560 6,53 1,44 <LQ 95,21
EC 0503-27	2,000	394	0,79	As - <LQ Cd - 136 Mn - 48,7 Ni - <LQ Pb - 220,0	<LQ 8,59 3,08 <LQ 203,8
EC 0503-05	2,004	425	0,85	As - 24,8 Cd - 23,4 Mn - 30,8 Ni - <LQ Pb - 980,0	1,46 1,38 1,81 <LQ 57,65
EC 0503-16	2,008	500	1,00	As - 28,3 Cd - 29,3 Mn - 28,4 Ni - <LQ Pb - 640,0	1,42 1,47 1,42 <LQ 32,00
EC 0503-26	2,002	406	0,81	As - 9,10 Cd - 27,7 Mn - 39,5 Ni - <LQ Pb - 1729	0,560 1,71 2,44 <LQ 106,7
EC 0503-04	2,001	429	0,86	As - 18,2 Cd - 18,6 Mn - 19,6 Ni - <LQ Pb - 931,0	1,06 1,08 1,14 <LQ 54,13
EC 0503-15	2,001	501	1,00	As - 32,1 Cd - 51,3 Mn - 20,3 Ni - <LQ Pb - 942,0	1,61 2,57 1,02 <LQ 47,10
EC 0503-25	2,004	406	0,81	As - <LQ Cd - 18,8 Mn - 37,5 Ni - <LQ Pb - 2164	<LQ 1,16 2,31 <LQ 133,6

Tabela A6 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 4 - maio de 2003.

<i>Código Filtro</i>	<i>Q (L min⁻¹)</i>	<i>Tempo Amostrado (min)</i>	<i>Volume Amostrado (m³)</i>	<i>Concentração Enc. (µg L⁻¹)</i>	<i>Concentração Enc. (i g m⁻³)</i>
EC 0503-10	1,996	296	0,59	As - <LQ Cd - 55,7 Mn - 14,6 Ni - <LQ Pb - 528,0	<LQ 2,79 1,24 <LQ 44,75
EC 0503-23	2,003	370	0,74	As - 29,8 Cd - 48,9 Mn - 19,4 Ni - <LQ Pb - 710,0	2,01 3,30 1,31 <LQ 47,97
EC 0503-30	2,000	367	0,73	As - 14,8 Cd - 38,3 Mn - 26,5 Ni - <LQ Pb - 635,0	1,01 2,62 1,82 <LQ 43,49
EC 0503-08	2,000	299	0,60	As - <LQ Cd - 12,0 Mn - 6,30 Ni - <LQ Pb - 252,2	<LQ 1,00 0,530 <LQ 21,02
EC 0503-21	2,001	373	0,75	As - 20,0 Cd - 14,5 Mn - 8,20 Ni - <LQ Pb - 327,5	1,33 0,730 0,550 <LQ 21,83
EC 0503-28	1,998	367	0,73	As - 9,40 Cd - <LQ Mn - 6,30 Ni - <LQ Pb - 340,4	0,640 <LQ 0,430 <LQ 23,32
EC 0503-07	1,999	283	0,57	As - 26,5 Cd - 106 Mn - 7,80 Ni - <LQ Pb - 809,0	2,32 9,25 0,680 <LQ 70,96
EC 0503-20	1,999	373	0,75	As - 37,7 Cd - 160 Mn - 12,8 Ni - <LQ Pb - 1094	2,51 10,7 0,850 <LQ 72,93
EC 0503-24	1,995	368	0,73	As - 7,10 Cd - 137 Mn - 13,5 Ni - <LQ Pb - 1082	0,490 9,40 0,920 <LQ 74,11

Tabela A7 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 4 - setembro de 2003.

<i>Código Filtro</i>	<i>Q (L min⁻¹)</i>	<i>Tempo Amostrado (min)</i>	<i>Volume Amostrado (m³)</i>	<i>Concentração (μg L⁻¹)</i>	<i>Concentração (μg m⁻³)</i>
EC 0903-07	2,002	336	0,67	As – <LQ Cd – 5,20 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 535,0	<LQ 0,390 0,470 <LQ 39,93
EC 0903-11	1,999	372	0,74	As – <LQ Cd – 11,0 Mn – 6,3 Ni – <LQ Pb – 539,0	<LQ 0,740 0,430 <LQ 36,42
EC 0903-21	2,002	362	0,73	As – <LQ Cd – 17,0 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 489,5	<LQ 1,16 0,430 <LQ 33,53
EC0903-08	2,001	336	0,67	As – <LQ Cd – 26,7 Mn – 8,30 Ni – <LQ Pb – 875,0	<LQ 1,99 0,620 <LQ 65,30
EC0903-12	1,999	374	0,75	As – <LQ Cd – 44,9 Mn – 9,90 Ni – <LQ Pb – 843,0	<LQ 2,99 0,660 <LQ 56,20
EC0903-22	1,999	362	0,72	As – <LQ Cd – 53,8 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 841,0	<LQ 3,74 0,440 <LQ 58,40
EC0903-09	2,003	334	0,67	As – <LQ Cd – 34,4 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 627,0	<LQ 2,57 0,470 <LQ 46,79
EC0903-13	1,995	374	0,75	As – <LQ Cd – 81,8 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 1099	<LQ 5,45 0,420 <LQ 73,27

Tabela A8 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 2 - setembro de 2003.

Código Filtro	Q (L min ⁻¹)	Tempo Amostrado (min)	Volume Amostrado (m ³)	Concentração (μg L ⁻¹)	Concentração (μg m ⁻³)
EC 0903-01	2,003	414	0,83	As – <LQ Cd – 88,0 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 1076	<LQ 5,30 0,380 <LQ 64,82
EC 0903-15	1,998	414	0,83	As – <LQ Cd – 66,2 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 924,0	<LQ 3,99 0,380 <LQ 55,66
EC 0903-25	1,997	401	0,80	As – <LQ Cd – 30,3 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 587,0	<LQ 1,89 0,390 <LQ 36,69
EC 0903-02	2,002	412	0,82	As – <LQ Cd – 43,9 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 960,0	<LQ 2,68 0,380 <LQ 58,54
EC 0903-16	2,000	411	0,82	As – <LQ Cd – 15,3 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 351,4	<LQ 0,930 0,380 <LQ 21,43
EC 0903-26	2,002	399	0,80	As – <LQ Cd – 6,00 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 260,5	<LQ 0,380 0,390 <LQ 16,28
EC 0903-03	2,004	379	0,76	As – <LQ Cd – 80,0 Mn – 16,3 Ni – <LQ Pb – 2485	<LQ 5,26 1,07 <LQ 163,5
EC 0903-17	2,009	421	0,85	As – <LQ Cd – 93,2 Mn – 14,0 Ni – <LQ Pb – 2294	<LQ 5,48 0,820 <LQ 134,9
EC 0903-27	1,996	480	0,96	As – <LQ Cd – 88,0 Mn – 10,2 Ni – <LQ Pb – 2020	<LQ 4,58 0,530 <LQ 105,2

Tabela A9 – Resultados da avaliação ambiental de fumos metálicos: Indústria 3 - setembro de 2003.

Código Filtro	Q (L min ⁻¹)	Tempo Amostrado (min)	Volume Amostrado (m ³)	Concentração (μg L ⁻¹)	Concentração (μg m ⁻³)
EC 0903-04	1,999	406	0,81	As – <LQ Cd – 84,9 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 821,0	<LQ 5,24 0,390 <LQ 50,68
EC 0903-18	2,000	431	0,86	As – <LQ Cd – 92,3 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 920,0	<LQ 5,37 0,370 <LQ 53,49
EC 0903-28	2,000	375	0,75	As – <LQ Cd – 37,4 Mn – 13,7 Ni – <LQ Pb – 1260	<LQ 2,49 0,91 <LQ 84,00
EC 0903-05	1,974	395	0,78	As – <LQ Cd – 5,90 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 266,9	<LQ 0,380 0,400 <LQ 17,11
EC 0903-19	2,000	454	0,91	As – <LQ Cd – 19,4 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 710,0	<LQ 1,07 0,350 <LQ 39,01
EC 0903-29	1,993	400	0,80	As – <LQ Cd – 16,6 Mn – 12,2 Ni – <LQ Pb – 1200	<LQ 1,04 0,76 <LQ 75,00
EC 0903-06	1,998	398	0,80	As – <LQ Cd – 32,5 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 573,0	<LQ 2,03 0,390 <LQ 35,81
EC0903-20	1,994	453	0,90	As – <LQ Cd – 39,7 Mn – 6,30 Ni – <LQ Pb – 804,0	<LQ 2,21 0,350 <LQ 44,67
EC0903-30	1,993	399	0,80	As – <LQ Cd – 12,3 Mn – 13,9 Ni – <LQ Pb – 895,0	<LQ 0,770 0,870 <LQ 55,94

Apêndice B – Tratamento estatístico para o cálculo do valor LSC (95%)

Tabela B1 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando uma série de amostragens estática (ponto fixo) com 70% da jornada diária de trabalho, em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 1	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	1,39	0,33	0,81	-0,21	0,77	-0,26	3,21	1,17	24,88	3,21
	1,22	0,20	0,84	-0,17	0,81	-0,21	3,31	1,20	33,56	3,51
	1,73	0,55	1,47	0,39	0,72	-0,33	2,91	1,07	42,43	3,75
	2,13	0,76	0,87	-0,14	1,06	0,06	3,26	1,18	28,57	3,35
	0,96	-0,04	0,66	-0,42	0,97	-0,03	4,41	1,48	40,30	3,70
	2,32	0,84	2,28	0,82	1,02	0,02	2,60	0,96	61,17	4,11
MA	1,63	0,44	1,16	0,04	0,89	-0,13	3,28	1,18	38,49	3,61
DP	0,53	0,34	0,62	0,47	0,14	0,16	0,61	0,18	12,97	0,32
MG		5,08		1,05		0,88		3,24		36,83
DPG		1,70		1,59		1,18		1,19		1,38
$\ln(\text{LSG})$		0,86		0,65		0,06		1,38		4,00
LSC 95%		2,36		1,92		1,06		3,97		54,63
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC}/\text{LC}$	0,24		0,96		0,01		0,08		1,09	

Tabela B2 - Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 2	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	1,92	0,65	8,84	2,18	3,87	1,35	10,99	2,40	234,03	5,46
	1,99	0,69	11,07	2,40	3,88	1,36	13,19	2,58	264,80	5,58
	1,83	0,60	5,87	1,77	2,99	1,10	8,22	2,11	152,99	5,03
	1,20	0,18	5,88	1,77	3,62	1,29	11,81	2,47	178,64	5,19
	1,03	0,03	7,52	2,02	3,09	1,13	10,40	2,34	181,81	5,20
	2,02	0,70	8,68	2,16	3,35	1,21	11,69	2,46	205,21	5,32
MA	1,67	0,48	7,98	2,05	3,47	1,24	11,05	2,39	202,91	5,30
DP	0,43	0,29	1,99	0,25	0,38	0,11	1,67	0,16	40,82	0,20
MG		1,61		7,77		3,45		10,94		199,58
DPG		1,34		1,28		1,12		1,17		1,22
$\ln(\text{LSC})$		0,83		2,35		1,36		2,58		5,53
LSC 95%		2,30		10,48		3,91		13,16		251,89
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC/LC}$	0,23		5,24		0,02		0,26		5,04	

Tabela B3 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 3	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	2,21	0,79	2,02	0,70	1,66	0,51	4,76	1,56	68,57	4,23
	1,69	0,52	2,37	0,86	1,63	0,49	6,91	1,93	118,49	4,77
	2,25	0,81	2,77	1,02	1,36	0,31	4,74	1,56	104,09	4,65
	2,32	0,84	2,74	1,01	1,37	0,31	5,25	1,66	75,63	4,33
	1,56	0,44	4,26	1,45	2,47	0,90	9,09	2,21	166,13	5,11
	1,38	0,32	3,12	1,14	2,67	0,98	11,52	2,44	174,78	5,16
MA	1,90	0,62	2,88	1,03	1,86	0,58	7,05	1,89	117,95	4,71
DP	0,41	0,22	0,77	0,25	0,57	0,29	2,76	0,37	44,66	0,39
MG		1,86		2,80	6,42	1,79		6,64		110,87
DPG		1,25		1,29	1,76	1,34		1,45		1,48
$\ln(\text{LSC})$		0,88		1,33		0,94		2,36		5,20
LSC 95%		2,42		3,80		2,56		10,56		181,38
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC}/\text{LC}$	0,24		1,90		0,01		0,21		3,63	

Tabela B4 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando amostragens individuais (GHE), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 4	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
Coquilheiro	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,30	-1,20	2,79	1,03	1,24	0,22	1,10	0,10	44,75	3,80
	2,01	0,70	3,30	1,19	1,31	0,27	2,74	1,01	47,97	3,87
	1,01	0,01	1,00	0,00	1,82	0,60	0,92	-0,08	43,49	3,77
	0,29	-1,24	1,33	0,29	0,53	-0,63	1,08	0,08	21,02	3,05
	1,33	0,29	0,86	-0,15	0,55	-0,60	0,87	-0,14	21,83	3,08
	0,64	-0,45	2,62	0,96	0,43	-0,84	1,50	0,41	23,32	3,15
MA	0,93	-0,32	1,98	0,55	0,98	-0,17	1,37	0,23	33,73	3,45
DP	0,67	0,79	1,04	0,58	0,56	0,60	0,71	0,43	12,89	0,40
MG		0,73		1,74		0,85		1,26		31,62
DPG		2,21		1,78		1,82		1,53		1,49
$\ln(\text{LSC})$		0,85		1,34		0,65		0,78		3,96
LSC 95%		2,34		3,82		1,92		2,17		52,43
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC}/\text{LC}$	0,23		1,91		0,01		0,04		1,05	
Concheiro	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	2,32	0,84	9,25	2,22	0,68	-0,39	1,14	0,13	70,96	4,26
	2,51	0,92	10,66	2,37	0,85	-0,16	1,37	0,31	72,93	4,29
	0,49	-0,71	9,40	2,24	0,92	-0,08	1,55	0,44	74,11	4,31
	0,30	-1,20	3,61	1,28	0,70	-0,36	1,10	0,10	37,78	3,63
	0,91	-0,09	5,53	1,71	0,82	-0,20	0,88	-0,13	68,58	4,23
	1,29	0,25	4,60	1,53	0,48	-0,73	0,88	-0,13	43,78	3,78
MA	1,30	0,00	7,18	1,89	0,74	-0,32	1,15	0,12	61,36	4,08
DP	0,93	0,85	2,95	0,45	0,16	0,23	0,27	0,23	16,16	0,30
MG		1,00		6,63		0,73		1,13		59,30
DPG		2,33		1,56		1,26		1,26		1,35
$\ln(\text{LSC})$		1,27		2,47		-0,04		0,39		4,45
LSC 95%		3,55		11,81		0,96		1,48		85,20
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC}/\text{LC}$	0,35		5,91		0,005		0,03		1,70	

Tabela B5 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando amostragens individuais (GHE) e uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 2	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
GHE	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	2,38	0,87	2,02	0,70	1,49	0,40	1,61	0,48	32,76	3,49
	0,20	-1,61	2,37	0,86	1,40	0,34	1,05	0,05	53,75	3,98
	0,24	-1,43	2,22	0,80	0,90	-0,11	0,89	-0,12	48,63	3,88
	1,00	0,00	5,86	1,77	0,62	-0,48	0,93	-0,07	90,12	4,50
	2,06	0,72	9,19	2,22	0,65	-0,43	0,76	-0,27	77,00	4,34
	0,23	-1,47	6,70	1,90	0,41	-0,89	0,86	-0,15	99,08	4,60
MA	1,02	-0,49	4,73	1,38	0,91	-0,20	1,02	-0,01	66,89	4,13
DP	0,98	1,15	2,98	0,66	0,44	0,50	0,31	0,26	25,88	0,42
MG		0,62		3,96		0,82		0,99		62,37
DPG		3,17		1,94		1,65		1,30		1,53
$\ln(\text{LSC})$		1,41		2,30		0,47		0,30		4,68
LSC 95%		4,11		10,01		1,60		1,35		107,24
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC}/\text{LC}$	0,41		5,00		0,01		0,03		2,14	
Série PF	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,46	-0,78	3,07	1,12	1,34	0,29	4,94	1,60	108,13	4,68
	0,18	-1,71	2,12	0,75	1,58	0,46	6,65	1,89	129,11	4,86
MA	0,32	-1,25	2,60	0,94	1,46	0,38	5,80	1,75	118,62	4,77
DP	0,20	0,66	0,67	0,26	0,17	0,12	1,21	0,21	14,84	0,13
MG		0,29		2,55		1,46		5,73		118,16
DPG		1,94		1,30		1,12		1,23		1,13

Tabela B6 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando amostragens individuais (GHE) e uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 3	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
Série PF	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	1,46	0,38	1,38	0,32	1,81	0,59	1,34	0,29	57,65	4,05
	1,42	0,35	1,47	0,39	1,42	0,35	0,65	-0,43	32,00	3,47
	0,56	-0,58	1,71	0,54	2,44	0,89	4,27	1,45	106,73	4,67
	1,06	0,06	1,08	0,08	1,14	0,13	2,04	0,71	54,13	3,99
	1,61	0,48	2,57	0,94	1,02	0,02	0,65	-0,43	47,10	3,85
	0,22	-1,51	1,16	0,15	2,31	0,84	6,13	1,81	133,58	4,89
MA	1,06	-0,14	1,56	0,40	1,69	0,47	2,51	0,57	71,87	4,15
DP	0,56	0,78	0,54	0,31	0,60	0,36	2,22	0,94	39,35	0,53
MG		0,87		1,50		1,60		1,76		63,74
DPG		2,17		1,37		1,44		2,56		1,70
$\ln(\text{LSC})$		0,99		3,15		0,93		2,02		4,87
LSC 95%		2,70		23,39		2,52		7,52		129,88
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC}/\text{LC}$	0,27		11,69		0,01		0,15		2,60	
GHE	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,49	-0,71	6,01	1,79	1,60	0,47	2,15	0,77	117,31	4,76
	0,56	-0,58	6,53	1,88	1,44	0,36	1,24	0,22	95,21	4,56
	0,22	-1,51	8,59	2,15	3,08	1,12	6,15	1,82	203,80	5,32
MA	0,42	-0,94	7,04	1,94	2,04	0,65	3,18	0,93	138,77	4,88
DP	0,18	0,51	1,36	0,19	0,90	0,41	2,61	0,81	57,39	0,39
MG		0,39		6,96		1,92		2,54		131,54
DPG		1,66		1,21		1,51		2,26		1,48

Tabela B7 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando amostragens individuais (GHE) e uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 2	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
Concheiro	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,21	-1,56	5,3	1,67	0,38	-0,97	0,78	-0,25	64,82	4,17
	0,21	-1,56	3,99	1,38	0,38	-0,97	0,78	-0,25	55,66	4,02
	0,22	-1,51	1,89	0,64	0,39	-0,94	0,81	-0,21	36,89	3,61
	0,23	-1,47	5,26	1,66	1,07	0,07	4,99	1,61	163,5	5,10
	0,21	-1,56	5,48	1,70	0,82	-0,20	3,3	1,19	134,9	4,90
	0,18	-1,17	4,58	1,52	0,53	-0,63	0,76	-0,27	105,2	4,66
MA	0,21	-1,56	4,42	1,43	0,60	-0,61	1,90	0,30	93,50	4,41
DP	0,02	0,08	1,36	0,41	0,29	0,45	1,82	0,86	49,42	0,57
MG		0,21		4,17		0,54		1,35		82,22
DPG		1,09		1,50		1,56		2,36		1,77
$\ln(\text{LSC})$		-1,47		1,95		-0,03		1,59		5,18
LSC 95%		0,23		7,00		0,97		4,93		178,4
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC/LC}$	0,02		3,50		0,01		0,10		3,57	
Coquilheiro	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,21	-1,56	2,68	0,99	0,38	-0,97	0,79	-0,24	58,54	4,07
	0,21	-1,56	0,93	-0,07	0,38	-0,97	0,79	-0,24	21,43	3,06
	0,22	-1,51	0,38	-0,97	0,39	-0,94	0,81	-0,21	16,28	2,79
MA	0,21	-1,55	1,33	-0,02	0,38	-0,96	0,80	-0,23	32,08	3,31
DP	0,01	0,00	1,20	0,98	0,01	0,01	0,01	0,01	23,06	0,67
MG		0,21		0,98		0,38		0,80		27,33
DPG		1,00		2,66		1,02		1,01		1,96

Tabela B8 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando amostragens individuais (GHE) e uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 3	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
Série PF	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,22	-1,51	0,38	-0,97	0,40	-0,92	0,83	-0,19	17,11	2,84
	0,19	-1,66	1,07	0,07	0,35	-1,05	0,71	-0,34	39,01	3,66
	0,22	-1,51	1,04	0,04	0,76	-0,27	0,81	-0,21	75,00	4,32
	0,22	-1,51	2,03	0,71	0,39	-0,94	0,81	-0,21	35,81	3,58
	0,19	-1,66	2,21	0,79	0,35	-1,05	0,72	-0,33	44,67	3,80
	0,22	-1,51	0,77	-0,26	0,87	-0,14	0,81	-0,21	55,94	4,02
MA	0,21	-1,56	1,25	0,06	0,52	-0,73	0,78	-0,25	44,59	3,70
DP	0,02	0,08	0,72	0,65	0,23	0,41	0,05	0,07	19,58	0,50
MG		0,21		1,07		0,48		0,78		40,60
DPG		1,08		1,92		1,51		1,07		1,65
$\ln(\text{LSC})$		-1,48		3,12		-0,21		-0,17		4,37
LSC 95%		0,23		22,58		0,81		0,84		78,67
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC/LC}$	0,02		11,29		0,01		0,02		1,57	
GHE	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,22	-1,51	5,24	1,66	0,39	-0,94	0,80	-0,22	50,68	3,93
	0,20	-1,61	5,37	1,68	0,37	-0,99	0,76	-0,27	53,49	3,98
	0,23	-1,47	2,49	0,91	0,91	-0,09	0,87	-0,14	84,00	4,43
MA	0,22	-1,53	4,37	1,42	0,56	-0,68	0,81	-0,21	62,72	4,11
DP	0,02	0,07	1,63	0,44	0,31	0,51	0,81	0,07	18,48	0,28
MG		0,22		4,12		0,51	0,06	0,81		61,07
DPG		1,07		1,55		1,66		1,07		1,32

Tabela B9 – Valores encontrados de LSC para os elementos selecionados utilizando amostragens individuais (GHE) e uma série de amostragens estática (ponto fixo), em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Indústria 4	As		Cd		Mn		Ni		Pb	
Coquilheiro	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,26	-1,35	0,39	-0,94	0,47	-0,76	0,97	-0,03	39,93	3,69
	0,24	-1,43	0,74	-0,30	0,43	-0,84	0,88	-0,13	36,42	3,60
	0,24	-1,43	1,16	0,15	0,43	-0,84	0,89	-0,12	33,53	3,51
	0,26	-1,35	1,99	0,69	0,62	-0,48	0,97	-0,03	65,3	4,18
	0,23	-1,47	2,99	1,10	0,66	-0,42	0,87	-0,14	56,2	4,03
	0,24	-1,43	3,74	1,32	0,44	-0,82	0,90	-0,11	58,4	4,07
MA	0,25	-1,41	1,84	0,33	0,51	-0,69	0,91	-0,09	48,30	3,84
DP	0,01	0,05	1,32	0,86	0,10	0,19	0,05	0,05	13,29	0,28
MG		0,24		1,40		0,50		0,91		46,76
DPG		1,05		2,37		1,21		1,05		1,32
$\ln(\text{LSC})$		-1,35		1,64		-0,47		-0,04		4,18
LSC 95%		0,26		5,13		0,63		0,96		65,66
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC/LC}$	0,03		2,57		0,01		0,02		1,31	
Concheiro	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$	x_i	$\ln x_i$
	0,26	-1,35	2,57	0,94	0,47	-0,76	0,97	-0,03	46,79	3,85
	0,23	-1,47	5,45	1,70	0,42	-0,87	0,87	-0,14	73,27	4,29
	0,24	-1,43	7,4	2,00	0,44	-0,82	0,90	-0,11	75,42	4,32
	0,26	-1,35	13,4	2,60	0,46	-0,78	0,96	-0,04	150,4	5,01
	0,23	-1,47	15,9	2,76	0,42	-0,87	0,87	-0,14	154,4	5,04
	0,24	-1,43	13,5	2,60	0,44	-0,82	0,90	-0,11	126,6	4,84
MA	0,24	-1,41	9,70	2,10	0,44	-0,82	0,91	-0,09	104,5	4,56
DP	0,01	0,06	5,30	0,70	0,02	0,05	0,04	0,05	45,26	0,48
MG		0,24		8,17		0,44		0,91		95,5
DPG		1,06		2,01		1,05		1,05		1,62
$\ln(\text{LSC})$		-1,35		3,09		-0,77		-0,04		5,19
LSC 95%		0,26		22,08		0,46		0,91		179,3
LC-ACGIH	10		2		200		50		50	
$I = \text{LSC/LC}$	0,03		11,04		0,002		0,02		3,59	

Anexo A – Formulário para coleta de amostras ambientais

Empresa:		Responsável pela coleta:		Data da coleta:	
Dados de coleta de amostra					
N° do ponto:		N° da bomba:		Código do filtro:	
Horário	1°	2°	3°	4°	
Liga					Individual
Desliga					Total
Sub-total (min.)					Estática
					Respirável
Tempo total (min.)					
Dados do ponto amostrado					
Setor:	Operação/Equip. avaliados	Nome do trabalhador		Horário de trabalho	
Da bomba de amostragem					
Vazão inicial (litros/min)	Vazão final (litros/min)	Média da vazão inicial e final		Porcentagem da vazão inicial e final	

Continua

Tempo total amostrado (minutos)	Volume de ar amostrado (m^3)	Massa (mg)	Concentração (mg/m^3)	LT (mg/m^3)	Nível de ação (mg/m^3)
------------------------------------	-------------------------------------	---------------	------------------------------	--------------------	-------------------------------

**Nível de ação
(mg/m³)**