UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE NO AMBIENTE DE TRABALHO DE GALVANOPLASTIAS E EM FLUÍDO BIOLÓGICO DE TRABALHADORES

NÍVEL : MESTRADO

ÁREA : QUÍMICA ANALÍTICA

Carlos Sérgio da Silva

Dra. Elisabeth de Oliveira

Orientadora

São Paulo

1991

DETERMINAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE NO AMBIENTE DE TRABALHO DE GALVONOPLASTIAS E EM FLUIDO BIOLÓGICO DE TRABALHADORES

CARLOS SÉRGIO DA SILVA

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 Analítica.

Aprovada por:

Elisabeth de Oliveira

Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira, IQ-USP
(Orientadora e Presidenta)

Prof. Dr. Sérgio Massaro, IQ-USP

Prof. Dr. Henrique Vicente Della Rosa, FCF-USP

SÃO PAULO, SP

09 DE SETEMBRO DE 1991

" A evolução das condições de vida e de trabalho e, portanto, de saúde dos trabalhadores não pode ser dissociada do desenvolvimento das lutas e das reinvindicações operárias em geral."

Christophe Dejours

Aos meus pais, com carinho por
tudo que fizeram pelos filhos.

A Regina e ao Apoena, pelo carinho
e o amor de todos os dias

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira pelo apoio, atenção e orientação que contribuíram para minha formação.

Às minhas irmãs, pelo constante incentivo.

Aos meus cunhados e sogros, pelo carinho.

Ao Gilmar, Claudio, Luiza, Mary, Roberto, Marco Antônio pela ajuda nos programas dos micros e pelas idéias inteligentes.

A Tereza Carlota , que plantou a primeira semente sobre Saúde Ocupacional na minha cabeça.

Aos Arcuri,aos Lutfi, Coelho, Célia, Lúcia, Maris, Maria e Sueli pelo muito que contribuíram para minha formação global.

A Sônia e a Iracema, pelo incentivo à pesquisa na Fundacentro.

A Arline, Roberta, Grícia e Rosana pelo apoio em todos os momentos deste trabalho.

Ao Alcir, Luzia, Maria Helena e Almerinda pela retaguarda técnica inestimável.

A Lucila, pela revisão do texto original.

Ao Ubiratan, companheiro e médico a serviço do trabalhador, pelo apoio em todas as fases deste trabalho.

Aos companheiros do Programa de Saúde do Trabalhador da Zona Norte pelo apoio no trabalho de campo, principalmente ao César e Marcos, pelo exames médicos realizados nos cromadores.

Ao companheiro Fernando Vieira Sobrinho, pelas avaliações dos sistemas de exaustão das galvânicas.

Ao Dr.Salim, pela atenção e avaliação médica de cromadores de uma galvânica.

Ao Dr. Aparecido, da Escola Paulista de Medicina pelo auxílio na parte referente à creatinina.

A todos os amigos que direta ou indiretamente colaboraram neste trabalho.

A CETESB, pela cessão de bombas amostradoras e filtros, utilizados no inicio do trabalho.

A Fundacentro, pelo apoio instrumental, indispensável neste trabalho.

Ao CNPq, pelas bolsas concedidas, sem as quais este trabalho não teria sido realizado.

RESUMO

Avaliação ambiental, biológica e médica foram realizadas em 17 cromadores de 9 galvânicas do Estado de São Paulo, sendo cinco de cromo decorativo e quatro de cromo duro.

O ar do ambiente de trabalho foi coletado individual e estacionariamente durante a semana de trabalho.

Amostras de urina dos cromadores, foram coletadas no início e final do período de trabalho, encontrando-se uma correlação entre cromo urinário final e cromo no ar de 0,5.

Usou-se a Absorção Atômica com Forno de Grafite GFAAS para determinar-se a concentração de cromo no ar (Cr-ar) e cromo urinário (Cr-U).

O cromo hexavalente Cr(VI) foi extraido dos filtros de membrana de PVC com porosidade 5 µm com o tampão ácido acético/acetato de sódio, com a complexação do Cr(VI) feita por APDC. O complexo foi extraido com MIK. O limite de detecção foi de 1,1 µg/L.

O Cr-U foi analisado diretamente por GFAAS com o limite de detecção 0,50 µg/L utilizando-se como modificador de matriz, nitrato de magnésio hexahidratado. Sem o modificador de matriz o limite de detecção foi de 0,14 µg/L.

As concentrações de Cr(VI) no ar nas galvânicas de cromo decorativo variaram de 0,3 a 64,6 µg/m³ e nas de cromo duro variaram de 4,1 a 72,8 µg/m³ , mostrando a inadequação de alguns sistemas de exaustão.

60% dos cromadores das galvânicas de cromo duro tinham o septo nasal perfurado e todos os cromadores avaliados clinicamente tinham alterações nas vias aéreas superiores.

O $Cr-U_f$ que é utilizado como indicador biológico para compostos solúveis de cromo hexavalente, em muitos casos seus valores deram menores que o $Cr-U_t$, necessitando-se de estudos mais aprofundados quanto a esse aspecto, para evitar que o trabalhador possa ser prejudicado com resultados nem sempre condizentes com sua exposição.

ABSTRACT

Environmental, biological and medical evaluations was made in 17 th workers of 9 chrome plating plants of the State of Sao Paulo, being 5 of decorative chrome plating and 4 of hard chrome plating.

Environmental air samples were individual and stationarily collected during are week.

Worker's urine samples were collected in the starting and in the end of the working period and it was obtained a correlation of 0,5 between the final urine chromium content and chromium air content.

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry GFAAS was used for the determination of the chromium levels in the air (Cr-air) an in the urine(Cr-U).

The Cr(VI) was extrated of the PVC membrane filters with an acetic acid/sodium acetate buffer and the Cr(VI) was isolated with APDC/MIBK. The detection limit obtained was 1,1 µg/L.

The Cr-U was analised diretly by GFAAS and the detection limit obtained was 0,50 µg/L, using magnesium nitrate as matrix modofier and 0,14 µg/L without matrix modofier.

The Cr(VI) concentration in the air was in the range of 0,3 to 64,6 µg/m^3 in the decorative chrome plating and of 4,1 to 72,8 µg/m^3 in the hard chrome plating, showing that the exhaust systems were inadequate.

60% of the workers of the hard chrome plating had perforation in the nasal cartilage and all workers clinicaly evaluated presented alterations in the upper respiratory airway.

The Cr-U_4 that is used as biological indicator for the Cr(VI) soluble compounds, in many cases presented lower levels that the Cr-U_1, showing that it is necessary more studies about this subject, in order to present inadequated results concerning the worke's exposition.

CONTEÚDO

		página
1..	INTRODUÇÃO	1
1.2.	Objetivos	2
1.3.	Como efetuamos nosso estudo em saúde ocupacional	3
2.	Cromo - O Problema Ocupacional	5
2.1.	O Cromo e seus derivados	5
2.2.	Principais tipos de exposição ocupacional	7
2.3.	As concentrações de cromo na natureza	7
2.4.	Toxicinética	8
2.5	Danos á saúde causados por diferentes compostos de cromo	8
3.	A galvanoplastia	10
3.1	O ambiente de trabalho	10
3.2	O processo galvânico	11
3.3.	A cela galvânica	14
3.4	O processo de deposição	15
3.5.	O processo de cromação	18
3.6	Revisão bibliográfica sobre danos á saúde causados pelo cromo	19
4.	Avaliação da exposição	22
4.1	Avaliação ambiental - considerações gerais	22
4.1.4.	Métodos analíticos - cromo no ar	24
4.2.	Avaliação biológica - considerações gerais	27
4.2.4.	Métodos analíticos - cromo em materiais biológicos	33
5.	Parte experimental	36
5.1.	Considerações gerais sobre o método utilizado	36
5.2.	Considerações gerais da análise	41
5.3.	Material e vidraria	42
5.4.	Equipamentos	42
5.5.	Reagentes	42
5.6.	Limpeza do material	43
5.7.	Desenvolvimento analítico	43
6.	O trabalho de campo	67
6.1.	Métodos utilizados	67
6.2.	As indústrias avaliadas	67
6.3.	Considerações sobre interpretações dos resultados de Cr-ar e Cr-U	90
6.4.	Resultados obtidos	91
6.5.	Discussão dos resultados obtidos	114
6.6.	Conclusões	115
6.7.	Propostas	117
7.	Referências bibliográficas	118
8.	Anexos	

ÍNDICE DE TABELAS

Nº da Tabela	TÍTULO	pag.
1	Produtos industriais do cromo e sua utilização	6
2	Efeitos nocivos produzidos por substâncias utilizadas em galvanoplastia	17
3	Diminuição da concentração de creatinina com o decorrer do tempo	32
4	Limites de detecção de vários métodos analíticos	40
5	Concentração de Cr(VI) no extrato ácido acético/acetato x tempo e temperatura de extração	47
6	Estabilidade do Cr(VI) em solução extratora 0,1 M de ácido acético/acetato	48
7	Estabilidade do Cr(VI) em solução extratora de hidróxido de sódio/carbonato	53
8	Características da população estudada	68
9	Dados ambientais e condições operacionais dos banhos das indústrias avaliadas	69
10	Avaliações dos sistemas de exaustão	70
11	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 1 - cromador 1	91
12	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 2 - cromadores 2 e 3	93
13	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 3 - cromadores 4 e 5	97
14	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 4 - cromador 6	101
15	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 5 - cromador 7	105
16	Dados da avaliação ambiental e biológica- indústria 6 - cromador 8	107
17	Dados da avaliação ambiental e biológica indústria 7 - cromadores 9, 10 e 11	109
18	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 8 - cromadores 12,13, 14 e 15	110
19	Dados da avaliação ambiental e biológica - indústria 9 - cromadores 16 e 17	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Nº DA FIGURA	TÍTULO	pag.
1	Fluxograma do processo galvânico	13
2	Cela eletrolítica de um banho galvânico	14
3	Curva de calibração de creatinina	31
4	Diagrama de corte do forno de grafite	37
5	Tubo de grafite com os cilindros	37
6	Plataforma L'Vov	38
7	Programa genérico utilizado no forno de grafite	39
8a	Curva de pirólise de Cr(VI) em ácido acético/acetato de sódio- mod.matriz	45
8b	Curva de atomização de Cr(VI) em ácido acético/acetato de sódio - mod.matriz	46
9	Curva de calibração de Cr(VI) em ácido acético/acetato de sódio	46
10	Curva de pirólise de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio - mod.matriz	49
10a	Curva de pirólise de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio - sem mod.matriz	49
11	Curva de atomização de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio - mod.matriz	50
11a	Curva de atomização de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio - sem modif.matriz	50
12	Curva de calibração de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio - com mod.matriz	51
12a	Curva de calibração de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio - sem mod.matriz	51
13	Sensibilidade x linearidade de Cr(VI) em hidróxido de sódio/carbonato de sódio	52
14a	Curva de pirólise de Cr-APDC/MIK	55
14b	Curva de atomização de Cr-APDC/MIK	55
15	Curva de calibração de Cr-APDC/MIK	56
16	Curva de pirólise de Cr(VI) em solução nítrica a 0,5%	58
16a	Curva de atomização de Cr(VI) em solução nítrica a 0,5%	58
17	Curva de calibração de Cr(VI) em solução nítrica a 0,5%	59
18	Linearidade x sensibilidade de Cr(VI) em em 0,5% de ácido nítrico	60
19	Curva de pirólise de Cr-U sem modif.matriz usando tubo pirolítico	62
19a	Curva de atomização de Cr-U sem modif.matriz usando tubo pirolítico	63
20	Curva de calibração de Cr-U	63
21	Curva de pirólise de Cr-U - urina sem diluição - c/mod.matriz e plataforma L'Vov	64
21a	Curva de atomização de Cr-U - urina sem diluição - c/mod.matriz e plataforma L'Vov	64

22	Curva de pirólise de Cr-U - diluição 1:5 com mod.matriz - plataforma L'Vov	65
22a	Curva de atomização de Cr-U - diluição 1:5 com mod.matriz - plataforma L'Vov	65
23	Planta da indústria 1	72
24	Planta da indústria 2	74
25	Planta da indústria 3	76
26	Planta da indústria 4	78
27	Planta da indústria 5	80
28	Planta da indústria 6	82
29	Planta da indústria 7	84
30	Planta da indústria 8	86
31	Planta da indústria 9	89
32	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 1 - cromador 1	92
33	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 2 - cromador 2	94
34	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 2 - cromador 3	95
35	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 3 - cromador 4	98
36	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 3 - cromador 5	99
37	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 4 - cromador 6 -avaliação realizada em 1989	102
38	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 4 - cromador 6 -avaliação realizada em 1990	103
39	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 5 - cromador 7	106
40	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 6 - cromador 8	108
41	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 9 - cromador 16	112
42	Cr-U x Cr-ar segundo os dias da semana indústria 9 - cromador 17	113

1. INTRODUÇÃO

1.1. A saúde ocupacional

Trabalhar com saúde ocupacional no Brasil é ao mesmo tempo envolvente e angustiante. Envolvente, porque temos muito a caminhar , a mudar e precisamos deixar de lado as diferenças pessoais para somarmos esforços, para mudarmos as condições de saúde ocupacional do trabalhador brasileiro. Por outro lado, é angustiante porque a estrutura de fiscalização das condições de trabalho fica ainda muito aquém das necessidades de proteção da saúde dos trabalhadores.

Mas existem algumas ilhas de esperança: Programas de Saúde dos Trabalhadores; Sindicatos, SUDS (Sistema Unificado de Saúde), Fundacentro, Ministério Público trabalhando em conjunto e assessorando as fiscalizações da Delegacia Regional do Trabalho que tem atuado de maneira bastante eficaz, principalmente na região de Osasco.

Essa fiscalização acompanhada do Ministério Público faz com que empregadores, médicos do Trabalho e todo o pessoal ligado ao SESMT(Serviço de Engenharia de Segurança e Medicina do Trabalho), possam ser responsabilizados criminalmente por danos que o trabalhador possa sofrer devido às más condições de trabalho. Somente esse trabalho conjunto pode reverter a situação em que se encontra a saúde ocupacional no Brasil, além de leis mais rigorosas e uma agilidade maior da Justiça quando se trata da preservação da saúde do trabalhador.

Com relação às condições do ambiente de trabalho agressivas à saúde do trabalhador, nos propusemos a avaliar em galvanoplastias um dos contaminantes mais agressivos : o cromo.

A galvanoplastia é um processo de tratamento de superfícies tanto para embelezamento e decoração de peças, como também para protegê-las da corrosão ; em termos de saúde ocupacional, é um dos processos químicos que oferece grandes desafios para aqueles que trabalham nessa área, porque o trabalhador está num ambiente agressivo à sua saúde: exposto a riscos químicos (vapores ácidos e alcalinos, produtos altamente tóxicos), instalações elétricas nem sempre isoladas, pisos molhados e escorregadios, devido ao grande volume de água e soluções utilizadas; e condições ergonômicas inadequadas, devido à forma de execução das operações e ao arranjo físico normalmente não apropriados.

Em função de todas essas condições, citadas anteriormente, que põem em risco a saúde do trabalhador, é que o Programa de Saúde do Trabalhador da Zona Norte - SUDS 6, propôs "desenvolver um projeto de trabalho" (Costa e col.1989), cujos objetivos eram:

- verificar as condições de trabalho mediante vistorias nas empresas;
- realizar exames médicos em grupos de trabalhadores expostos;
- propor medidas de mudanças ambientais com o objetivo de reduzir ou eliminar as irregularidades e riscos encontrados.

Começamos no final de 1987 a acompanhar a equipe que executava esse Projeto, com o propósito de conhecermos o processo galvânico e as condições de trabalho, em especial a dos cromadores, para posterior avaliação ambiental de cromo no ar e avaliação biológica dos cromadores - cromo urinário.

Selecionamos seis das treze indústrias vistoriadas pelo Programa de Saúde do Trabalhador para serem objeto do nosso estudo. Posteriormente foram incluídas outras três indústrias, sendo duas no interior do Estado de São Paulo-, em Americana em atendimento ao Programa de Saúde do Trabalhador de Campinas, outra na região de Jacareí, e a terceira localizada na Zona Leste da cidade de São Paulo.

Em seguida elaboramos dois questionários: o primeiro sobre as condições operacionais do processo galvânico conjuntamente com a planta da galvânica , e o segundo específico para o cromador com levantamento de sua vida profissional, saúde , alimentação, além da forma de execução de suas tarefas na indústria.

A próxima etapa foi o desenvolvimento analítico para a determinação de cromo no ar e cromo urinário.

Com os dados obtidos pela aplicação dos dois questionários a partir de visita preliminar , estabelecemos a estratégia de amostragem a ser desenvolvida em cada indústria.

Paralelamente ao trabalho de campo eram feitas a avaliação médica dos cromadores, e, em algumas indústrias avaliações do sistema de exaustão nos tanques de cromação..

1.2.Objetivos

A proposta deste trabalho é:
- analisar cromo hexavalente em névoa proveniente dos banhos dos processos de eletrodeposição em peças metálicas;
- verificar a eficiência do sistema de exaustão existentes nas galvânicas;
- verificar se existe uma correlação entre o cromo no ar e o cromo urinário.
- comparar a coleta do cromo hexavalente em filtros de PVC e éster de celulose.

1.3. Justificativas

Nossa atenção voltou-se para a determinação de cromo por várias razões:

- a toxicidade do cromo hexavalente afeta o trabalhador provocando pneumonia química (falta de ar, dor no peito), perfuração do septo nasal, dermatites e câncer pulmonar(IARC 1973; NIOSH - criteria 1973; Franchini,I. e col.1983).
- o cromo hexavalente na urina é um indicador biológico de exposição por cromo, mas devido a processos de redução de Cr VI a Cr III, há necessidade de cuidados especiais na coleta, análise e interpretação dos resultados, que devem ser feitos em relação ao Cr VI no ar, para ser significativo, já que *apenas o Cr VI é permeável às membranas celulares*(Tsalev e Zaprianov - 1983). Ressalte-se que existe uma pequena porcentagem de Cr III no ar do ambiente de trabalho das galvânicas em relação ao cromo total (Verlag, E.G.L. - 1973).
- nos vários métodos citados nas referências bibliográficas, há diversos interferentes, necessitando-se de estudo para eliminá-los.

1.4. Como efetuamos nosso estudo em saúde ocupacional

Procuramos inicialmente, verificar a gravidade do cromo como Problema Ocupacional(cap.2). Neste capítulo, procuramos dar uma visão geral sobre o cromo, tanto quanto aos aspectos industriais do uso desse metal e seus derivados, como quanto aos danos causados à saúde do trabalhador e sua toxicinética no organismo.

Estudado o problema geral, partimos para o específico, que era o objetivo do nosso trabalho - avaliarmos o ambiente de trabalho de galvanoplastias. No capítulo 3, procuramos dar uma visão desse processo do ponto de vista técnico , e para isso tomamos como base as referências (Verlag 1970; Lowenheim,F.A. 1974; Foá e Peruzzo 1980) porque os produtos utilizados e o processo galvânico já são sobejamente conhecido pelo pessoal do ramo, mas pouco conhecidos por quem atua em outras áreas. Procuramos relacionar os produtos químicos utilizados com os danos causados à saúde, e demos ênfase aos prejuízos ocasionados pelo cromo hexavalente à saúde dos trabalhadores, em especial a dos cromadores pois são os mais expostos.

Conhecido o problema específico, restava-nos estudar a forma de avaliá-lo. No capítulo 4 , abordamos a avaliação ambiental e biológica, os dados sobre o trabalhador e seu trabalho e a importância da estratégia de amostragem para obtermos resultados coerentes com as condições de exposição . Fizemos uma revisão bibliográfica sobre os métodos analíticos utilizados nas determinações das concentrações de cromo no ar no ambiente de trabalho e do cromo urinário, que é o indicador biológico de exposição comumente utilizado.

Em função do método analítico escolhido, efetuamos o desenvolvimento analítico de cromo no ar e cromo urinário. Os resultados estão no capítulo 5.

Após todas essas etapas, executamos o trabalho de campo, com uma estratégia específica em função da planta industrial e da forma de execução do trabalho pelos cromadores. Os resultados obtidos e as conclusões estão no capítulo 6.

2. CROMO - O PROBLEMA OCUPACIONAL

2.1. O cromo e seus derivados

2.1.1. Características físico-químicas

O cromo é um metal branco com massa atômica igual a 51,996 g/mol, com ponto de fusão igual a 1.857°C e ponto de ebulição igual a 2.672°C. O metal não é encontrado livre na natureza.

Os estados de oxidação mais comuns do cromo são : +2, +3,+6. São mais estáveis as formas trivalente e hexavalente, além da forma elementar.

2.1.2. Produção e Obtenção

Na natureza é encontrado principalmente o minério cromita ($FeO.Cr_2O_3$) tendo como maiores produtores mundiais: Africa do Sul, União Soviética, Turquia, Rodésia, Albânia, Filipinas, Finlândia e Índia(Stern 1982; Chromium Med.and Biol.Effects of Env.Polluants 1974).

A partir desse minério, através de diferentes reações químicas são obtidos os principais produtos de cromo(sais, óxido, metal, ligas)(Stern 1982).

Usa-se de 60 % a 70% do volume total de cromo produzido na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas como dureza, resistência ao atrito, e às propriedades químicas como resistência á corrosão e ao desgaste.

Alguns tipos de aço inox são ligas de ferro-cromo(ferrosas) que têm como constituintes básicos o ferro, o cromo e o níquel, sendo que as ligas não ferrosas têm como constituintes o alumínio e o cromo.

Através de processos químicos, a cromita é transformada em vários produtos químicos essenciais. Por exemplo: 4% da cromita, é convertida em óxido de cromo VI, usado nas cromações(galvanoplastias) e como oxidante; 15% dela é destinada á fabricação de produtos químicos utilizados em curtumes, como pigmentos, como preservativos para madeira(cromato de sódio), em sínteses orgânicas, em catálises e colóides fotossensíveis.

2.1.3. Uso do produto

A tabela 1 abaixo traz resumidamente alguns dos produtos industriais do cromo e sua utilização:

TABELA 1 – PRODUTOS INDUSTRIAIS DO CROMO – UTILIZAÇÃO

PRODUTOS	UTILIZAÇÃO
LIGAS FERROSAS	AÇO INOXIDÁVEL; ESTRUTURAS DE CONSTRUÇÃO CIVIL
LIGAS NÃO FERROSAS	CONSTRUÇÃO CIVIL
CROMATO DE CÁLCIO	PIGMENTOS; INIBIDOR DA CORROSÃO
ÓXIDO CRÔMICO	PIGMENTOS;METALURGIA; REFRATÁRIOS; CATALISADORES
ÓXIDO DE CROMO	FITAS MAGNÉTICAS
ANIDRIDO CRÔMICO	GALVANOPLASTIA;INIBIDOR DE CORROSÃO;OXIDANTE EM SINTESES ORGÂNICAS
CROMATO DE CHUMBO	PIGMENTOS NAS TINTAS ANTI-OXIDANTES
CROMATO DE POTÁSSIO	PRODUÇÃO DE PIGMENTOS;PRESERVAÇÃO DA MADEIRA;PROCESSO FOTO-MECÂNICO
CROMATO DE SÓDIO	PRODUÇÃO DE PIGMENTOS;PRODUÇÃO DE ''ÁCIDO CRÔMICO''; CURTIÇÃO DE COUROS
PIGMENTOS DE CROMO	TINTAS DE IMPRESSÃO;COLORAÇÃO DO PAPEL E DA BORRACHA
CROMATO DE POTÁSSIO E ZINCO	TINTAS ANTI-OXIDANTES
ELETRODOS DE MATERIAL COMPLEXO	SOLDAGEM

2.2. Principais tipos de exposição ocupacional (Franchini,R. e col. 1984;Galvão e Corey 1987)

2.2.1. Exposição a poeira

.óxido crômico Cr_2O_3(cimento, tintas, coloração da borracha)
. indústria de cromatos
. indústria de pigmentos

2.2.2. Exposição a fumos metálicos

. fabricação de ligas
. soldagem

2.2.3. Exposição á ácido crômico

. cromação
. cromatização de metais

2.2.4. Exposição a vapor e á solução aquosa (sais de cromo III)

. curtume

2.3. As concentrações de cromo na natureza

2.3.1. No ambiente (Chromium Med.and Biol.Effects of Environ. Polluants 1974; Galvão e Corey 1987; IARC 1973).

No ar atmosférico, as concentrações encontradas estão entre 0,002 a 0,02 $\mu g/m^3$.

Na água do mar as concentrações encontradas foram menores que 1 $\mu g/Kg$ e nas águas de rios as concentrações estão entre 1 e 10 $\mu g/Kg$,sendo que o nivel permitido em água potável é de 50 $\mu g/Kg$.

No solo , o cromo é encontrado como óxido crômico, em concentração que varia do nível de traços até 250 mg/Kg.

Na maioria dos alimentos o cromo existe em baixa concentração , e entre os alimentos mais ricos em cromo estão o peixe, lagosta, frango, levedo de cerveja. O teor máximo permitido pela legislação brasileira é de 1,0 $\mu g/mL$ para Cr(III) e 0,05 $\mu g/mL$ para Cr(VI).

2.3.2. No homem

Mertz(1969) constata como o cromo é um elemento essencial ao homem, sendo um micronutriente, que atua no metabolismo da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos.

O cromo é pobremente absorvido pelo trato gastro-intestinal (IARC 1973), sendo que a excreção diária é de 63-78 ug/dia nas fezes e de 100-160 µg/dia na urina para uma dieta de entrada de 200-290 µg/dia.

Os tecidos humanos contêm de 20 a algumas centenas de µg/Kg de cromo.

2.4. Toxicinética

As membranas celulares são facilmente permeáveis ao cromo hexavalente mas não ao cromo trivalente. O cromo hexavalente, quando absorvido, é rapidamente reduzido a cromo trivalente dentro dos mitocôndrias e dos núcleos das células(Tsalev e Zaprianov 1983), tendo um " clearence" urinário rápido(a meia vida biológica é de 15 a 41 horas) (Franchini, R.e col. 1984). A via de absorção é quase que exclusivamente a respiratória, e uma pequena parte pode ser absorvida pela pele, dependendo do composto.

2.5. Danos á saúde causados por diferentes compostos de cromo

A maioria dos efeitos crônicos á saúde do trabalhador são causados por compostos de cromo hexavalente. Os efeitos agudos só ocorrem por ingestão acidental de compostos de cromo hexavalente.

O trabalhador pode estar submetido a diferentes fontes de exposição: a) névoas de ácido crômico em galvanoplastia (Lindberg e Vesterberg 1983; Silva e Vieira 1991); b) fumos metálicos - de solda (Gylseth e col.1977;Tola e col.1977); c) poeiras - de pigmentos, na fabricação de cromatos e ferrocromo (Langard 1980; Langard e Vigander 1983)

O cromo hexavalente, por ser um oxidante forte, provoca lesões na pele: como úlceras crônicas, dermatites, eczemas; afeta o trato respiratório , provocando bronquite, asma química (dor no peito, falta de ar), ulcerações e perfurações no septo nasal (Lindberg 1983; Silva e Vieira 1991). Em termos do trato respiratório, provoca ainda coriza, que segundo relato dos cromadores dá a sensação de estarem constantemente resfriados(nariz escorrendo).

O sistema digestivo também pode ser atacado pelo cromo hexavalente produzindo gastroenterocolites(Franchini,R e col.1984).

Estudos epidemiológicos têm evidenciado efeitos cancerígenos do cromo hexavalente em trabalhadores de fábricas de pigmentos e galvanoplastia (Franchini,I. e col.1983; IARC 1973, Langard e Vigander 1983; Melkid e col.1989).

O cromo também tem caráter mutagênico(Melkid e col.1989).

Beyersmann,D. e Koster,A.(1986) em estudos em "vitro" constataram mutações genéticas causadas pelo cromo trivalente em bactérias, leveduras e células de mamíferos.

Interrompendo a exposição aos compostos de cromo há cura tanto das ulcerações cutâneas e das mucosas, como das demartites alérgicas(OMS 1987).

A alergia cutânea pode persistir , podendo ocorrer recaídas ao contato com quantidades residuais de cromo (roupa de couro curtido).

A perfuração do septo nasal e a rinite atrófica são irreversíveis(OMS 1987).

3. A GALVANOPLASTIA

3.1. O ambiente de trabalho

O ambiente de trabalho nas galvânicas é bastante úmido, não só por utilizar grande quantidade de água de lavagem para as peças submetidas ao processo galvânico, como também devido às perdas por evaporação das soluções eletrolíticas que estão na faixa de 40°C-70°C e à conseqüente formação de água de condensação no ambiente de trabalho.

Os tanques que comportam essas soluções são na sua maioria de ferro revestido com cloreto de polivinila, polipropileno, borracha ou tanques de fibra de vidro.

Todos esses tanques devem conter sistema de exaustão,(Scheely,J.W. e col.1984) com objetivo de evitar a contaminação do ar no ambiente de trabalho por vapores e névoas tóxicas. Os gases hidrogênio e o oxigênio liberados respectivamente no cátodo e no ânodo, arrastam a solução constituinte do banho na forma de pequenas gotículas, formando essas névoas, e não havendo um sistema de exaustão adequado, torna o ar do ambiente de trabalho pesado, e em alguns casos, irrespirável.

Além do sistema de exaustão, são utilizados nos banhos, principalmente nos de cromo, tenso-ativos e bolas de polipropileno ou de isopor que diminuem a superfície de contato com o ar e contribuem para evitar em parte a liberação dos gases e névoas para o ambiente.

O recinto da galvânica precisa ter no mínimo 4 metros de altura(pé direito), ser muito bem iluminado e ventilado, e deve haver renovação do ar de cinco a quinze vezes por hora(Verlag 1970) para eliminar a água de condensação , e possíveis vapores ácidos e tóxicos não captados pelo sistema de exaustão.

O piso com inclinação de 1:100 a 1:200 deve ser de material anti-ácido , contendo canaletas separadas para escoamento de águas residuais ácidas e alcalinas que podem conter cianeto, dependendo do tipo de banho.

Esses efluentes galvânicos necessitam sofrer tratamento antes de serem lançados ao esgoto industrial.

Como utiliza-se grande quantidade de água de lavagem nas galvânicas, é necessário colocar-se sobre o piso, estrados de madeira para evitar queda dos trabalhadores ou fazer o piso com material antiderrapante.

A instalação elétrica como: motores elétricos, retificadores de corrente alternada , voltímetros e amperímetros, chaves para ligar e desligar os banhos de eletrodeposição, precisam estar isoladas não só para evitar possíveis ataques de vapores químicos corrosivos, como principalmente para evitar possíveis acidentes com os trabalhadores.

Os trabalhadores necessitam usar luvas compridas, botas de cano longo e avental de borracha, para evitar o contato da pele com as substâncias corrosivas. Esses são os únicos E.P.I. - equipamentos de proteção individual - que devem ser utilizados, porque ocorrendo exaustão adequada nos banhos evita-se o uso de máscaras por se revelarem desconfortáveis e ineficientes.

Devemos priorizar sempre o uso dos E.P.C. - equipamentos de proteção coletiva - e nunca os E.P.I., utilizando estes últimos só em caso de necessidade absoluta, como os citados anteriormente.

Infelizmente , na realidade brasileira , de um modo geral, o ambiente de trabalho nas galvânicas está muito distante dessa descrição. No que se refere á qualidade das peças submetidas ao processo galvânico podemos observar um aprimoramento na técnica e na tecnologia para atender ao mercado consumidor, mas a preocupação com a qualidade do ambiente de trabalho, para proteger e preservar a saúde do trabalhador, inexiste na grande maioria das indústrias avaliadas e em outras que foram visitadas no decorrer desses anos.

3.2. O processo galvânico

É necessário conhecermos o ciclo de um processo galvânico , mas interessa-nos abordá-lo , principalmente no que se refere a toxicidade dos produtos utilizados na linha de cromação, dando naturalmente ênfase á contaminação por cromo, que é o objetivo do nosso estudo.

Geralmente as peças provenientes de um processo de estamparia chegam ás galvânicas com rebarbas, oxidadas, com graxa ou óleo. A fim de que haja uma eletrodeposição perfeita sobre a superfície metálica, elas devem estar limpas e lisas e para isso são submetidas a um pré-tratamento.

O pré-tratamento ocorre em duas etapas:

A primeira etapa é o pré-tratamento mecânico. São feitos:

O esmerilhamento remove as rebarbas com esmeril.

O riscamento alisa e limpa a superfície das peças com escovas de aço ou de fibra. A superfície é dita fosqueada, sendo idêntica a uma superfície metálica submetida a jateamento de areia. A limpeza da superfície também pode ser feita por jateamento de areia ou de esferas de vidro.

O polimento aplaina e fecha superfícies não planas. Utiliza-se no polimento: óxido de alumínio, óxido de cromo III - para metais duros e aço, mistura de óxido de cálcio e magnésio - para ligas de níquel e óxido férrico - para acabamento de metais nobres.

Nesta primeira etapa, é grande a quantidade de pó proveniente principalmente do polimento, havendo necessidade de ter-se um sistema de exaustão com malhas filtrantes.

A segunda etapa é o pré-tratamento químico.

As peças são, a partir do pré-tratamento químico, presas em gancheiras. Elas são colocadas em uma haste de metal denominada de barramento, que é de cobre ou latão, presa horizontalmente no meio dos tanques que contêm as soluções eletrolíticas.

No pré-tratamento químico é feito:

- o desengraxamento que remove a sujeira, e a decapagem , as camadas de óxidos

O desengraxamento pode ser de IMERSÃO ou QUÍMICO e ELETROLÍTICO.

- a imersão - remove principalmente graxa e óleos.

Os desengraxantes de imersão mais utilizados são:
solventes orgânicos: gasolina, querosene, tri e tetracloroetileno.
solventes emulsificantes bifásicos (mistura de solventes orgânicos clorados e água).
.soluções alcalinas: hidróxidos, carbonatos, pirofosfatos

O Eletrolítico - tem a finalidade de deixar a peça, após ser submetida ao desengraxamento por imersão , perfeitamente limpa para permitir uma deposição metálica de boa aderência e sem manchas.

Utiliza-se:
.hidróxido de sódio ou de potássio
.fosfato de sódio ou pirofosfato de sódio
.carbonato de sódio
.gluconato de sódio - ação quelante

O processo de decapagem pode ser:
Decapagem Eletrolítica Alcalina - é muito importante para eliminar resíduos do esmerilhamento, bem como de pastas abrasivas e de polimento. Usada também para peças constituídas de ligas que possam ser atacadas na decapagem ácida.

Utiliza-se :
. soluções alcalinas de hidróxido, fosfatos e carbonatos
. substâncias complexantes

Decapagem ácida - usada para remoção de casca de fundição, de peças que contêm carepa(óxidos formados em tratamento térmico ou em laminação) ou óxidos formados em pontos de solda.

Utiliza-se:
. ácido clorídrico - é muito empregado e possui grande velocidade de decapagem a temperaturas baixas, obtendo-se superfícies claras. Como inibidor usa-se 1,4-butandiol que também tem ação desengraxante.

. ácido sulfúrico - usado em pré-decapagem de peças que contêm carepa ou pontos de solda onde se acumulam óxidos metálicos.

. ácido nítrico - empregado normalmente em peças de aço níquel-cromo. Durante a decapagem há liberação de gases nitrosos que são tóxicos.

. ácido fluorídrico - utilizado em peças que contêm casca de fundição com sílica

. ácido fosfórico - usado em pré-tratamento de pecas soldadas devido seu grande poder de dissolução dos óxidos formados nos pontos de solda.

No processo de decapagem, o hidrogênio formado no processo difunde-se na base metálica podendo tornar o metal quebradiço. Aquecendo as peças posteriormente ao redor de 200°C, o mesmo é eliminado.

O hidrogênio é o principal responsável por arrastar para o ambiente as soluções dos banhos na forma de névoa.

Após a etapa do pré-tratamento, inicia-se a etapa da eletrodeposição das camadas metálicas, sendo que na linha de cromação, é feita a deposição dos metais na seguinte ordem: cobre(banho de cobre alcalino e em seguida de cobre ácido), níquel e cromo.

É importante ressaltar que as gancheiras com as peças são mergulhadas em tanques com água de lavagem, localizados entre os banhos de desengraxamento, decapagem e de eletrodeposição.

A figura 1, mostra um fluxograma do processo galvânico:

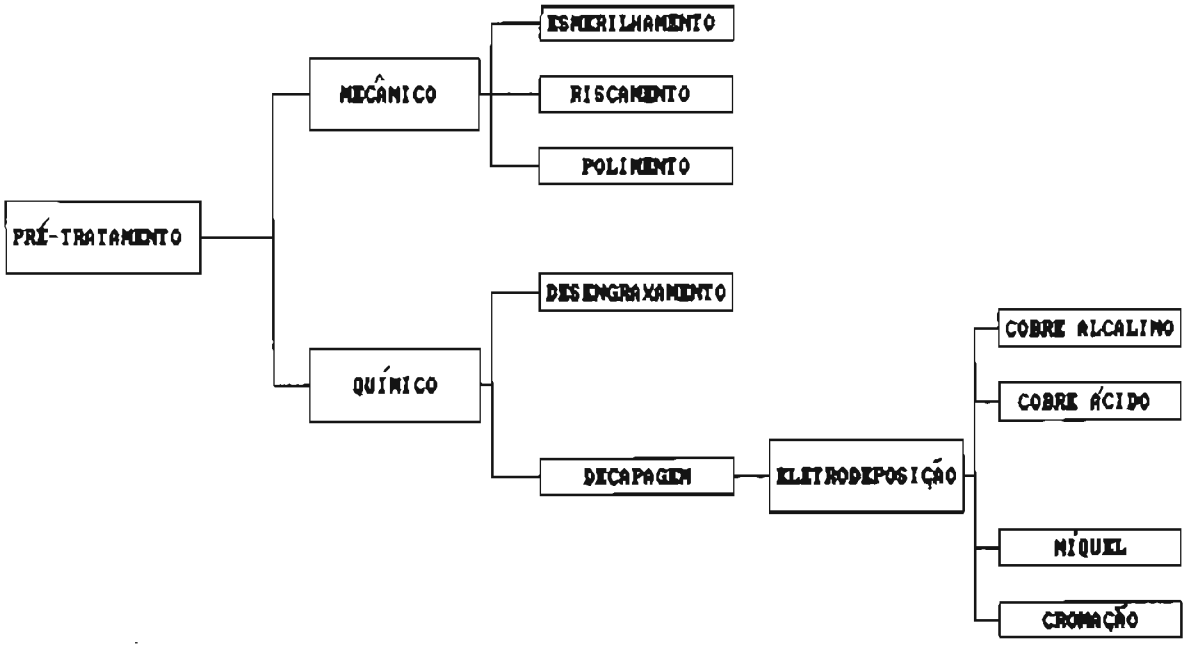
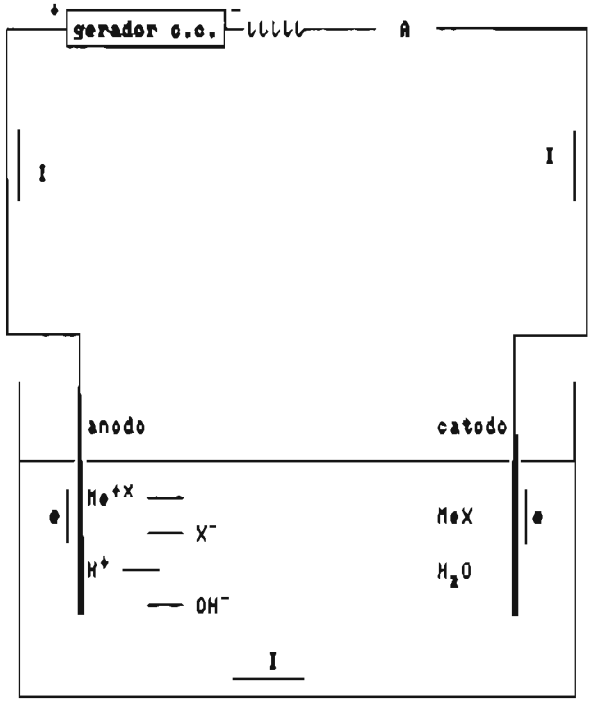


FIG.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO GALVÂNICO

3.3. A cela galvânica

O esquema da figura 2, representa uma cela eletrolítica de um banho galvânico onde temos um circuito elétrico constituído de:

. gerador de corrente contínua
. amperímetro - medir a corrente
. voltímetro - medir a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo.



Legenda: I = corrente; e = elétron ; c.c.=corrente contínua; $X^- = SO_4^{2-}$, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- ,BF_4^-
Me^{+x} = íon metálico; Me = metal
A = amperímetro ; R = resistência

FIG.2 - CELA ELETROLÍTICA DO PROCESSO GALVÂNICO DE DEPOSIÇÃO METÁLICA

Os componentes fundamentais da cela galvânica são:
a) O ÂNODO - é o eletrodo onde ocorrem as oxidações. Ele pode ser insolúvel e solúvel. Os insolúveis são usados nos processos de desengraxamento e decapagem eletrolíticas, além de serem utilizados na eletrodeposição do cromo e de metais nobres. Os principais eletrodos são de chumbo, aço, grafite. Os solúveis são usados nos outros banhos de eletrodeposição para manter constante a concentração do íon metálico constituinte do banho.

Os ânodos são constituídos do metal que se quer depositar sobre a peça, ou de uma liga metálica ou do metal com fósforo.

Reações genéricas que podem ocorrem no ânodo :

ânodo insolúvel: $2\ H_2O(l)$ ----- $O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$

Por exemplo, o ânodo de chumbo pode oxidar o Cr-III a Cr- VI no banho de cromo.

ânodo solúvel : $Me(s)$ ----- $Me^{+x}(aq) + x\ e^-$
Ex: $Ni(s)$ ---- $Ni^{+2}(aq) + 2\ e^-$

b) O CÁTODO : é o eletrodo onde ocorrem as reduções.
As peças contidas na gancheira serão o cátodo.

c) SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS - principalmente de sais metálicos ou íons metálicos complexados que irão ser reduzidos a metal que se deposita sobre a peça.

Reações genéricas que podem ocorrer no cátodo:

$Me^{+x}(aq) + x\ e^-$ ------ $Me(s)$

Ex: $Cu^{+2}(aq) + 2\ e^-$ ---- $Cu(s)$

ou $CuCN(aq) + CN^-(aq)$ ------ $Cu(CN)^{2-}(aq)$

$Cu(CN)^{2-}\ (aq) + 1\ e^-$ ------ $Cu(s) + 2\ CN^-(aq)$

$H_2O(l) + 2\ e^-$ ---- $H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$

3.4. O processo de deposição

A massa depositada(camada metálica) sobre uma superfície metálica ou de plástico obedece às leis de Faraday, mas a qualidade do depósito metálico depende de muitos fatores, entre eles, a densidade de corrente(A/dm2).

Seria importante que utilizássemos uma densidade de corrente alta para termos uma deposição mais rápida, mas com uma densidade de corrente catódica mais baixa obtêm-se depósitos mais uniformes.

Por outro lado, tanto a corrente catódica como a anódica, nem sempre, têm um rendimento de cem por cento para os processos específicos ocorridos nesses eletrodos. Resultam em reações secundárias tanto no cátodo(normalmente com produção de hidrogênio pela redução da água ou dos íons hidrogênio) como no ânodo (normalmente com produção de oxigênio pela oxidação das moléculas de água), e esses gases arrastam para o ambiente de trabalho, quando não há um sistema de exaustão adequado, névoas das soluções eletrolíticas.

Para cada solução eletrolítica contida nos tanques necessitamos de uma diferença de potencial específica.

Normalmente usa-se uma diferença de potencial mais alta que a necessária para superarmos a sobretensão inicial do processo, mas diversas condições físicas e químicas contribuem para uma boa qualidade de deposição.

Os banhos normalmente funcionam com:

. temperatura acima de 40°C - contribui para o aumento da condutividade da solução e reduz a sobretensão permitindo com isto o uso de densidade de corrente mais altas.

. agitação - permite a homogeneização da solução, reduzindo a polarização de concen tração, podendo-se utilizar densidade de corrente mais altas com tensões iguais.

. alta concentração dos eletrólitos - o aumento da atividade dos íons conduz a um aumento da condutividade e diminui a sobretensão catódica.

Outro fator importante a observar é o controle do pH. Usa-se, na maioria das vezes, tampões para manter constante a concentração hidrogeniônica. Em alguns banhos, essa concentração tem que ser suficientemente alta para evitar precipitações de sais e hidróxidos, hidrólises, formação de colóides. Nos banhos cianídricos a concentração hidrogeniônica precisa ser baixa, para evitar a liberação de gás cianídrico, que é altamente tóxico.

Utiliza-se aditivos como abrilhantadores, niveladores, tenso-ativos , pois possuem ação umectante favorecendo a penetração da solução nas microporosidades. Esses aditivos contribuem de algum modo para a melhoria da qualidade da deposição metálica.

Alguns aditivos evitam a formação de filmes apassivadores sobre o ânodo, e esses impedem a dissolução homogênea desse eletrodo provocando a produção de gases indesejáveis.

A tabela 2 (compilada de Scheely e col.1984), traz, resumidamente, os principais produtos utilizados na linha de cromação nos seus aspectos toxicológicos. Nesta tabela não consta o cromo, cujo aspecto toxicológico será abordado logo em seguida.

TAB.2-EFEITOS NOCIVOS PRODUZIDOS POR SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS EM GALVANOPLASTIA - ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

PROCESSO	SUBSTÂNCIA	NATUREZA FÍSICO-QUÍMICA DO CONTAMINANTE	DANOS A SAUDE	L.T. ACGIH (MG/M3)
DESENGRAXAMENTO	GASOLINA	VAPOR	Dermatites, náuseas, vômitos, irritação das narinas, depressão do sistema nervoso central. Dependendo do teor de benzeno pode provocar lesões graves	-
	TE[T.]ETRACLORO-ETILENO	VAPOR	Dermatites, narcótico, sufocante, náuseas, depressão do sistema nervoso central, irritação nos olhos e no nariz. Longo tempo de exposição pode causar irritação da pele e danos no fígado e rins.	335
	HIDRÓXIDO DE SÓDIO	NÉVOA E SOLUÇÃO AQUOSA	Irritação no nariz, queimadura nos olhos e pele, pneumonia, perda temporária dos cabelos	2
DECAPAGEM	ÁCIDO CLORÍDRICO	GÁS, NÉVOA E LÍQUIDO	Pode causar ulceração na pele e nas membranas da mucosa, causando dermatites com exposição repetida. A inalação pode resultar em queimadura, asfixia, tosse, faringite, bronquite, edema pulmonar e a morte. Longo tempo de exposição pode causar erosão dos dentes.	7
	ÁCIDO SULFÚRICO	GÁS, NÉVOA E LÍQUIDO	O ácido concentrado pode causar graves danos as membranas das mucosas, a pele, aos olhos e aos dentes. O ácido diluído é irritante para os olhos nariz e pele. A inalação do ácido pode atacar os dentes, garganta e provocar edema pulmonar. Exposição crônica pode causar enfisema e rinite.	1
	ÁCIDO NÍTRICO	GÁS, NÉVOA E LÍQUIDO	Causa irritação nos olhos, nas mucosas das membranas e na pele; edema pulmonar, pneumoconiose, bronquite e erosão dental. O líquido é extremamente corrosivo, produz queimadura e ulcerações na pele e olhos.	5
	ÁCIDO FLUORÍDRICO	VAPOR, NÉVOA E LÍQUIDO	É um irritante primário dos olhos, pele, membranas das mucosas e pulmões. Inalação de altas concentrações pode causar espasmos brônquico, edema pulmonar, sintomas gastrointestinal.	2,5
COBREAÇÃO	SAIS DE COBRE	NÉVOA	Podem irritar o trato respiratório, provocar congestão da faringe, e dar gosto metálico na boca. Podem causar irritação e descoloração dos olhos. O contato com a pele provoca dermatites. Podem provocar salivação, náuseas e vômito.	1
	SAIS DE CIANETO (sais alcalinos usados também em banhos desengraxantes)	GÁS, NÉVOA, SOLUÇÃO, SÓLIDO	Podem formar gás cianídrico (em contato com gás carbônico ou em contato com os ácidos dos banhos que causa colapso imediato. Em alta concentração podem causar a morte devido asfixia química a nível celular com parada da respiração. Em baixas concentrações podem causar dermatite, dor de cabeça, confusão mental, náuseas e vômito.	10
NIQUELAÇÃO	SAIS DE NÍQUEL	NÉVOA E SOLUÇÃO AQUOSA	Podem provocar dermatites (coceira do níquel) Podem irritar os olhos.	5

Legenda: L.T. - LIMITE DE TOLERÂNCIA ACGIH - AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS

3.5. O processo de cromação

O banho de cromo é constituído de óxido de cromo (VI) em ácido sulfúrico, solução erroneamente denominada de ácido crômico. Na verdade essa solução é o ácido dicrômico, com íons complexos de cromo e aproximadamente três por cento de íons de cromo III. Uma alta concentração desse íon dificulta a deposição do cromo na peça submetida ao processo galvânico. O íon sulfato funciona como catalisador do processo de cromação. O íon fluoreto tem esse mesmo papel quando utilizados fluorcromatos.

No processo de cromação, oitenta e cinco por cento(aproximadamente) da corrente catódica produz hidrogênio que com o oxigênio produzido no ânodo, arrastam para o ambiente, quando não há um sistema de exaustão adequado, ácido crômico na forma de névoa. Os outros quinze por cento da corrente são responsáveis pela redução do cromo VI a cromo metálico que se deposita sobre as peças a serem cromadas.

Este processo provavelmente se dá nas seguintes etapas:

```
        ----> Cr-III -----
Cr-VI                      >-> Cr metálico(Lowenheim,F.A.1974)
        ----> Cr-II-------
```

Há dois tipos de cromação - quanto à amperagem e quanto à concentração dos banhos:

3.5.1. Cromo decorativo - é utilizado para produzir efeito decorativo nas peças. Para tal usa-se densidade de corrente de 7 a 20 A/dm2 , com banhos mais concentrados - 350 a 450 g/L de óxido de cromo VI em ácido sulfúrico de 0,6 a 1,2 % em relação ao óxido de cromo e trabalhando-se com a temperatura do banho na faixa de 30 a 55°C com uma diferença de potencial de 3,5 a 4,5 volts.

A espessura da camada de cromo depositada vai de 0,2 a 0,5 µm, dependendo da densidade de corrente e do tempo de cromação que é normalmente de 2 a 10 minutos,

3.5.2.. Cromo duro - é utilizado para peças(normalmente de aço) que necessitam ter uma resistência maior ao atrito.Emprega-se densidade de corrente de 25 a 75 A/dm2 , banhos com uma concentração de 250 a 350 g/L de óxido de cromo VI em ácido sulfúrico com um teor de sulfato de 1 a 1,2% em relação ao óxido de cromo, sendo que a temperatura média do banho é de 55°C, usando-se uma diferença de potencial de 6,0 a 10,0 volts.

A espessura da camada de cromo depositada vai de 1 µm até alguns mm, dependendo da densidade de corrente utilizada e do tempo de cromação que é normalmente de 40 minutos a 24 horas.

A produção de névoa de ácido crômico é maior no banho de cromo duro por causa da maior densidade de corrente utilizada além do maior tempo de cromação.

O cromador é contaminado principalmente pela inalação das névoas de ácido crômico.

É importante ressaltar que as peças submetidas a esse tipo de banho, normalmente não passam pelas etapas de cobreação e niquelação.

3.6. Revisão bibliográfica sobre os danos á saúde causado pelo cromo

Os estudos sobre danos ao organismo humano causados pelo cromo e seus derivados, principalmente o cromo hexavalente utilizado em galvânicas como ácido crômico, em fábrica de pigmentos como cromatos, e em soldagem, vêm de há muito tempo. No "criteria " da NIOSH (1973) sobre ácido crômico há relato de MacKenzie, datado de 1884, sobre perfuração do septo nasal ocorrida depois de poucos dias de trabalho em trabalhadores que manipulavam dicromatos. Em 1929, Blair refere sobre doze trabalhadores em duas galvanoplastias. Quatro deles tinham coriza, um perfuração de septo nasal, e oito dos restantes que removiam objetos dos tanques de cromação, tinham pequenos sintomas nasais, ulcerações nas mãos e dedos.

A IARC - Internacional Agency for Research on Cancer(1972), mostra que de 1930 a 1956, constataram na Alemanha, Estados Unidos e Inglaterra, uma maior incidência de câncer pulmonar em trabalhadores em fábricas de produção de cromatos. Assim, Machle e Gregorius, em 1948, demonstraram que de 193 mortes de trabalhadores de seis indústrias de cromatos, a incidência de câncer pulmonar foi de 21,8% contra apenas 1,4% do grupo controle de outros tipos de indústria. Mancuso e Hueper em 1951, verificaram que de 33 mortes de trabalhadores de fábrica de cromatos em OHIO, 18,2% são atribuídos a câncer pulmonar contra uma frequência esperada de 1,2% da população masculina da cidade onde se localiza a fábrica. Briton e col. em 1952, comprovaram para trabalhadores no mesmo tipo de indústria, 26 mortes de câncer pulmonar contra uma expectativa de 0,9. Bidstrup e Case em 1956, referiram que a incidência de câncer pulmonar em trabalhadores de três fábricas de cromatos na Inglaterra, foi de 26 mortes contra 3 esperadas a nível nacional. Observações clínicas realizadas na Alemanha, por Gross e Kolsch em 1943 e Letterer em 1944, mostram a possível relação de câncer pulmonar em trabalhadores de indústria de pigmentos(cromatos).

Gomes (1972) no Brasil estudou a incidência de lesões cutâneas e de mucosas em 303 trabalhadores expostos

ao ácido crômico mostrando que 24% e perto de 39% tinham respectivamente perfuração e ulceração do septo nasal. Mais de 50% dos trabalhadores examinados tinham ulcerações nas mãos, braços e pés.

Enterline(1974) faz uma revisão sobre câncer pulmonar em trabalhadores de fábrica de cromatos de 1941 a 1960, constatando 28% de mortes em relação a 3,7% de mortes esperadas da população não exposta. De 1956-1960 mostrou 26% de morte por câncer pulmonar contra 5,5% de mortes esperadas para a população não exposta.

Langard (1980) examinando 140 trabalhadores de fábrica de ferrosilício e ferrocromo, observou alterações nas funções respiratórias, sendo que respiravam com dificuldade: 39% dos operários do setor de ferrosilício, 18% de ferrocromo, 30% dos trabalhadores da manutenção dos dois setores contra 0% do grupo controle. Ainda verificou problemas de tosse, respiração ofegante e bronquite numa incidência muito maior no grupo avaliado do que no grupo controle.

Satoh e col.(1981) em estudos epidemiológicos em 896 operários de Tóquio que trabalhavam com cromo(incluindo 120 óbitos) constatou uma incidência de câncer pulmonar dez vezes maior nesses operários em relação ao esperado para a população local.

Langard e Vigander(1983), analisando a incidência de câncer pulmonar em trabalhadores de fábrica de pigmentos (cromato de zinco), comprovaram uma incidência 44 vezes maior em relação a esperada para a população local.

Franchini e col.(1983) observaram a mortalidade em 178 cromadores no período de 1951-1981. Cento e dezesseis deles trabalhavam com cromo duro e 62 com cromo decorativo e constataram morte por câncer : a) para um período de manifestação menor que 10 anos - três óbitos por câncer pulmonar para 0,6 esperado para a população local; dois câncer gastrointestinal para 1,0 esperado; um de estômago para 0,06 esperado, sendo que todos esses casos aconteceram com os cromadores de cromo duro. Para os do cromo decorativo, constataram câncer - um gastrointestinal para 0,26 esperado e um de estômago para 0,02 esperado; b) para um período de manifestação maior que 10 anos, constataram os seguintes óbitos por câncer - três pulmonar para 0,6 esperado; dois gastrointestinal para 1,0 esperado.

Lindberg (1983) em estudos realizados com 104 trabalhadores de galvanoplastias, em relação a função pulmonar e vias aéreas superiores, encontrou irritação das mucosas do nariz em exposição a concentrações menores que 2,0 $\mu g/m^3$. De trabalhadores expostos a concentrações entre 2-20 $\mu g/m^3$, oito apresentavam ulcerações e dois deles ainda tinham perfuração do septo nasal. Segundo Lindberg " se a meta é evitar sintomas e atrofias do septo nasal, a Média Ponderada pelo Tempo. não pode exceder a 1,0 $\mu g/m^3$ que é idêntica a recomendada pela NIOSH para os compostos de cromo hexavalente cancerígenos."

Verschoor e col.(1988) em estudo realizado com 29 cromadores, 45 soldadores , 18 caldeiros e 71 trabalhadores de um grupo controle, mostraram algumas evidências de alterações na função glomerular dos cromadores e soldadores, que pode ser causada pela exposição ao cromo hexavalente.

4. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

4.1. Avaliação ambiental - Considerações gerais

A avaliação ambiental de um contaminante químico no ar de um ambiente de trabalho não é uma tarefa simples de ser realizada.

Pensando em termos de Brasil, onde as condições de trabalho de um modo geral são precárias, e infelizmente não só em empresas pequenas, mas em estatais e multinacionais que tivemos oportunidade de visitar e avaliar, devemos nos perguntar primeiramente: há necessidade de avaliarmos um ambiente de trabalho?

Dependendo do ambiente industrial que vamos avaliar, da precariedade das instalações , da falta de equipamentos de proteção coletiva no processo industrial, e de vazamentos de tubulações, há necessidade de a empresa proceder às modificações para que se elimine os problemas existentes, antes de procedermos a uma avaliação do ambiente de trabalho.

4.1.1. Estratégia de amostragem

Em primeiro lugar. devemos efetuar uma visita preliminar ao local a ser avaliado, para conhecermos o processo industrial, a disposição dos equipamentos industriais nas instalações, a ventilação do ambiente de trabalho, e como é o processo de trabalho dos operários a serem avaliados.

É de fundamental importância uma entrevista preliminar com os trabalhadores a serem avaliados, para esclarecermos o objetivo do trabalho que vamos efetuar, além de coletarmos dados relativos à vida profissional, à saúde e hábitos de alimentação, fumo, bebida. Muitos desses dados são indispensáveis para a avaliação biológica porque alguns resultados obtidos podem ser prejudicados, e alguns trabalhadores devem mesmo ser excluídos da avaliação biológica, como é o caso dos cromadores com diabete(Lindberg e Vesterberg-1983).

Leidel e col.- (1977) do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional, internacionalmente conhecido pela sigla NIOSH - National Institute for Occupacional Safety and Health (USA), publicaram os requisitos necessários à monitorização da exposição ocupacional a produtos químicos:" além de recursos humanos e equipamentos de amostragem e análise, temos que utilizar processos estatísticos para analisar as variações que podem ocorrer na amostragem, na análise e no próprio ambiente".

As concentrações das partículas respiráveis podem variar muito num mesmo dia(intradia) com de um dia para outro(interdia), já que fatores como ventilação, temperatura, focos de contaminantes, alterações no ritmo de produção, e

no caso particular das galvanoplastias, variações nas concentrações dos eletrólitos e nas densidades de corrente contínua utilizadas nos banhos galvânicos, afetam a concentração das partículas respiráveis no ar do ambiente de trabalho.

No caso das galvânicas, o tipo de cromação (cromo duro ou decorativo) e o tempo durante o qual o trabalhador permanece perto dos tanques contendo as soluções utilizadas no processo galvânico são fatores a considerar na avaliação ambiental ao efetuarmos amostragens individuais, estacionárias(fixas) ou pontuais (Silva e Vieira - 1991).

Uma avaliação ambiental sem levar em consideração os fatores acima mencionados, pode não ser representativa da real exposição do trabalhador ao contaminante químico.

4.1.2.Duração da coleta da amostra

A coleta eficiente do contaminante e a sensibilidade do método analítico, determinam o tempo mínimo de coleta da amostra necessária.

As coletas que realizamos foram contínuas de tempo parcial e tiveram uma duração média de 6 horas com um fluxo de 2 L/min, coletando-se 720 litros de ar, no mínimo três dias numa mesma semana. Na metade das indústrias avaliadas amostrou-se a semana inteira de trabalho, para verificarmos possíveis flutuações de um dia para outro.

A OSHA (Administração de Segurança e Saúde Ocupacional, agência fiscalizadora nos Estados Unidos), recomenda um volume mínimo de 100 litros e um volume máximo de 840 litros, dependendo do contaminante e de sua concentração.

Roach(1966) propõe levar em consideração para determinarmos o tempo de coleta, a meia vida biológica do contaminante, com um tempo que deve ser um décimo da meia vida biológica do contaminante químico.

Em relação ao cromo, que tem uma meia vida biológica estimada de 15-41 horas, esse tempo segundo esse critério seria de no máximo 4 horas. Evidentemente essa proposição vai depender da sensibilidade do método analítico e do nível de concentração do contaminante no ar.

Método de amostragem proposto por Brunn e col.(1986) para quatro horas de duração aumenta a eficiência da monitorização sem reduzir a precisão ou exatidão da amostragem.

A Norma Regulamentadora 15 da portaria ministerial 3214 do Ministério do Trabalho, anexo 11 - item 6, estabelece que:

" A avaliação das concentrações dos agentes químicos através de métodos de amostragem instantânea, de leitura direta ou não, deverá ser feita pelo menos em dez amostragens para cada ponto ao nível respiratório do trabalhador. Entre cada amostragem deverá haver um intervalo de, no mínimo, vinte minutos."

No capítulo 6, ao discutirmos o perfil das indústrias avaliadas, mostraremos que em galvânicas é

praticamente impossível seguir essa determinação devido às particularidades do processo industrial.

4.1.3.Coleta da amostra

O cromo hexavalente coleta-se com filtro de membrana de PVC com porosidade 5 µm. Esses filtros são colocados de um modo geral, em cassetes tríplos de poliestireno presos na lapela da camisa do trabalhador avaliado, local correspondente á sua zona respiratória. Pode-se, em conjunto ou não com a avaliação individual, efetuar-se a coleta da amostra fixa ou estacionária, com a bomba amostradora presa em locais previamente escolhidos de acordo com a estratégia de amostragem.

A avaliação fixa normalmente é utilizada quando o trabalhador tem um local de trabalho fixo. Quando é difícil efetuarmos uma avaliação instantânea para verificarmos picos de concentração a que o trabalhador está exposto ao executar determinada operação, lançamos mão da avaliação fixa que pode retratar melhor o nível de concentração nessa determinada operação, ou também para verificarmos a eficiência de um sistema de exaustão.

4.1.4. Métodos analíticos que são utilizados na determinação de cromo no ar de ambiente de trabalho

A NIOSH(1973), segundo seu " criteria" para exposição ocupacional a ácido crômico usava filtro de membrana de éster de celulose com porosidade 0,8 µm, extraía o cromo com água, complexava o cromo hexavalente com ditiocarbamato pirrolidina de amônio - APDC, extraindo o complexo com metilisobutilcetona(MIK) e a análise era feita por espectrofotometria de absorção atômica(AAS).

Abell e Carlberg, da NIOSH (1974) utilizaram filtro de membrana de PVC com porosidade de 5 µm , extraindo o cromo hexavalente com ácido sulfúrico, complexando-o com solução de S-difenilcarbazida(DPC) e fazendo a leitura do composto colorido em espectrofotômetro a 540 nm.

Atualmente essa instituição faz o tratamento do filtro com solução a 3% de carbonato de sódio- 2% de hidróxido de sódio, para extrair o cromo hexavalente (na forma de cromato) e protegê-lo da redução para cromo III.(NIOSH 1980 -método no P&CAM 319).

Tola e col.,(1977) coletaram fumos de solda em filtros de membrana de éster de celulose 0,8 µm. Trataram os filtros com água a 80°C e na parte solúvel em água, analisaram o cromo hexavalente pelo método DPC e por AAS . Na maior parte das amostras nenhuma diferença significativa pôde ser observada pelos dois métodos. Ferro, molibdênio e níquel em altas concentrações pode interferir na determinação do cromo hexavalente pelo método DPC. A parte insolúvel foi tratada com água régia e analisada por AAS utilizando chama ar-acetileno.

Guillemin e Berode(1978) avaliando galvânicas de cromo duro e decorativo, utilizaram para coleta da névoa de ácido crômico ," impingers" contendo solução de hidróxido de sódio 0,1 N e filtros de membrana de PVC. Esses são 10% mais eficientes que os " impingers". O cromo total e cromo hexavalente no ar foram analisados por GFAAS.

A OSHA(1979) propõe a análise do cromo hexavalente por polarografia. A coleta do cromo é feita em filtros de membrana de PVC , usando-se uma bomba para a coleta com uma vazão de 2 L/min. O cromo é extraído com um tampão carbonato/bicarbonato e analisado por polarografia. O limite de detecção é de 30 µg/L ou 0,30 µg para 10,0 mL de volume da cela polarográfica. Isto corresponde a 0,36 µg de Cr(VI)/m^3 para 840 litros de ar amostrado.

Carelli e col.(1981), mostraram a interferência de íons de ferro III e zinco II no método de Abell e Carlberg (1974) , com uma forte redução da absorbância utilizando-se o extrato ácido que continha esses dois íons, mas o efeito de até 500 µg zinco II em 0,4 µg de Cr(VI) foi desprezível. No ambiente de trabalho de galvanoplastia é muito comum. a existência de névoas desses íons.

Slavin,(1981) fez uma revisão sobre os diferentes métodos utilizados na determinação de cromo no meio ambiente e em materiais biológicos. Dos métodos que não utilizam pré-tratamento da amostra, a técnica analítica com limite de detecção mais baixo foi GFAAS: 1.000 vezes mais sensível que AAS-chama e 20 vezes mais sensível que o ICP-AES.

Lindberg e Vesterberg(1983) utilizaram filtros de fibra de vidro para coleta de cromo hexavalente. Esse foi extraído em pH = 12, e complexado com Zephiramin. Usaram metilisobutilcetona na extração do complexo e subseqüente quantificação por absorção atômica. O método do filtro de fibra de vidro foi comparado com amostragem em frasco "impinger" trabalhando-se em pH=12, utilizando-se o mesmo procedimento analítico. Não houve diferença significativa entre os dois métodos.

Blomquist e col.(1983) compararam vários métodos, extratores e filtros. Modificaram o método de difenilcarbazida utilizando-se como extrator do cromo (VI) uma solução tampão de acetato de sódio.O complexo Cr-DPC foi quantificado por espectrofotometria na região do visível e por espectrofotometria de absorção atômica com chama. A AAS com chama mostrou-se menos sensível requerendo um volume de ar de 500 L comparado com 15 L proposto pelo método DPC para atingir-se o limite de detecção. Compararam os extratores, acetato de sódio com o ácido sulfúrico utilizado no método de Abell e Carberg, e verificaram uma estabilidade melhor para o tampão acetato de sódio. Confrontaram a recuperação do cromo(VI) em filtros de membrana de PVC, fibra de vidro e éster de celulose. A recuperação nos dois primeiros filtros, após 25 horas de adição do cromo VI, foi excelente: na faixa de 93-95%. A do éster de celulose a recuperação no mesmo

tempo foi de apenas 50%, evidenciando a redução do cromo (VI) para cromo (III).

Sjogren e col.(1983) utilizaram a técnica de emissão de raio-X para determinar cromo total em fumos metálicos coletados em filtros de membrana de éster de celulose 0,8 µm.O limite de detecção foi de 0,1 µg/m^3.

Lindberg e col.(1985) avaliando galvânicas de cromo duro e cromo decorativo, coletaram cromo total em filtro de acetato de celulose 0,8 µm, com tratamento com ácido cloridrico/nítrico a 70°C por 16 h e solução analisada por AAS. O limite de detecção foi de 1 µg/filtro. O cromo hexavalente foi recolhido em filtro de fibra de vidro, utilizando-se o método Zephiramin para complexá-lo, e quantificá-lo por AAS. O limite de detecção foi de 0,2 µg/filtro

Zatka(1985) estudou a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) durante digestão alcalina. O estudo refere-se a fumos de solda que pode conter cromo (VI) na forma solúvel e insolúvel, sendo que a extração em meio alcalino evita a redução do cromo(VI) a cromo(III). Com a solução aerada durante a digestão alcalina, utilizou soluções alcalinas de 2% NaOH/3% Na2CO3 e a 10% de NaOH, com tempos e temperaturas diferentes de digestão. As concentrações de Cr(VI) encontradas nas diferentes condições são relativamente baixas para concentrações de Cr(III) na faixa de 500-2000 µg antes da digestão. Adição de hidróxido de magnésio antes da solução alcalina reprime quase que totalmente uma possível oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

Lo e Arai(1988) mostraram a interferência do ferro na análise de cromo. Usaram filtro de membrana de éster de celulose 0,8 µm na coleta do ar em operações de soldagem. A dissolução dos filtros foi feita com água régia num aquecimento a 100°C por 3 horas. As soluções foram analisadas por ICP-AES e AAS -chama. Os resultados mostraram uma interferência enorme do ferro na análise do cromo quando é usada AAS-chama e desprezível quando utilizado o ICP-AES. Na técnica AAS-chama a interferência do ferro na intensidade do sinal pode ser amenizada utilizando-se chama óxido nitroso-acetileno, mas a sensibilidade do cromo é reduzida. Para eliminar o efeito de supressão do sinal, pode-se utilizar cloreto de amônio seguido de extração com fluoreto, mas isso envolve novos reagentes, mais tempo e possíveis contaminações. Na técnica de ICP há uma interferência do ferro com uma pequena elevação do "background", mas o pico de emissão do cromo não é afetado para baixos níveis de ferro. O limite de detecção determinados foram 0,005 mg/L e 0,01 mg/L respectivamente para o ICP -AES e AAS-chama.

4.2. Avaliação biológica - Considerações gerais

A monitorização biológica é difícil na determinação da concentração do cromo urinário devido aos diferentes estados físico-químicos do cromo nos vários tipos de indústrias, pelas diferenças individuais na velocidade de absorção e na capacidade de excreção. Mutti e col.(1979) em estudos que realizaram com três grupos de soldadores, que ficaram três semanas não expostos a fumos metálicos, mostraram diferenças significativas na velocidade de redução da excreção urinária do cromo.

Tola e col.(1977), Sjogren e col.(1983), Lindberg e Vesterberg(1983), Franchini,R e col.(1984) propuseram a concentração de cromo urinário CrU, como indicador biológico de exposição para trabalhadores expostos ao cromo.

A diferença entre os valores de concentração de cromo urinário(corrigido por creatinina) do final e início da jornada de trabalho (Δ Cr-U) tem sido proposto como índice de exposição diária de cromadores(Franchini, R. e col.-1984.

Em avaliações realizadas com soldadores encontrou-se uma correlação entre a exposição de cromo no ar com o cromo urinário(Tola e col.1977;Mutti,A. e col.-1979;Sjogren e col.1983).

A maioria dos trabalhos fazem a correção da concentração de cromo urinário pela creatinina(Tola e col.1977;Lindberg 1983, Sjogren e col.1983), que é um metabólito excretado em quantidade constante pelos rins ou pela densidade da urina(1,016 a 1,024 g/mL)(Lindberg e Vesterberg 1983).

A correção da concentração do analito feita pela densidade da urina é dada pela fórmula(Keip e Crable 1988):

$$Cc = C \times \frac{1.024 - 1.000}{dmedida - 1.000}$$

onde: Cc = concentração corrigida

C = concentração do analito sem correção
d = densidade ou massa específica da urina analisada

Essa correção é necessária porque o trabalhador tomando muita água excretará uma urina muito diluída obtendo-se uma concentração de cromo urinário menor do que a real. No caso inverso, o trabalhador excretará uma urina com uma concentração de cromo urinário maior do que a real.

Há poucos dados de determinação de cromo em sangue, talvez não só devido às dificuldades analíticas, bem como ao incômodo da coleta.

Angerer e col.(1987) avaliando 103 soldadores encontraram uma correlação entre os níveis de cromo nos eritrócitos, plasma e urina. Constataram uma forte

correlação entre os níveis de cromo no plasma e na urina. A concentração do Cr-U é quatro vezes maior que a do plasma. Essa observação oferece a possibilidade de substituição de um parâmetro pelo outro, mas a determinação de cromo no plasma possui a vantagem de evitarem a contaminação que é possível na coleta da urina.

4.2.1. Limite de Tolerância(L.T.) e Limite de Tolerância Biológico (L.T.B.) - Valores de Referência

No Brasil, a Norma Regulamentadora no7 - anexo II, da portaria 3214 de 8/6/78 do Ministério do Trabalho estabelece para o cromo urinário, como valor normal uma concentração de até 8,5 µg/L e como limite de tolerância biológico 40,0 µg/L. Não fica claro, se esses valores devem ser corrigidos pela densidade ou massa específica da urina.

A NIOSH em seu Manual de Métodos Analíticos diz que a tendência é fazer a correção por creatinina.

No mesmo manual a NIOSH diz que:" o maior problema de uma urina coletada é a diluição da urina, influenciada pela ingestão de líquidos e pelo esforço físico dispendido pelo trabalhador na sua função. Um trabalhador que toma grande volume de líquido pode excretar de 500,0 a 800,0 mL em uma única micção, enquanto que um trabalhador fazendo um trabalho pesado em um local de trabalho quente, pode excretar menos que 100,0 mL de urina, no mesmo intervalo de tempo.

No Brasil, a Norma Regulamentadora no15 - anexo 11 - quadro 1, estabelece como limite de tolerância para ácido crômico(névoa) 40,0 µg de Cr/m^3 de ar para uma exposição de até 48 h/semana de trabalho.

Não há referência quanto ao cromo em fumos metálicos e em poeira.

Na maioria dos países, o limite de tolerância para o cromo hexavalente no ar é de 50,0 µg de Cr/m^3 de ar para uma exposição de 8 h/dia ou 40 h/semana de trabalho.

Para esse valor, os limites de tolerância biológica são(Franchini,R. e col.1984):

	exposição recente	exposição prolongada
CrU final	7,0 µg/g creatin.	18-30 µg/g creatin.

A concentração de cromo urinário para trabalhadores não expostos está entre 0,2 µg/L até 6,7 µg/L, sendo que estes valores dependem do tipo de alimentação e principalmente da técnica analítica utilizada na determinação(Franchini,R. e col. -1984).

4.2.2. Coleta, armazenagem e tratamento do material

A amostragem biológica do cromo na urina, deve levar em conta a meia vida biológica do cromo na urina que é de 15 a 41 horas(Franchini,R. e col.-1984). Portanto deve-se coletar a urina de trabalhadores que estão expostos ao cromo após 4 ou 5 dias consecutivos de trabalho.

Coleta-se de 50,0 a 100,0 mL de urina no início e no final do período de trabalho e durante toda a semana trabalhada.

A coleta deve ser feita em frasco de polietileno (tipo spray) previamente condicionado. Esse tipo de frasco evita a contaminação da urina pela mão do trabalhador. Adiciona-se como preservativo à urina, 5,0 mL de ácido nítrico concentrado bidestilado para um volume mínimo de urina de 100,0 mL.

A urina colhida no local de trabalho deve ser armazenada em geladeira. Se isso não for possível utiliza-se caixas de isopor com gelo reciclável para transportá-la até o laboratório onde serão realizadas as análises.

A urina pode ser conservada em geladeira ou em freezer. Kiilunen e col.(1987) em estudos realizados sobre a estabilidade do cromo urinário tanto para urina com ou sem adição de preservativo, como para urina guardada em geladeira ou freezer, constataram uma estabilidade de até 10 meses.

O uso de ácido nítrico como preservativo é importante porque auxilia a dissolução dos sais minerais que se cristalizam durante o armazenamento da urina, e também das proteínas de baixo peso molecular que são eliminadas pela urina.

Da amostra coletada, retira-se 10,0 mL para a determinação da concentração de creatinina(reação de Jaffé) e da densidade pelo refratômetro.

É importante que a concentração de creatinina seja feita no menor prazo possível porque a creatinina vai se degradando com o passar do tempo, dando assim uma concentração menor que no momento da coleta.

Após a amostra ser retirada da geladeira, deve-se deixá-la atingir a temperatura ambiente e transferí-la para um tubo de ensaio com tampa esmerilhada ou de borracha, aquecê-lo ao redor de 50°C para ajudar na dissolução dos cristais e das proteínas sedimentadas. Se o meio apresentar-se ácido, o processo de dissolução acelera-se.

Os tubos sofrem, em seguida, uma centrifugação por 5 minutos a 1.500 rotações por minuto.

A próxima etapa é a determinação da concentração do cromo urinário.

Ao trabalharmos com urina é importante usarmos luvas cirúrgicas, para evitarmos o contato das mãos com o material coletado.

4.2.3. Alguns dados sobre a urina e creatinina(Malnic e Marcondes - 1986)

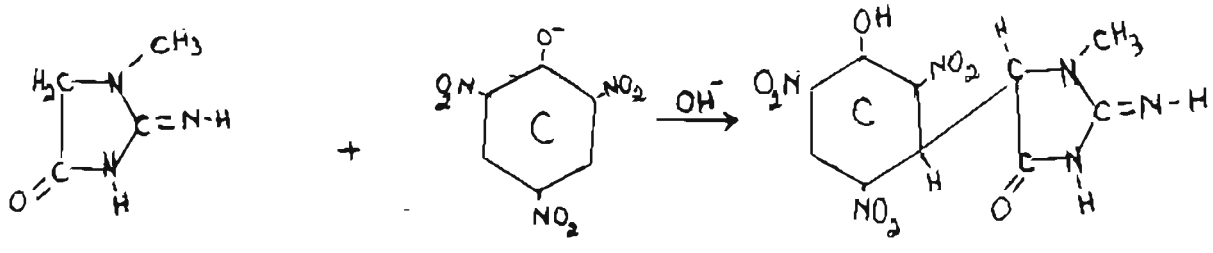
Desde o século XVII, vem a idéia que o rim atua como filtro. Os rins recebem um fluxo sanguíneo de 1.250 mL/min e os glomérulos existentes nos rins funcionam como um ultrafiltro. Vinte por cento do filtrado glomerular, correspondente a 170 litros em 24 horas, são constituídos do plasma sanguíneo, mas nesse período, o volume de urina produzido pelo ser humano é de 1,0 a 1,5 litros, significando com isto, que 99% do 170 litros é reabsorvido pelo rim.

A urina é uma mistura complexa onde temos uréia, creatinina, sais minerais, ácido úrico e pequena porcentagem de proteínas de baixo peso molecular.

A creatinina é produzida no fígado, tem um ritmo de produção e excreção constantes. Uma vez filtrada, não é reabsorvida pelo rim, portanto mede a capacidade de filtração. O metabolismo da creatinina depende da massa muscular, sendo que pessoas idosas têm uma diminuição da produção de creatinina. Essa produção depende do sexo, mas normalmente é de 20,0 a 22,0 mg/Kg/dia que corresponde 1,5 g de creatinina/L de urina. Pacientes com doenças hepáticas e com diminuição da atividade muscular, têm uma diminuição na produção de creatinina.

4.2.3.1. Determinação da concentração da creatinina

A creatinina é determinada pela quantificação do complexo de Janovsky, desenvolvido na reação com picrato em meio alcalino(reação de Jaffé).



creatinina picrato complexo de Janovsky

Após o tempo de formação do composto cromóforo faz-se a medida por espectrofotometria visível num comprimento de onda de 530 nm.

Antibióticos reagem com o picrato alcalino, interferindo portanto na reação de Jaffé.

O resultado da concentração de creatinina na amostra desconhecida é obtido comparando a absorbância desta com uma curva de calibração de creatinina com soluções padrões de creatina de 0,5 a 5,0 g de creatina/L de urina.

A curva de calibração está na figura 3.

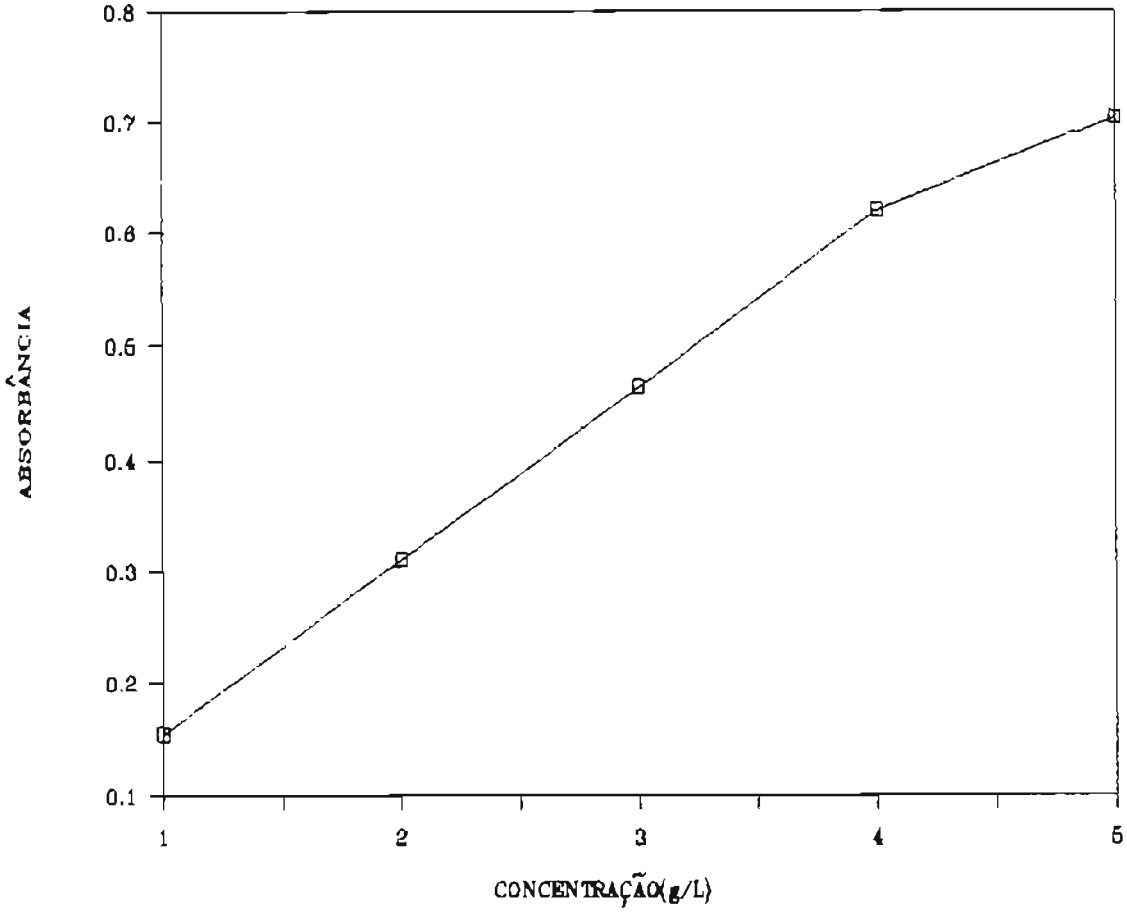


FIG. 3 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA CREATININA

A concentração de creatinina na urina coletada, vai diminuindo com o decorrer do tempo, como mostram os resultados de 33 amostras dos cromadores de uma das indústrias que avaliamos - indústria 7 (tabela 3)

TABELA 3 - DIMINUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CREATININA COM O DECORRER DO TEMPO

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO DE CREATININA (g creat./L urina) Análise realizada em 22/6/89	CONCENTRAÇÃO DE CREATININA (g creatinina/L de urina) Análise realizada em 13/7/89
01	1,42	0,99
02	0,82	0,50
03	1,94	1,40
04	1,81	1,40
05	1,42	1,10
06	1,64	1,20
07	2,42	1,84
08	0,50	0,22
09	0,95	0,57
10	1,57	1,15
11	1,65	1,26
12	1,50	1,07
13	1,48	1,11
14	1,64	1,23
15	1,21	0,87
16	0,65	0,40
17	0,66	0,40
18	1,36	0,97
19	0,73	0,50
20	1,23	0,84
21	1,64	1,21
22	0,49	0,25
23	3,00	2,54
24	1,57	1,13
25	1,77	1,40
26	0,96	0,64
27	1,26	0,94
28	1,14	0,80
29	1,67	1,30
30	0,72	0,42
31	1,19	0,93
32	0,95	0,70
33	1,80	1,50

4.2.4. Métodos analíticos utilizados na determinação do cromo em materiais biológicos

Davidson e Secrest(1972) determinaram por absorção atômica com forno de grafite GFAAS, cromo em sangue, soro e urina. Estudaram a interferência de íons em excesso (no máximo 12.000 ppm) como sódio, cálcio, cobre, zinco, ferro, magnésio, manganês, potássio, cloreto, iodeto, carbonato, fosfato diácido e sulfato. A curva de calibração do cromo em presença desses íons foi idêntica à solução padrão de cromo. Esse estudo foi realizado porque encontra-se concentrações desses íons da ordem citada nos fluídos biológicos estudados. A recuperação do cromo, tanto na análise de plasma como de urina, foram excelentes, usando-se método de adição do padrão.

Ross e Gonzalez(1973) utilizaram GFAAS na determinação de cromo na urina sem digestão com ácido nítrico, mas a urina submetida a essa digestão a 80°C por 1 h e 24 h não apresentou mudança significativa na concentração de cromo. O limite de detecção foi de 2,5 µg/L para 20 µL de amostra de urina.

Tola e col.(1977) usaram Cr-U como indicador de exposição de soldadores ao cromo por GFAAS, utilizando urina diluída 1:10 e eliminando o efeito de matriz na absorção de cromo. Dessa forma a calibração em solução aquosa pôde ser utilizada. O limite de detecção foi de 2,0 µg/L.

Gylseth e col.(1977) mineralizaram a urina com ácido nítrico e a análise foi feita por espectrofotometria de absorção atômica usando-se chama de ar/acetileno. O limite de detecção foi de 2,0 µg/L.

Routh (1979) usando GFAAS efetuou vários estudos: comparação do pico área com pico altura, constatando que a absorbância permanece constante na etapa rampa da atomização, enquanto que a absorbância aumenta linearmente usando o pico altura; curva de calibração do cromo em ácido nítrico 1 N ; curva de calibração em urina diluída 1:1 com concentração final 1 N de ácido nítrico e curva de calibração em ácido clorídrico 1 N. Observou o efeito da interferência da matriz durante as calibrações e usou o método de adição de padrão para minimizar esse efeito.

Mutti e col.(1979) avaliaram um grupo de vinte soldadores , determinando a concentração de Cr-U por GFAAS, e encontraram uma boa correlação linear entre as concentrações do cromo urinário final com o cromo no ar do ambiente de trabalho e do delta cromo urinário com o cromo no ar.

Minoia e col.(1981) desenvolveram método de Cr-U, com adição de cromo hexavalente em urina " in vitro", com imediata complexação com APDC em pH = 4,5 , extração com MIK e determinação da concentração de cromo no complexo por GFAAS.

Veillon e col.(1982) utilizando GFAAS, determinaram, pelo método de adição de padrão, a concentração de Cr-U em um pool de urina de 24 h com adição

de diferentes concentrações de cromo em níveis que não ultrapassavam 4,0 µg/L. Esse método foi utilizado porque amostras de urina têm diferentes composições acarretando diferenças nas curvas de calibração em relação aos padrões aquosos, apesar da inclinação da curva de calibração diminuir com o tempo de uso do tubo de grafite.

Veillon e col.(1982) valeram-se da GFAAS para determinação direta de Cr-U comparando com outros dois métodos. Um fluxo de 50,0 mL/min de argônio é utilizado na etapa de atomização em lugar do comumente "gas stop" nesta etapa. Acima de 1300°C na etapa de pirólise há perda de cromo.

Minoia e col.(1982) utilizaram GFAAS para determinar a concentração de Cr-U. Estudaram: a) uso de dois tipos de resinas trocadoras de íons - Amberlite LA-1 e 2, para extração do cromo hexavalente adicionado á urina de sujeitos não expostos ao cromo; b) uso de soluções aquosas de Cr(III) e Cr (VI) tratadas com a resina Amberlite-LA-1 e extração com MIK e constando ausência de Cr(III) na fase orgânica; c) Cr(VI) tratado com as duas resinas e extraído com três tipos diferentes de solventes: benzeno, tetracloreto de carbono e metilisobutilcetona, sendo que a melhor recuperação foi com o par resina Amberlite LA-1/MIK; d)o efeito da redução do Cr(VI) para Cr(III) em relação ao tempo, quando Cr(VI) é adicionado em urina de sujeito não exposto ao cromo.

Harnly e col.(1983) compararamm GFAAS com a Espectrometria de Emissão Atômica para determinação de Cr-U. Para urina contendo concentração de cromo menos que 0,50 ng/mL, o limite de detecção do GFAAS é menor, mas os resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas não são diferentes estatisticamente.

Sjogren e col.(1983) empregaram a GFAAS para determinar a concentração de Cr-U de 53 soldadores com uma estimativa de exposição a fumos metálicos concluindo que uma simples medida de Cr-U não poderia ser usada como estimativa exata, mas aproximada da exposição ambiental. Outros compostos de cromo, provavelmente, podem dar outras relações entre Cr-U e Cr-ar devido a diferentes características físicas e químicas das partículas de cromo e de seus diferentes comportamentos biológicos. Com as concentrações de Cr-U corrigidas pela densidade, a correlação desses valores com as concentrações de Cr-ar foi de r= 0,68.

Lindberg e Vesterberg (1983) estudaram a exposição a ácido crômico em galvanoplastias pela medida do Cr-U. Utilizaram a técnica GFAAS para a determinação da concentração de Cr-U de um grupo de oito cromadores durante 7 dias e o ar do ambiente de trabalho foi coletado durante 5 dias. Para um grupo de 90 cromadores a exposição foi medida somente um dia e a urina coletada no início e final do período de trabalho. Concentrações de Cr-U menor ou igual a 100 nmol/L (5,6 µg/L) indicaram uma exposição (média ponderada pelo tempo) igual ou abaixo a 2,0 µg/m^3. O limite

de detecção do GFAAS foi de 5 nmol/L. A correlação entre Cr-U corrigido por densidade e Cr-ar foi de r= 0,61 para o grupo de 90 cromadores com a urina coletada numa quinta feira à tarde com um valor médio de um dia de exposição durante a semana de trabalho.

NIOSH(1984) propôs a técnica ICP para analisar metais em urina, com extração do metal por resina poliditiocarbamato em pH = 2,0 e agitação da amostra por 12 horas. A recuperação do cromo foi de 100%. O limite de detecção estimado é de 0,1 µg por amostra.

Kiilunen e col.(1987) utilizaram método de diluição da urina para diminuir o efeito da matriz em GFAAS. O limite de detecção foi de 0,0052 µg/L. Urinas com concentrações maiores que 1,0 ug/L foram diluídas 1:5 e para aquelas com concentrações inferiores a esse valor não efetuaram a diluição e o método da adição do padrão foi utilizado. Urinas analisadas pelos dois métodos deram idênticos resultados.

Lo e Arai(1989) usaram a técnica ICP para a determinação simultânea de 11 metais em urina artificial. Foram estudados a estabilidade da soluções por 13 semanas , o efeito de background e o limite de detecção. O estudo indicou que a estabilidade foi muito boa no período avaliado e que a emissão dos picos dos metais foi bastante definida, sendo que a exatidão do método sofreu interferência pela mudança da linha de base de um metal para outro.

Quan e col.(1990) determinaram Cr-U por GFAAS. Inicialmente fizeram a digestão da urina com ácido clorídrico, completando-a com ácido sulfúrico. Em pH = 2,8 foi acrescentado N -235-benzeno(produto sintetizado no Instituto Xangai de Química Orgânica), extraíram a fase orgânica e adicionaram-na diretamente no GFAAS. Esse tratamento superou o problema da correção de background, possibilitando também um limite de detecção 0,2 pg de Cr para um volume de 20 µL de amostra adicionada.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Considerações gerais sobre o método utilizado: Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS)

A Absorção Atômica com Forno de Grafite é provavelmente, o mais sensível método micro-analítico capaz de determinar elementos na faixa de picogramas (10^{-12} g).

Atingindo limites de detecção dessa ordem, a GFAAS é largamente utilizada na determinação de mais de sessenta elementos em materiais: biológicos (sangue, urina, soro, cabelos, tecidos); ambientais (água, ar, solo) e numa gama enorme de outros tipos , tanto sólidos como líquidos(Ross e col.1973; Slavin 1981; Veillon e col.1982; Lindberg e col.1983; Angerer e col.1987; Kiilunen e col.1987).

Em muito casos evita-se o prévio tratamento da amostra, eliminando-se os problemas de contaminação proveniente dessa fase.

Com a GFAAS trabalha-se com um volume de amostra, normalmente, de dez a cem microlitros, mais comumente vinte microlitros, injetado num orifício existente no centro de um tubo de grafite ou depositado numa plataforma acondicionada nesse mesmo tubo, plataforma esta inventada por L'Vov (1977).

O tubo de grafite, que é construído de grafite de alta densidade , podendo ser recoberto com uma capa de grafite pirolítico, está contido em dois anéis de grafite.

A alíquota da amostra, quando colocada no tubo de grafite, passa por vários estágios de aquecimento basicamente: secagem, pirólise ou carbonização e atomização.

Para cada uma dessas etapas, aplica-se uma voltagem adequada nos anéis cilíndricos. Controlando-se a corrente elétrica que flui pelos anéis, e conseqüentemente pelas paredes do tubo e ou da plataforma L'Vov, pode-se obter a temperatura desejada para cada uma das etapas, até um máximo de 3.000°C.

As temperaturas utilizadas nessas fases dependerão da matriz e do elemento que se analisa.

A temperatura externa do forno é mantida a nível seguro por circulação de água ao redor do sistema de grafite.

Internamente, devido às altas temperaturas alcançadas, se evita a oxidação do tubo de grafite pelo ar e sua conseqüente destruição , fluindo gás inerte, normalmente argônio, controlando ainda o efeito da matriz.

O gás interno é introduzido pelas extremidades abertas do tubo de grafite e escapa pelo seu orifício central. O fluxo desse gás é interrompido depois de cada medida para que se possa introduzir a próxima amostra.

Na etapa de atomização esse fluxo é interrompido(gas stop), e pode-se utilizar um pequeno fluxo de gás normalmente 50,0 mL/minuto. A interrupção deste fluxo

na atomização é fator importante na sensibilidade do GFAAS e também reduz os problemas de absorção de fundo.

Um fluxo de gás externo, normalmente argônio, elimina eficientemente os materiais da matriz volatilizados durante a etapa de pirólise ou de carbonização da amostra.

Nas figuras 4, 5 e 6 (extraídas da P.Elmer-1984) temos respectivamente: diagrama de corte do forno de grafite, tubo de grafite com os cilindros e plataforma L'Vov.

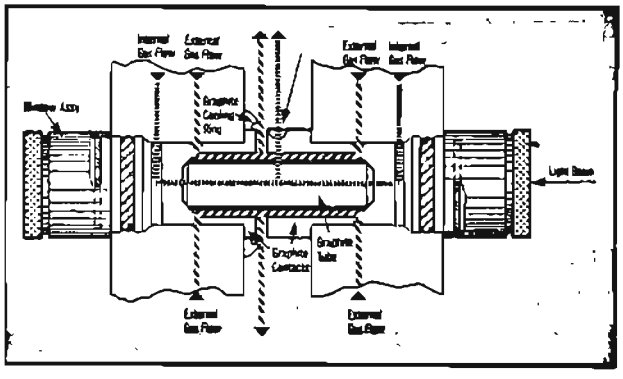


Fig.4 - Diagrama de corte do forno de grafite

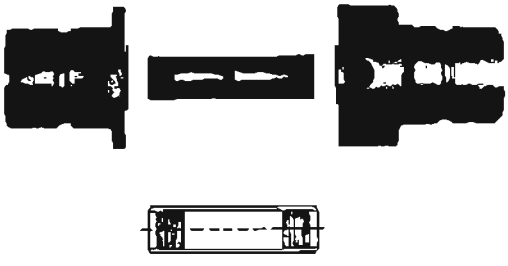


Fig. 5 - Tubo de grafite com os cilindros

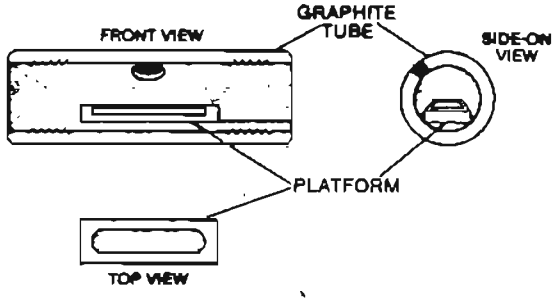


Fig.6 - Plataforma L'Vov

A amostra no forno de grafite é aquecida em uma seqüência programada de temperatura e tempo. Em cada temperatura programada há um desdobramento do tempo em: tempo rampa - a temperatura passa para um outro valor rapidamente e tempo de espera - a temperatura permanece um tempo mais longo antes de atingir uma outra fase de aquecimento da amostra.

A primeira etapa de aquecimento é a de secagem da amostra. Ela é desdobrada normalmente em duas, sendo que na primeira utilizamos uma temperatura menor que o ponto de ebulição da matriz, e na segunda utilizamos uma temperatura maior que o ponto de ebulição da matriz. Normalmente controla-se esta fase, observando-se o aquecimento com um espelhinho de dentista colocado na janela de quartzo por onde penetra a luz monocromática proveniente da lâmpada de catôdo oco, para que possamos verificar se não está ocorrendo espalhamento da amostra para fora do tubo.

O segundo estágio de aquecimento é o de pirólise ou pré-atomização. Neste momento, todo material orgânico ou qualquer matriz é carbonizado. Esta etapa é de fundamental importância em nossa análise porque elimina-se, em grande parte, as interferências químicas e problemas de absorção de fundo dos constituintes da matriz. Deve-se tomar cuidado, para que a temperatura não cause a volatilização do analito, antes da sua determinação na etapa de atomização.

A fase seguinte é da atomização com uma temperatura alta o suficiente para atomizar o analito e produzir a absorção atômica.

O sinal da absorção resultante é de natureza transitória, com a quantidade de luz absorvida dependendo somente da quantidade total do analito existente na alíquota e não da concentração. Determina-se a área do pico do sinal

obtido que é menos sujeito a interferências que a altura do pico. É importante que coincida exatamente o tempo do ciclo de leitura do instrumento com o tempo em que se está produzindo os picos.

Pode-se ainda acrescentar mais duas etapas após a atomização:

Limpeza - com uma temperatura ligeiramente maior que a da atomização. Aqui garantimos a limpeza quanto a qualquer resíduo de analito que tenha se condensado em alguma parte do tubo.

Resfriamento - necessário antes de começar novamente o ciclo, evitando-se que a próxima amostra se espalhe fora do tubo ao encontrar sua superfície quente.

Na figura 7(Beaty,R.D. -1979- P.Elmer temos um programa genérico utilizado no forno de grafite.

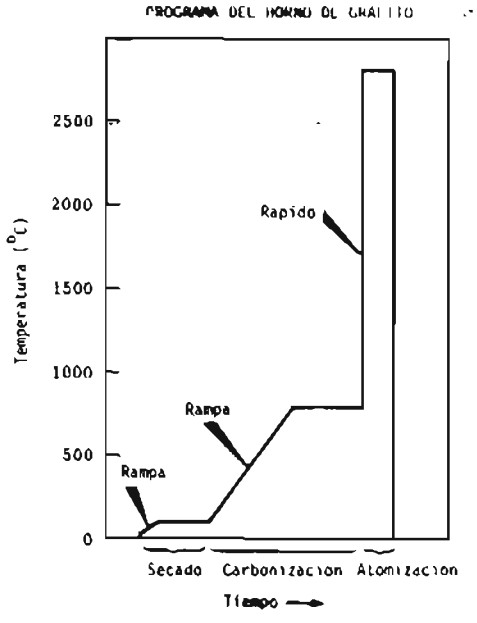


Fig. 7 - Programa genérico utilizado no forno de grafite

Adiciona-se, normalmente, junto com a amostra 10 uL de uma solução denominada modificador de matriz cuja função é estabilizar o analito, provocando uma evaporação mais rápida da matriz e retardando a atomização do analito.

Recomenda-se a utilização das condições STPF do forno de grafite(Stabilized Temperature Platform Furnace), que inclui : atomização da amostra com plataforma L'Vov; velocidade de aquecimento maior que 1000°C por segundo e fluxo de gás igual a zero na etapa de atomização; uso de modificador de matriz para estabilizar o analito; uso de valores integrados das absorbâncias para a quantificação; uso do aparelho de Absorção Atômica com a eletrônica em

ordem para evitar distorção do sinal e correção do background com efeito Zeeman.(P.Elmer 1984).

A tabela 4(P.Elmer 1983) mostra os limites de detecção de vários métodos analíticos.

Tabela 4 - Limites de detecção de várias métodos analíticos

Typical Detection Limits, mg/L (for Atomic Absorption/Emission Spectrophotometers, HGA Graphite Furnaces, ICP Spectrometers and Hydride Systems)

Element	Flame Atomic Absorption	Flame Atomic Emission (5)	Graphite Furnace Atomic Absorption (4)	Mercury/ Hydride	Inductively Coupled Plasma
Aluminum	0.03 (1, 2)	0.005	0.00001		0.02
Antimony	0.03 (3)		0.0002	0.0001	0.04
Arsenic	0.1 (3)		0.0002	0.00002	0.02
Barium	0.008 (1, 2, 7)	0.001	0.00004		0.0002
Beryllium					0.0005
Bismuth	0.02 (3)		0.0001	0.00002	0.05
Boron	0.7 (1, 2)		0.02		0.004
Cadmium	0.0005 (3)		0.000003		0.002
Calcium	0.001 (3)		0.00005		<0.0005
Cerium					0.05
Chromium	0.002 (3)		0.00001		0.005
Cobalt	0.006 (3)		0.00002		0.006
Copper	0.001 (3)		0.00002		0.002
Gallium					0.05
Germanium					0.05
Gold	0.006 (3)		0.0001		0.01
Iodine					0.1
Indium					0.05
Iridium					0.05
Iron	0.003 (3)		0.00002		0.003
Lanthanum					0.01
Lead	0.01 (3)		0.00005		0.05
Lithium	0.0005 (3)	0.00003	0.0003		0.002
Magnesium	0.00001 (3)		0.000004		<0.0005
Manganese	0.001 (3)		0.00001		0.0005
Mercury	0.2 (3)		0.02	0.000008 (8)	0.05
Molybdenum	0.03 (1, 2)		0.00002		0.005
Nickel	0.004 (3)		0.0001		0.01
Niobium	1.0 (1, 2, 7)				0.02
Palladium					0.05
Phosphorus	50 (1, 2)		0.04		0.05
Platinum	0.04 (3)		0.0002		0.05
Potassium	0.002 (3)	0.0005	0.00002		0.2
Scandium					0.001
Selenium	0.07 (3)		0.0005	0.00002	0.05
Silicon	0.06 (1, 2)		0.0001		0.009
Silver	0.0009 (3)		0.000005		0.005
Sodium	0.0002 (3)	0.0005	<0.0005		0.05
Strontium					0.0005
Sulfur					0.05 (6)
Tantalum	1.0 (1, 2)				0.02
Tellurium	0.02 (3)		0.0001	0.00002	0.05
Thallium	0.009 (3)		0.0001		0.05
Tin	0.1 (1, 2)		0.0002		0.03
Titanium	0.05 (1, 2)				0.001
Tungsten	1.0 (1, 2)				0.02
Uranium	11.0 (1, 2)				0.05
Vanadium	0.04 (1, 2)	0.01	0.0002		0.005
Yttrium					0.002
Zinc	0.0008 (3)		0.000001		0.001
Zirconium	0.4 (1, 2)				0.004

NOTES

(1) Nitrous oxide-acetylene flame used
(2) Flow spoiler used in spray chamber
(3) Impact bead used in spray chamber
(4) Detection limits are measured using 100 µL of solution
(5) Detection limits taken from E.E. Pickett and S.R. Koirtyohann, Anal. Chem. 41, 28A (1969).
(6) Purge required
(7) 1000 mg/L of K added to control ionization
(8) Amalgamation accessory or MHS-20 used

5.2 Considerações gerais da análise

A GFAAS foi o método utilizado para determinarmos a concentração de cromo: no ar do ambiente de trabalho e em urina de cromadores. Dentre as várias técnicas existentes, a GFAAS tem níveis de detecção compatíveis com a concentração de cromo na urina e no ar.

O ar foi coletado em filtros de membrana de cloreto de polivinila com porosidade 5 µm e de membrana de éster de celulose de porosidade 0,8 µm.

No filtro de membrana de PVC se fez a extração do cromo hexavalente com solução tampão 0,1 molar de ácido acético/acetato de sódio, complexando-o com APDC, extraindo o complexo com metilisobutilcetona. Blomquist e col.(1983) utilizaram para o método DPC o extrator ácido acético/acetato. Fizemos um estudo comparativo desse extrator com um outro utilizado pela NIOSH(1980) que é o tampão hidróxido de sódio/carbonato de sódio.

O APDC tem sido usado na complexação do Cr(VI)(Slavin 1981).

Foi realizada a digestão do filtro de éster de celulose, com ácido nítrico , determinando-se a concentração de cromo total na solução ácida.(NIOSH 1979).

Utilizamos os dois tipos de filtros para comparar as concentrações de cromo total com as do cromo hexavalente. Como no processo de cromação há aproximadamente três por cento de íons de cromo III, e praticamente o restante é de íons de cromo hexavalente, não poderia haver grande diferença nas concentrações obtidas nos dois filtros colocados num mesmo ponto amostrado, desde que as condições de coleta fossem iguais e isso justificou nosso procedimento.

Se a concentração de cromo III fosse dessa ordem, poder-se-ia fazer a coleta somente com filtro de membrana de éster de celulose ou com filtro de membrana de PVC mas eliminando-se a etapa de complexação com APDC e extração do mesmo com MIK. A análise do Cr-APDC/MIK no GFAAS é difícil por causa da temperatura perto do amostrador automático que pode provocar a evaporação da matriz e conseqüente aumento da concentração do analito.

A urina foi coletada em frascos de polietileno de 200,0 mL , usando-se como preservativo 2,5 mL de ácido nítrico concentrado bidestilado para cada 100,0 mL de urina coletada.

Utilizamos como modificador de matriz, nitrato de magnésio hexahidratado (P.Elmer - manual do GFAAS)

5.3. Material e Vidraria

.Vidrarias : balões volumétricos de 10, 50, 100 mL
.Pipetas Automáticas: de 20,50,100 e 200 µL e de 1 a 5 mL.
.Bequers de 50,0 e 100,0 mL
.Frascos de Phillips
.Vidros de relógio
.Tubos de grafite pirolítico
.Amostradores para forno de grafite
.Filtros de membrana de PVC 5 µm - GELMAN e MSA
.Filtros de membrana de éster de celulose 0,8 µm- Millipore
.Frascos de polietileno para coleta de urina
.Tubos de ensaio com tampa esmerilhada
.Chapa de aquecimento
.Centrifugador
.Banho termostatizado

5.4. Equipamentos

.Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer 5.000 acoplado com forno de grafite HGA 500
.Amostrador automático AS.40
.Espectrofotômetro visível e U.V. da Variant
.Termoanemômetro de alta sensibilidade - marca Anemotherm
.Sistema de purificação de água MILIQ da Millipore -água deionizada.

5.5. Reagentes

.Ácido nítrico a 65% p.a.- Merck - bidestilado
.Ácido acético a 99% p.a - Merck
.Acetato de sódio p.a. - Merck
.Hidróxido de sódio p.a.- Merck
.Carbonato de sódio p.a. - Merck
.Metilisobutilcetona - Merck
.Padrão cloreto de cromo III em ácido clorídrico 4,2%- Merck
.Solução estoque de 10,0 mg/L de cloreto de cromo III em ácido nítrico a 1% - guardada em frasco de polietileno.
.Padrão de cromato de potássio 1.000 mg/ L -Titrisol - Merck Solução estoque de 10,0 mg/L de cromato de potássio em ácido nítrico a 1% - guardada em frasco de polietileno
.Nitrato de magnésio hexahidratado suprapuro
.Argônio ultra-puro - usado no forno de grafite
. Água deionizada

5.6. Limpeza do material

Tanto o frasco de coleta de urina que deve ser de polietileno(frasco tipo spray- 200,0 mL), como a vidraria utilizada durante a análise devem ser submetidos as seguintes etapas(NIOSH-1984 ; Kiilunen e col.1987):

a) imergir durante 24 horas numa solução de detergente neutro a 2 a 5% contida num recipiente branco de plástico

b) Lavar com água deionizada

c) Acondicionar em recipiente plástico branco, o material em solução a 10% de ácido nítrico durante 24 horas.

d) Enxaguar em seguida, com água deionizada

d) Lavar com água deionizada

e) Deixar o material secar, em local apropriado, forrado e coberto com papel de filtro

5.7. Desenvolvimento Analítico

A primeira etapa do desenvolvimento analítico utilizando-se GFAAS é escolher a matriz de trabalho. Prepara-se uma solução de concentração de 10,0 a 20,0 µg/L do analito em estudo para desenvolver o programa para o forno de grafite. Determinado esse programa constrói-se uma curva de calibração com soluções de concentração na faixa de 0,0 a 80,o ou 100,o µg/L do analito.

Estabelecida a faixa de linearidade, prepara-se uma solução de concentração igual ao ponto correspondente ao máximo da linearidade. Essa solução será nosso primeiro padrão(S1) e para a maioria dos elementos, nos dará de 0,25 a 0,30 unidades de absorbância.

Se a concentração do analito na amostra exceder essa faixa de linearidade, podemos preparar um segundo padrão de concentração três vezes maior que o primeiro e a concentração do terceiro padrão duas vezes maior que o segundo (P.Elmer 1985). Entretanto, segundo o fabricante, usando-se dois padrões de calibração, a curva é corrigida entre 10 a 15%.

É importante ressaltar que, durante, o andamento da análise, deve-se colocar no amostrador automático em várias posições, normalmente, o padrão S1 ou uma solução de concentração um pouco menor que a desse padrão para verificarmos a reprodutibilidade e a taxa de recuperação.

Em seguida determinamos o limite de detecção para o método em estudo. Grobenski,Z. e col.(1986) estabeleceram o limite de detecção (LOD) para GFAAS em amostras reais: como uma sequência branco-amostra-branco-amostra(mínimo de dez medidas) onde a amostra deve ter uma concentração de três a dez vezes o limite de detecção estimado.O LOD é dado pela fórmula:

$$L.D. = \frac{k \cdot s \cdot c.}{\bar{M}}$$

onde: k = fator que depende do C.V.; s = desvio padrão ; c= concentração do analito ; M = média das absorbâncias

Usa-se k = 2, para um coeficiente de variação(C.V.) ou desvio padrão relativo de 50%. Para este nível, 95% das medidas serão maiores que zero. Para k = 3, o C.V. = 33% e o nível de confiança de 99,7%. Para GFAAS, faz-se normalmente triplicatas e raramente aceita-se um desvio padrão relativo(C.V.) maior que 25%. Nos nossos estudos utilizamos o método de Grobenski.

A segunda etapa do nosso método, após definição do programa a ser utilizado e definida a curva de calibração, é o tratamento da amostra.

Para cromo no ar, os estudos de recuperação foram realizados com o mínimo de seis filtros, utilizando-se um filtro branco para cada dez amostrados ou em estudo.

5.7.1. Parâmetros experimentais utilizados

.lâmpada de catodo oco de cromo:comprimento de onda=357,9 nm
.slit low = 0,7 nm .tempo de integração =5segundos
.corrente= 15 mA . peak area . AA-BG

.HGA 500
.tubo de grafite revestido pirolíticamente
.gás interno - argônio ultra puro

.Programa básico:

STEP	T(°C)	RAMP(s)	HOLD(s)	GÁS(mL/s)	READ(s)	BASELINE(s)
1	90	1	9	300		
2	120	10	30	300		
3	1.200	10	30	300		
4	2.500	0	5	0	0	- 5
5	2.650	1	6	300		
6	20	1	5	300		

AUTO - SAMPLER AS - 40

.volume adicionado da amostra = 20 µL
.volume adicionado de modificador de matriz = 10 µL
.modificador de matriz utilizado - nitrato de magnésio a 0,5%

5.7.2.Cromo no ar

5.7.2.1. Filtros de membrana de PVC

Estudamos dois tipos de extratores do cromo hexavalente: solução de ácido acético/acetato de sódio e solução de hidróxido de sódio/carbonato de sódio.

5.7.2.2. Solução extratora de ácido acético/acetato de sódio

Curvas de pirólise, atomização e de calibração do cromo hexavalente(sol.dicromato de potássio) em solução extratora 0,1 M de ácido acético/acetato de sódio.

Para determinarmos a curva de pirólise e atomização do cromo hexavalente escolhemos uma solução de 30 µg/L de Cr(VI) - cromato de potássio, com adição no tubo de grafite pirolítico de uma alíquota de 20 µL do analito e 10 µL do modificador de matriz - solução a 0,5% de nitrato de magnésio hexaidratado . Essa concentração foi escolhida porque normalmente para o cromo a linearidade situa-se na faixa 20-30 µg/L o que é comprovado pela figura 9.

Foram utilizadas soluções de 10,0 , 20,0 , 30,0 , 40,0 , 60,0 , 80,0 e 100,0 µg/L de cromato de potássio em solução 0,1 M de ácido acético/acetato de sódio para determinarmos a curva de calibração.

As curvas de pirólise , de atomização e de calibração do cromo hexavalente em solução de ácido acético/acetato de sódio estão respectivamente nas figuras 8a, 8b e 9.

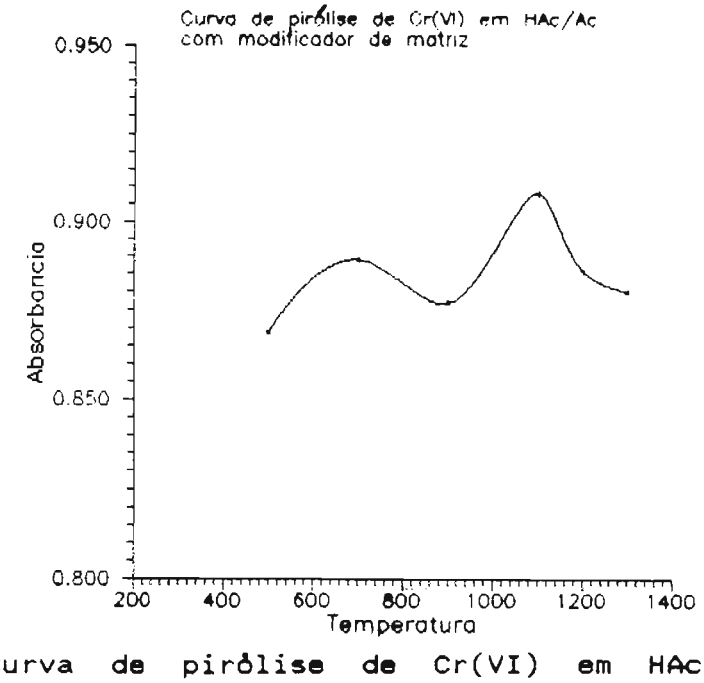


Fig.8a - Curva de pirólise de Cr(VI) em HAc/Ac⁻ com modificador de matriz

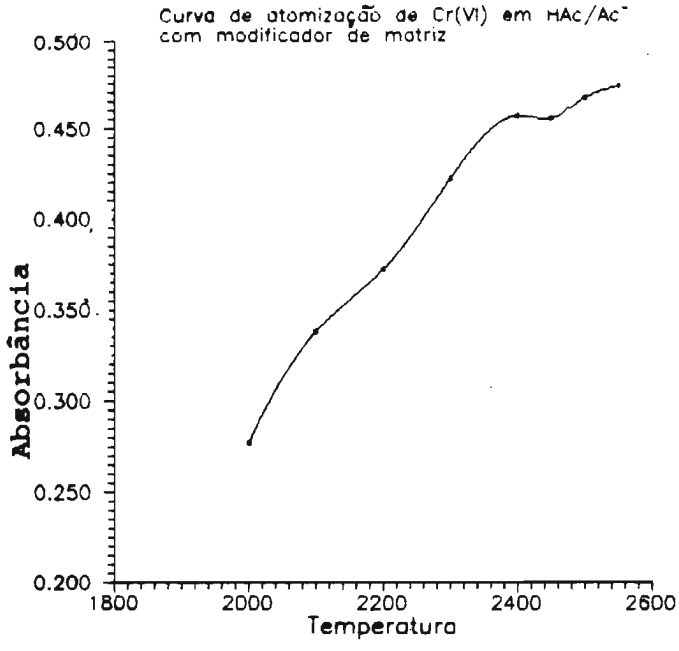


Fig.8b - Curva de atomização de Cr(VI) em HAc/Ac⁻ com modificador de matriz

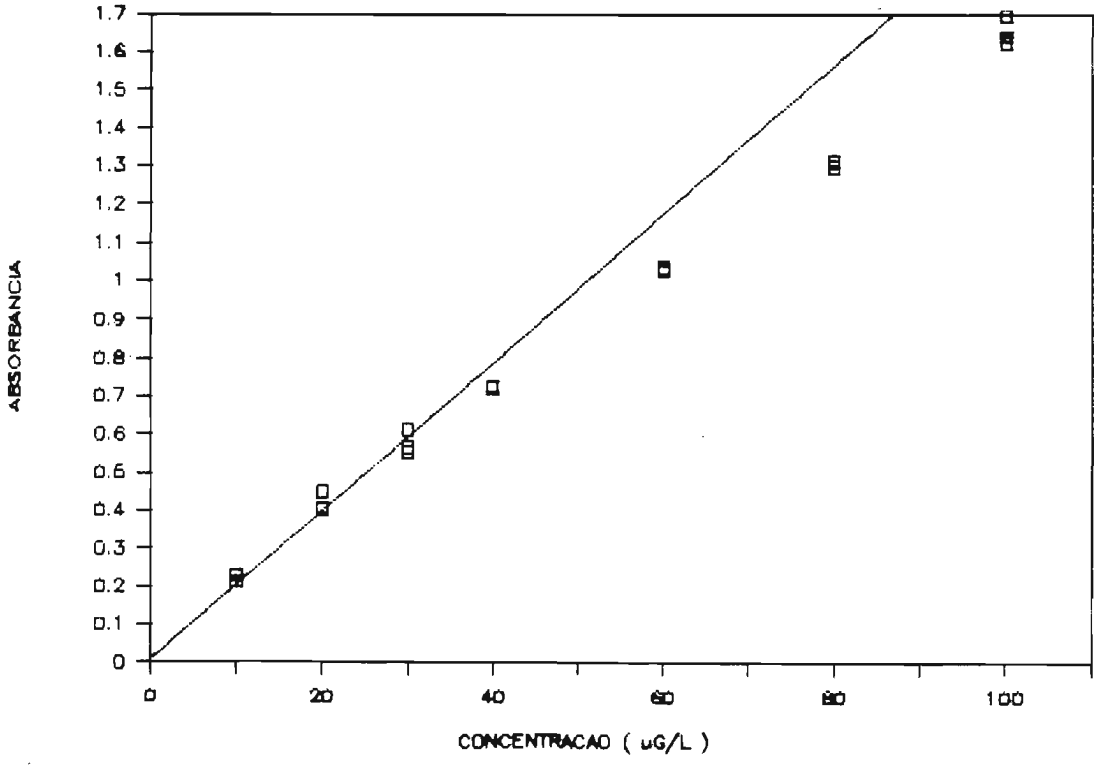


Fig. 9 - Curva de calibração de Cr(VI) em HAc/Ac⁻ com modificador de matriz

Podemos observar que a temperatura de pirólise mais adequada é 1.200°C porque com uma temperatura maior ocorre perda de cromo na utilização do tubo pirolítico(Veillon e col. 1980).

A temperatura de atomização mais adequada usando-se tubo pirolítico e constatada pela curva de atomização é 2.500°C .

A curva de calibração é linear até a faixa de 30,0 µg/L.

5.7.2.2.1.RECUPERAÇÃO

Adicionamos em seis filtros de membrana de PVC com porosidade de 5 µm, 200 µL de solução de cromato de potássio a 10,0 mg/L.

O cromo foi extraído com solução 0,1 M de ácido acético/acetato de sódio em porções de 5,0 mL, nas quatro primeiras extrações e de 10,0 mL nas extrações subseqüentes até completar o volume de um balão volumétrico de 100,0 mL. A extração foi feita sob agitação.

Efetuamos um estudo dessas extrações em duas condições de temperatura e tempo de extração: temperatura ambiente(25°C) com tempo de extração de uma e quatro horas; temperatura de 40°C com tempo de extração de uma e quatro horas. Analisamos as amostras com modificador de matriz. A concentração determinadas dos filtros em branco foram desprezíveis.

O limite de detecção foi de 0,15 µg/L para 20 µL do analito.

Os resultados que são médias de triplicatas estão na tabela 5.

TABELA 5 - Concentração de cromo hexavalente no extrato acético/acetato x tempo e temperatura de extração.

TEMPO DE EXTRAÇÃO (horas)	TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO (°C)	CONCENTRAÇÃO Cr VI NO EXTRATO c/modif.matriz (µg Cr/L sol.)	CV	s/modif.matriz (µg Cr/L sol.)	CV
1	25	18,3	9,03	20,0	3,24
4	25	19,5	11,42	18,8	2,96
1	40	18,5	3,07	18,8	4,82
4	40	17,4	4,60	17,6	0,33

Procedemos ao estudo da estabilidade do extrato de cromo hexavalente em ácido acético/acetato de sódio com adições semelhantes ao estudo anterior, trabalhando só com temperatura ambiente. Essa temperatura foi escolhida porque observamos que a 40°C a recuperação
foi menor, provavelmente, devido a reação nessa temperatura do cromo hexavalente com o filtro de membrana de PVC, já que

perda por evaporação com certeza pode ser descartada pois todos os frascos Phillips onde efetuamos o tratamento do filtro estavam cobertos com vidro de relógio.

Nesse estudo utilizamos dois tempos de extração: uma e quatro horas. Os resultados estão na tabela 6 , sendo que a extração do cromo hexavalente (solução de cromato de potássio) foi realizada um dia após a adição e sua concentração da solução determinada no mesmo dia (1º dia de extração) e a determinação repetida 1 semana após a extração (7º dia de extração).

Tabela 6 - Estabilidade do cromo hexavalente em solução extratora 0,1 M acética/acetato

TEMPO DE EXTRAÇÃO (horas)	TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO (ºC)		CONCENTRAÇÃO DE Cr VI NO EXTRATO c/modif.matriz (µg Cr/L sol.) 1odia	7odia	s/modif.matriz (µg Cr/L sol.) 1odia	7odia
1	25		n.e.	n.e.	19,4	19,4
				CV	1,08	1,07
4	25		20,4	21,1	19,7	19,6
		CV	1,77	0,47	1,46	1,06

Legenda: n.e. = não efetuado

Após todos esses estudos, fizemos a extração à temperatura ambiente e no tempo de uma hora já que não há diferença significativa entre a extrações com 1 ou 4 horas de duração.

5.7.2.3.Solução extratora de hidróxido de sódio/carbonato de sódio

Curvas de pirólise, atomização e de calibração do cromo hexavalente em solução 0,2% NaOH/0,3% Na_2CO_3

Para estabelecermos a curva de pirólise e de atomização do cromo (VI) em solução 0,2% NaOH/ 0,3% Na_2CO_3, escolhemos uma solução de 20 µg/L de cromo (VI) (20 µL de solução 10 mg/L de cromo(VI) - cromato de potássio , em 100,0 mL da solução de hidróxido/carbonato). Adicionamos 20 µL desta solução no tubo de grafite pirolítico com e sem modificador de matriz (volume utilizado de modificador de matriz = 10 µL).

Foram utilizadas soluções de 0,0 , 10,0 , 20,0 , 30,0 , 40,0 , 50,0 , 60,0 , 80,0 e 100,0 µg/L de hidróxido de sódio / carbonato de sódio.

As curvas de: pirólise(com e sem modificador de matriz) , atomização(com e sem modificador de matriz), calibração(com e sem modificador de matriz), e de linearidade x sensibilidade(comparando-se duas rodadas da

mesma amostra) do Cr(VI) em OH^-/CO_3^{-2} estão respectivamente nas figuras 10, 10a, 11, 11a, 12, 12a e 13.

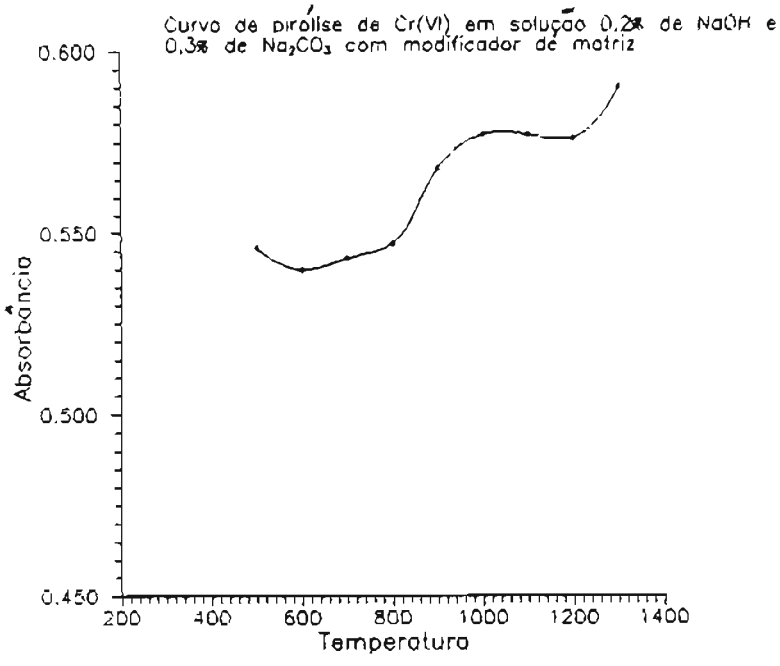


Figura 10 - Curva de pirólise do Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$ com modificador de matriz

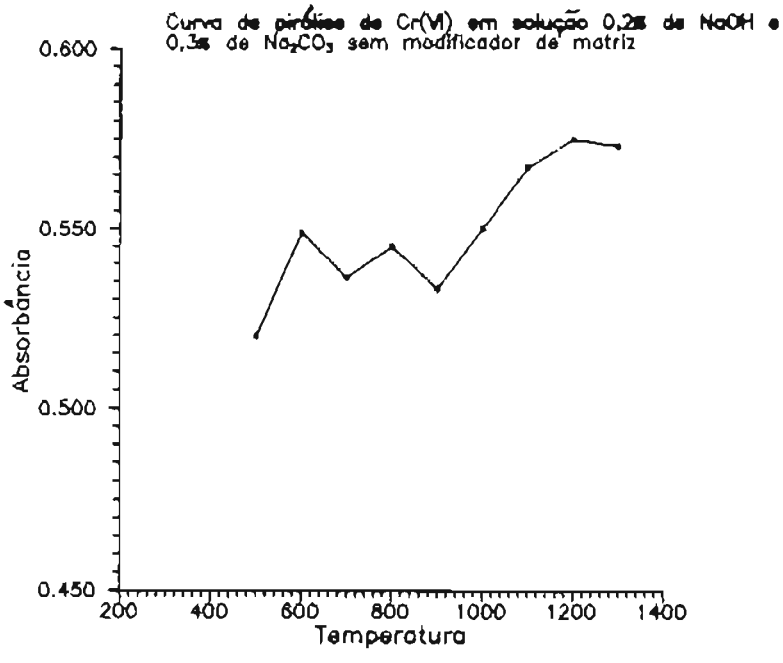


Fig.10a - Curva de pirólise de Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$ sem modificador de matriz

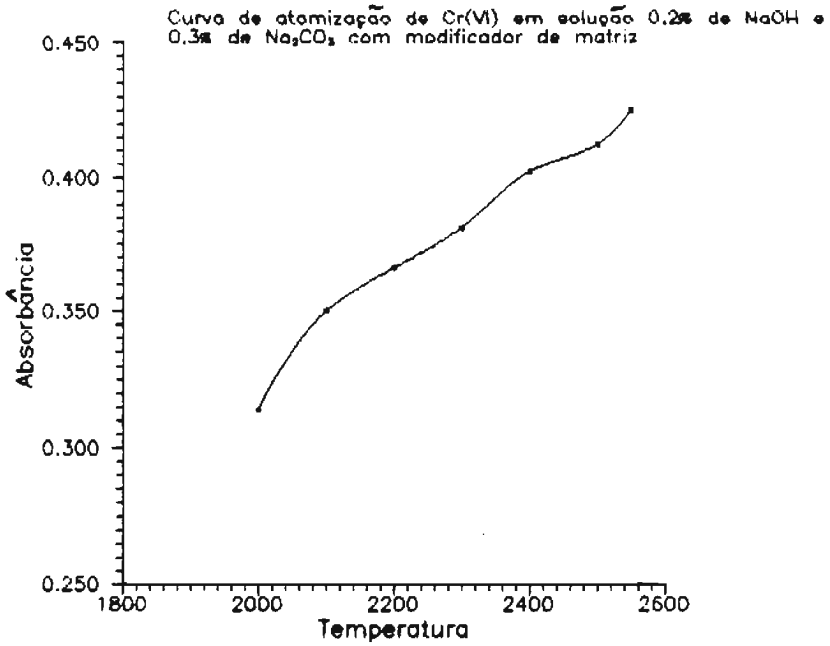


Fig. 11 - Curva de atomização de Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$ com modificador de matriz

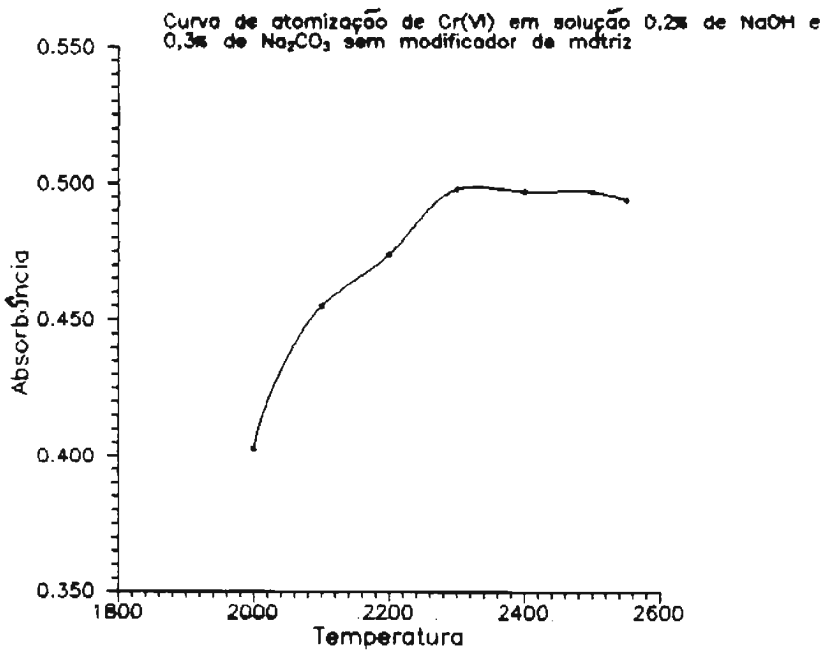


Fig.11a - Curva de atomização do Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$ sem modificador de matriz

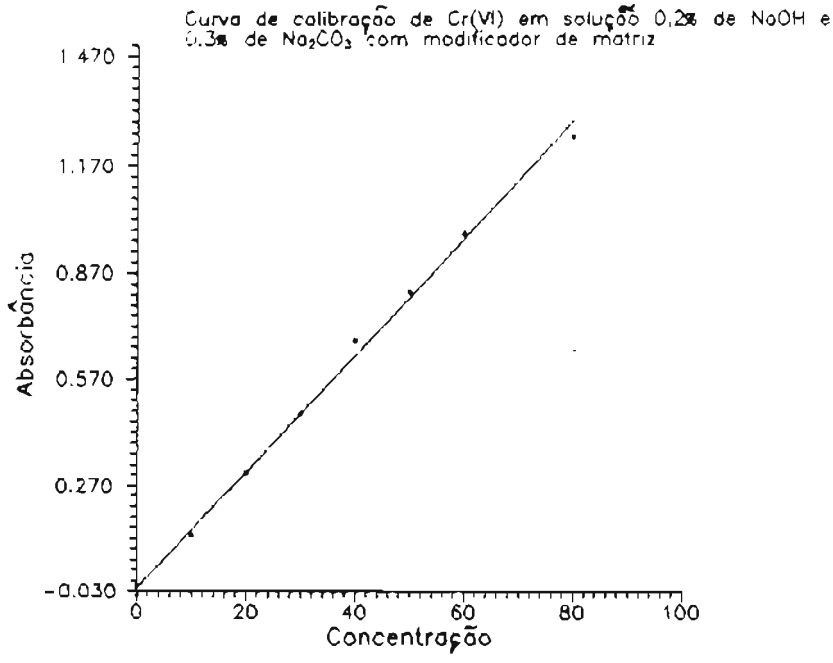


Fig.12 - Curva de calibração de Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$ com modificador de matriz

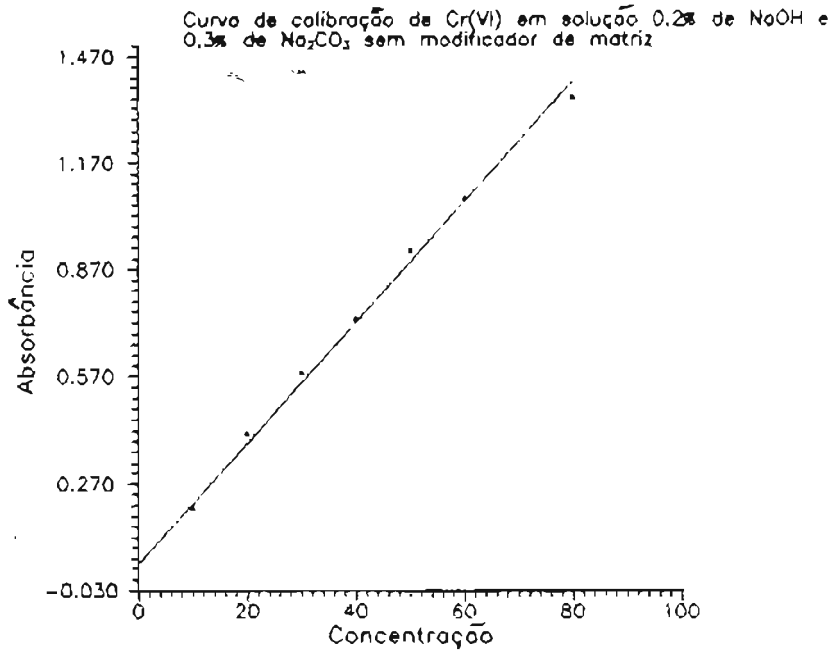


Fig.12a - Curva de calibração de Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$ sem modificador de matriz

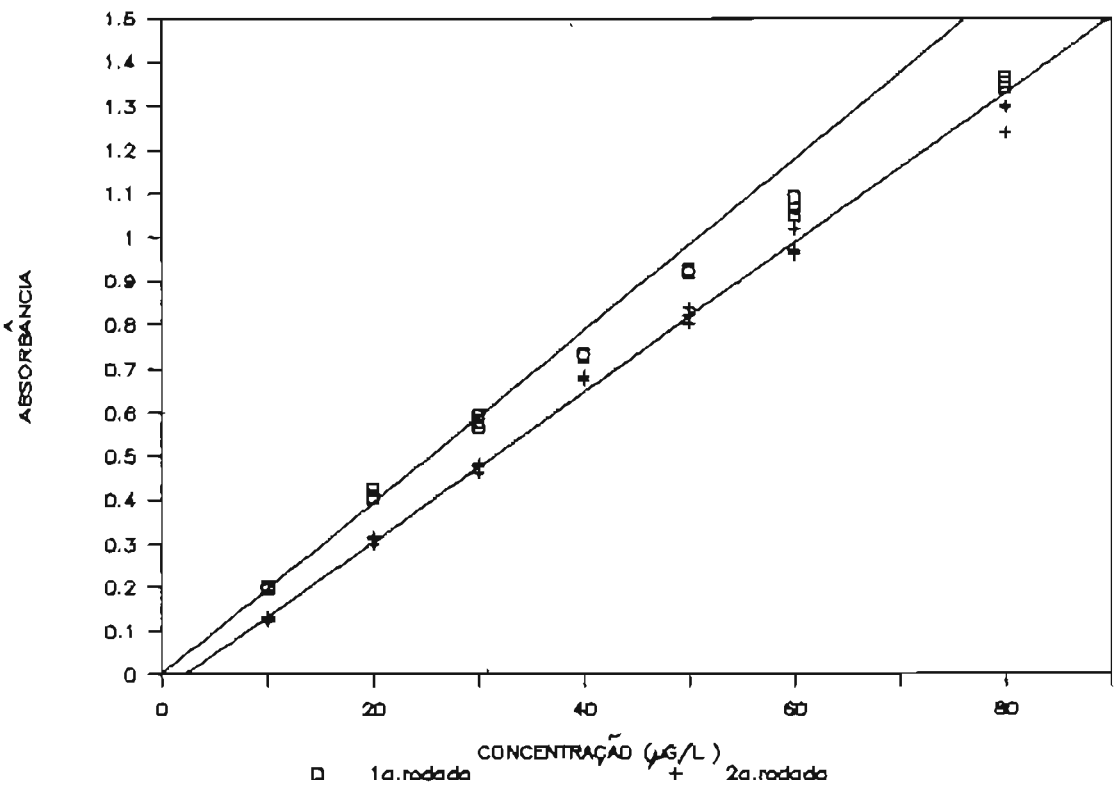


Fig.13 - Sensibilidade x Linearidade de Cr(VI) em $NaOH/Na_2CO_3$

A curva de pirólise com e sem modificador de matriz atinge uma temperatura ideal de 1.300°C, sendo que com o modificador de matriz temos a vantagem da estabilização do analito.

A curva de atomização com modificador de matriz mostra uma temperatura de atomização ao redor de 2.500°C, bem melhor que a obtida sem modificador de matriz que alcança uma temperatura de 2.300°C.

Pelo gráfico da figura 15 observamos que a linearidade vai até 30,0 µg/L, e que na segunda rodada com um mesmo tubo pirolítico a sensibilidade diminui. Essa constatação importante para as análises efetuadas no GFAAS a fim de observarmos que essa diminuição de sensibilidade determina o momento da trocar do tubo de grafite pirolítico.

5.7.2.3.1. RECUPERAÇÃO

Adicionamos em seis filtros de membrana de PVC com porosidade de 5 µm, 20 µL de solução de 10,0 mg/L de dicromato de potássio.

Inicialmente utilizamos uma solução de 2% NaOH/3%de Na_2CO_3 para extração do cromo hexavalente do filtro(NIOSH 1980), mas essa concentração revelou-se muito alta para ser utilizada no GFAAS formando, após duas ou três medidas, uma camada de cristais ao redor do tubo de grafite que impedia o contato deste com o cilindro de grafite, interrompendo automaticamente a análise.

Empregamos uma concentração dez vezes menor para a solução tampão e o problema foi solucionado.

Com a concentração de 0,2% de NaOH/0,3% de Na_2CO_3, fizemos a extração em dois tempos diferentes(uma e quatro horas) e à temperatura ambiente. A extração do cromo VI foi realizada um dia após a adição no filtro de PVC. Determinamos a concentração de cromo nesse extrato em 3 dias diferentes.

Os resultados que são médias de triplicatas estão na tabela 7.

Tabela 7 - Estabilidade do cromo hexavalente em solução extratora 0,2% hidróxido de sódio / 0,3% carbonato de sódio

TEMPO DE EXTRAÇÃO (horas)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE NO EXTRATO(ug/L) 1º dia		4º dia		7º dia	
		CV		CV		CV
1	20,0	1,45	18,1	1,94	18,8	1,06
4	18,6	0,54	12,6	19,87	14,9	14,93

Após esses resultados, optamos por utilizar como extrator do cromo hexavalente dos filtros de PVC o tampão ácido acético/acetato de sódio por várias razões: Blomquist e col.(1983) fizeram estudo comparativo desse extrato com ácido sulfúrico, que é também utilizado pela NIOSH(1989), constatando uma melhor estabilidade para o tampão ácido acético/acetato. Além disso a NIOSH recomenda que a extração com o tampão hidróxido de sódio/carbonato de sódio seja feita a quente e com uma concentração dez vezes maior que a utilizada por nós. Mostramos que a concentração usada pela NIOSH formava cristais no cilindro de grafite impedindo o contato dele com o tubo , interrompendo assim a corrente elétrica e portanto a análise .

Para definir a escolha do extrator a recuperação do Cr(VI) usando-se ácido acético/acetato de sódio foi de 98% contra 94% do hidróxido de sódio/carbonato de sódio. Com o extrator definido efetuamos o estudo da complexação do Cr(VI) com APDC seguida da extração do complexo Cr-APDC por metilisobutilcetona.

5.7.2.4. Complexo Cr-APDC em solução extratora metilisobutilcetona.

Curvas de pirólise, atomização e de calibração do Cr-APDC extraído em metilisobutilcetona

Para determinarmos a curva de pirólise e de atomização do Cr-APDC extraído com MIK, escolhemos uma solução 16,67 µg/L do extrato Cr-APDC/MIK(50,0 µL de solução 10,0 mg/L de cromato de potássio - Cr -VI em ácido acético/acetato de sódio complexado-o com APDC e extraído o complexo num volume de 30,0 ml de MIK). Adicionamos 20 µL deste extrato no tubo de grafite pirolítico sem utilização do modificador de matriz.

Foram utilizadas soluções de concentrações: 0,0, 1,94 , 6,6 , 9,7 , 16,6 , 33,3 µg/L de Cr-APDC/MIK para determinarmos a curva de calibração.

As curvas de pirólise, atomização e calibração do Cr-APDC/MIK estão respectivamente nas figuras 14a, 14b e 15.

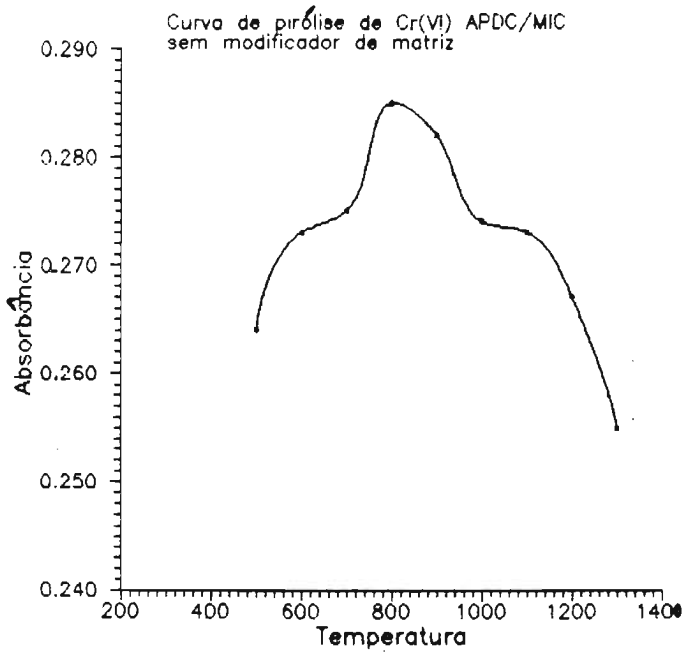


Fig.14a - Curva de pirólise de Cr(VI)-APDC/MIK

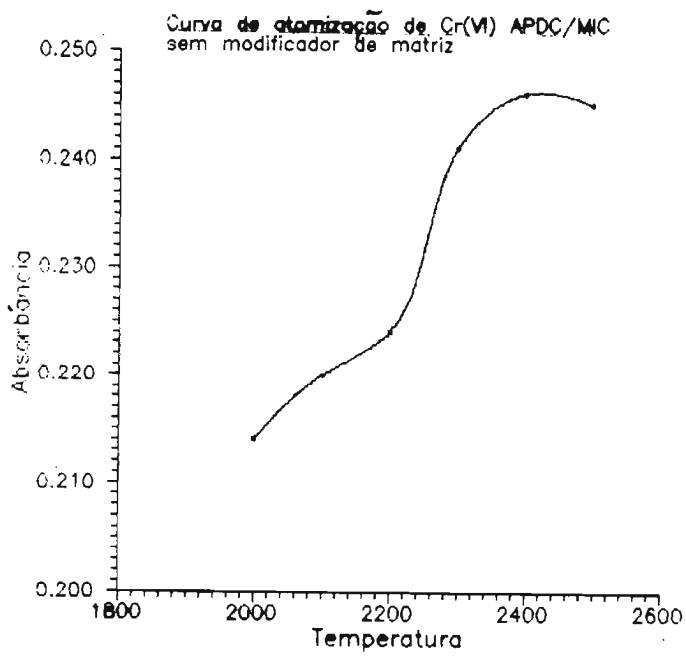


Figura 14b- Curva de atomização do Cr(VI)-APDC/MIK-

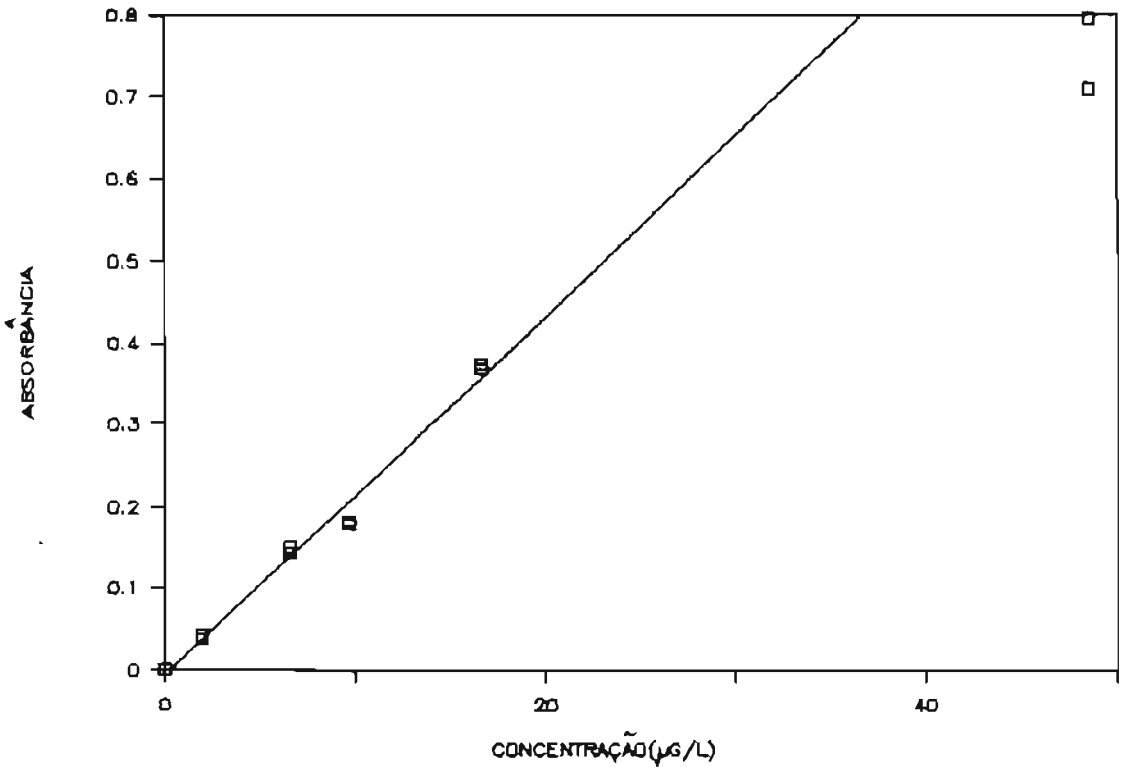


Fig.15 - Curva de calibração do Cr(VI)-APDC/MIK

Pelas curvas:de pirólise do Cr(VI)-APDC/MIK a temperatura mais adequada é 800°C e a de atomização é de 2.400°C.

Pela curva de calibração o máximo de linearidade foi até 16,6 µg/L.

5.7.2.4.1. RECUPERAÇÃO DO Cr-APDC/MIK

Adicionamos 50 µL de uma solução de 10 mg/L de cromato de potássio em 60,0 mL de solução tamponante 0,1 M de ácido acético/acetato de sódio , acertando-se o pH para 3,1 com adição de ácido sulfúrico 1 molar e usando-se como indicador azul de bromofenol . Nesse pH o cromo hexavalente foi complexado com solução a 1% de APDC, sendo este complexo Cr-APDC extraído com 30,0 ml de metilisobutilcetona e lido no GFAAS.

O problema desta determinação é no momento da leitura porque, devido à evaporação do solvente, a concentração sempre atinge valores maiores que o esperado. O esperado era de 16,6 µg/L e o encontrado foi de 17,8 µg/L (média -triplicata, CV= 1,41). Recuperação de 107,2%.

O limite de detecção foi de 1,1 µg/L para 20 µL de amostra adicionada ao tubo pirolítico sem a utilização de modificador de matriz.

Para a determinação de cada amostra, há necessidade de colocar a cubeta contendo o analito exatamente no momento da adição dele no tubo de grafite, não podendo, como no caso das outras matrizes, colocar todas as amostras no amostrador automático.

5.7.2.5. FILTROS DE ÉSTER DE CELULOSE

Os filtros de membrana de éster de celulose 0,8 µm são utilizados na coleta de cromo total.

Curvas de pirólise, atomização e de calibração do cromo hexavalente em solução nítrica a 0,5% .

Para determinarmos a curva de pirólise e de atomização do cromo hexavalente em solução nítrica a 0,5%, escolhemos uma solução de 30,0 µg/L (30 µL de solução 10,0 mg/L de cromo hexavalente - cromato de potássio num volume de 100,0 mL). Utilizamos 10,0 µL de nitrato de magnésio hexahidratado como modificador de matriz.

Usamos soluções de 0,0 , 10,0 , 20,0 , 30,0 , 40,0 e 50,0 µg/L de cromo hexavalente em solução 0,5% de ácido nítrico.

As curvas de: pirólise, atomização, calibração e sensibilidade versus linearidade para duas rodadas de análise de uma mesma amostra desta matriz(com modificador de matriz) estão respectivamente nas figuras 16, 16a , 17 e 18.

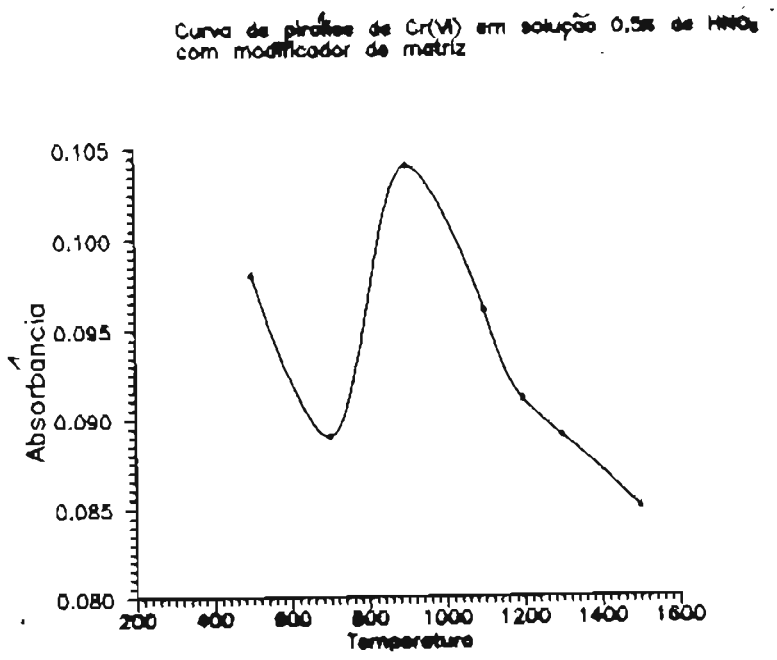


Fig.16 - Curva de pirólise de Cr(VI) em 0,5% HNO_3 com modificador de matriz

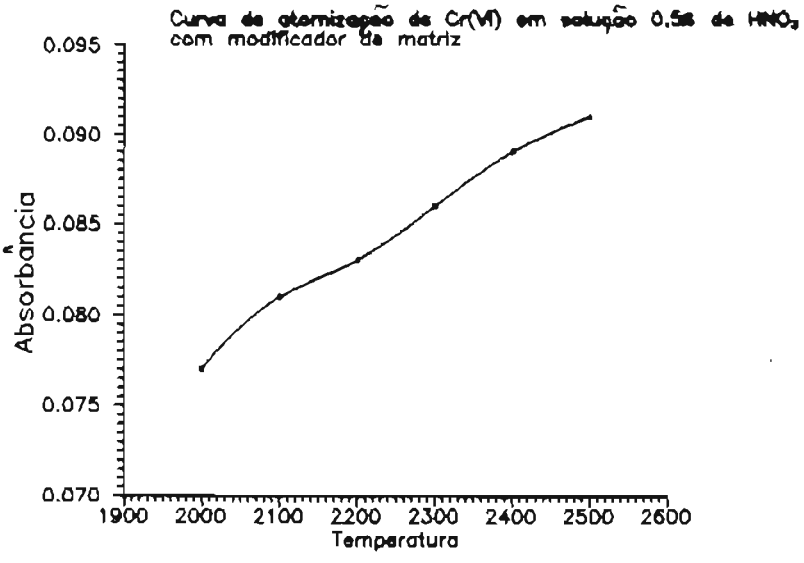


Fig.16a - Curva de atomização do Cr(VI) em solução a 0,5% de HNO_3

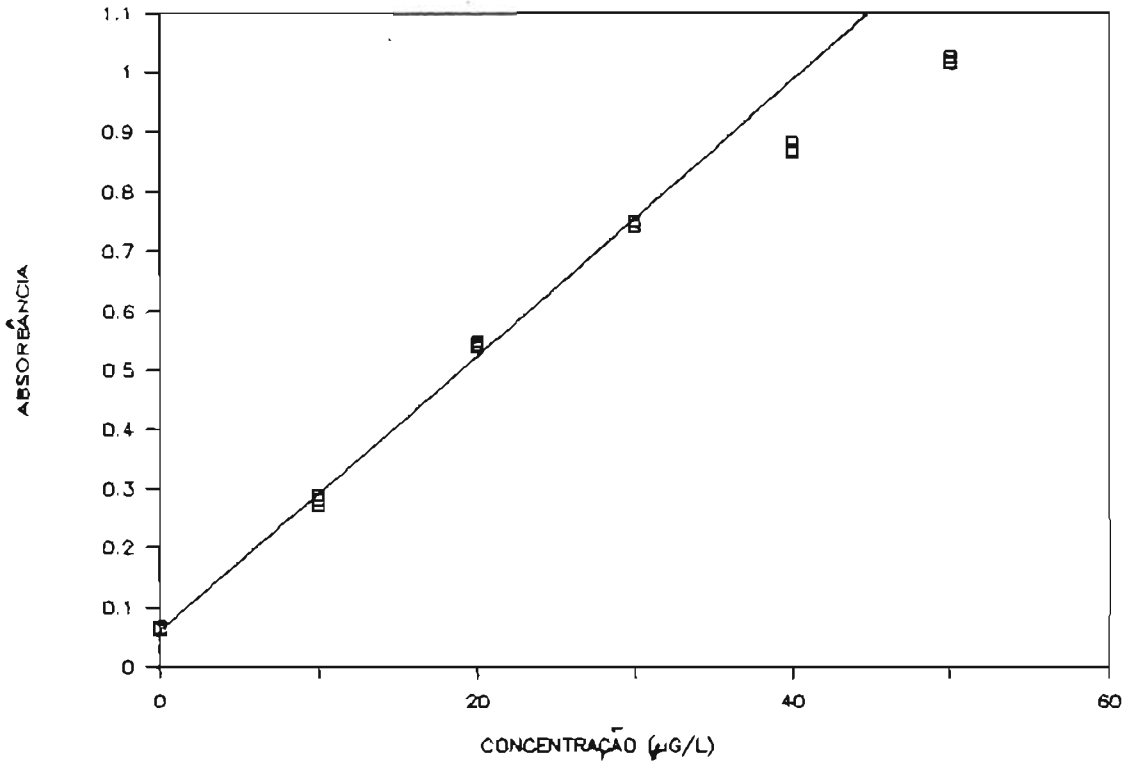


Fig.17 - Curva de calibração de Cr(VI) em 0,5% de HNO_3

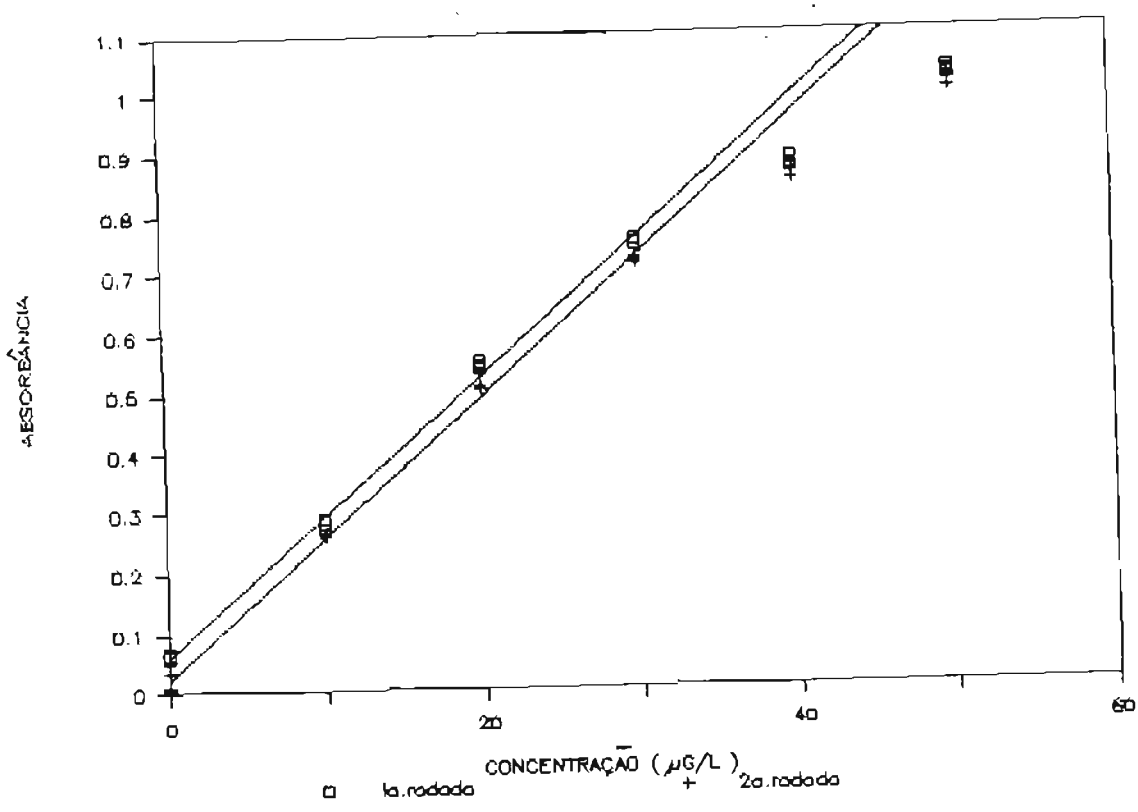


Fig.18 - Linearidade x sensibilidade de Cr(VI) em solução 0,5% de HNO_3

A comparação de sensibilidade versus linearidade nos mostra que a linearidade vai até a concentração de 30,0 µg/L e que a sensibilidade diminui conforme aumenta o número de determinações num mesmo tubo pirolítico.

5.7.2.5.1. RECUPERAÇÃO

Adicionamos aos filtros de éster de celulose 0,8 um contidos em frascos Phillips, 300 µL de solução de 10,0 mg/L de cromato de potássio. Acrescentamos 6,0 mL de ácido nítrico concentrado. Cobrimos o frasco com vidro de relógio e aquecemos até 165°C. Houve a evolução de gases nitrosos até a dissolução completa do filtro quando a solução ficou levemente amarelada. Quatro horas em média são suficientes para esta etapa. Havendo necessidade adicionar mais ácido nítrico até completar a dissolução.

Quando a solução clareou(indicativo da carbonização do filtro), lavamos as paredes do frasco Phillips e do vidro de relógio com solução a 10% de ácido nítrico.

Feita a secagem a 100°C , lavamos as paredes do frasco com 3,0 a 5,0 mL de ácido nítrico a 10%. Aqueceu-se a solução por mais cinco minutos até 100°C, para solubilizar o resíduo.

A solução é, quantitativamente, transferida com ácido nítrico a 5% , para um balão volumétrico de 100,0 mL. (NIOSH - PECAM 173). Devido a grande corrosão no tubo de grafite pirolítico com a solução nítrica a 5%, diluímos 1:10 a solução resultante.

Para uma concentração esperada de 30 µg/L(2 µg adicionado para 100 mL de solução) o valor determinado foi de 32,3 (CV = 3,50). A recuperação foi de 107,7%.

O limite de detecção foi de 0,18 µg/L para 20 µL do analito adicionado no tubo pirolítico.

5.7.3.CROMO URINÁRIO

Curvas de pirólise, de atomização e de calibração do cromo urinário (Cr III)

Para determinarmos a curva de pirólise e de atomização do Cr-U, utilizamos um "pool de urina" de trabalhadores não expostos para que tivéssemos uma matriz idêntica a de campo. Escolhemos uma solução de 10,0 µg/L de Cr-U a 5% de ácido nítrico (100 uL de solução de 10,o mg/L de cloreto de cromo III adicionado a esse "pool" de urina em balão de 100,0 mL).

Foram preparadas soluções a partir de um " pool de urina " com concentrações 0,0 , 10,0 , 20,0 , 30,0 , 40,0 e 50,0 µg/L (solução estoque de 10,0 mg/L de cloreto de cromo III) para determinarmos a curva de calibração do Cr-U.

Trabalhamos com tubo de grafite pirolítico.

As curvas de: pirólise, atomização e calibração do Cr-U, sem modificador de matriz estão respectivamente nas figuras 19,19a e 20.

Para efeitos comparativos efetuamos também curvas de pirólise e de atomização utilizando modificador de matriz e plataforma L'Vov para urina sem diluição e para urina diluída 1:5. A concentração escolhida foi de 20,0 µg/L de Cr-U - (preparada a partir da solução estoque citada anteriormente). As curvas de pirólise e atomização para Cr-U sem diluição com modificador de matriz e plataforma L'Vov estão nas figuras 21 e 21a. Essas curvas para urina diluída 1:5 estão nas figuras 22 e 22a.

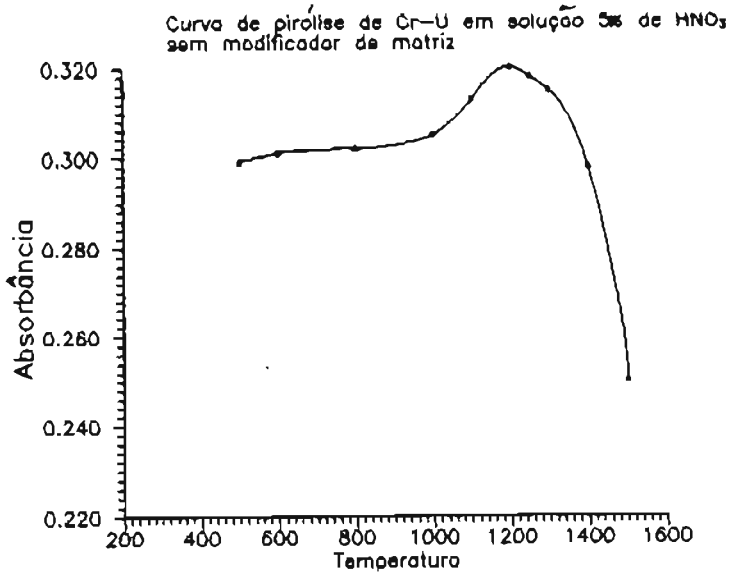


Fig. 19 - Curva de pirólise de Cr-U sem modificador de matriz - tubo pirolítico

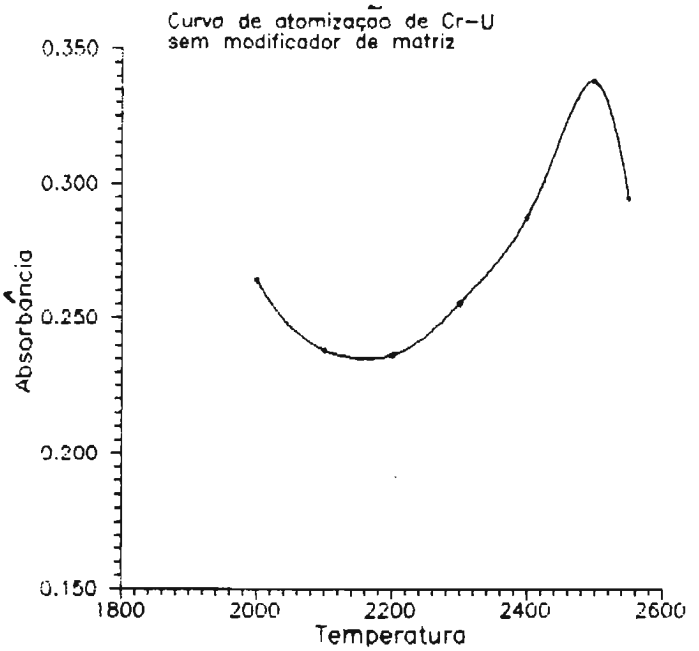


Fig.19a - Curva de atomização de Cr-U sem modificador de matriz - tubo pirolítico

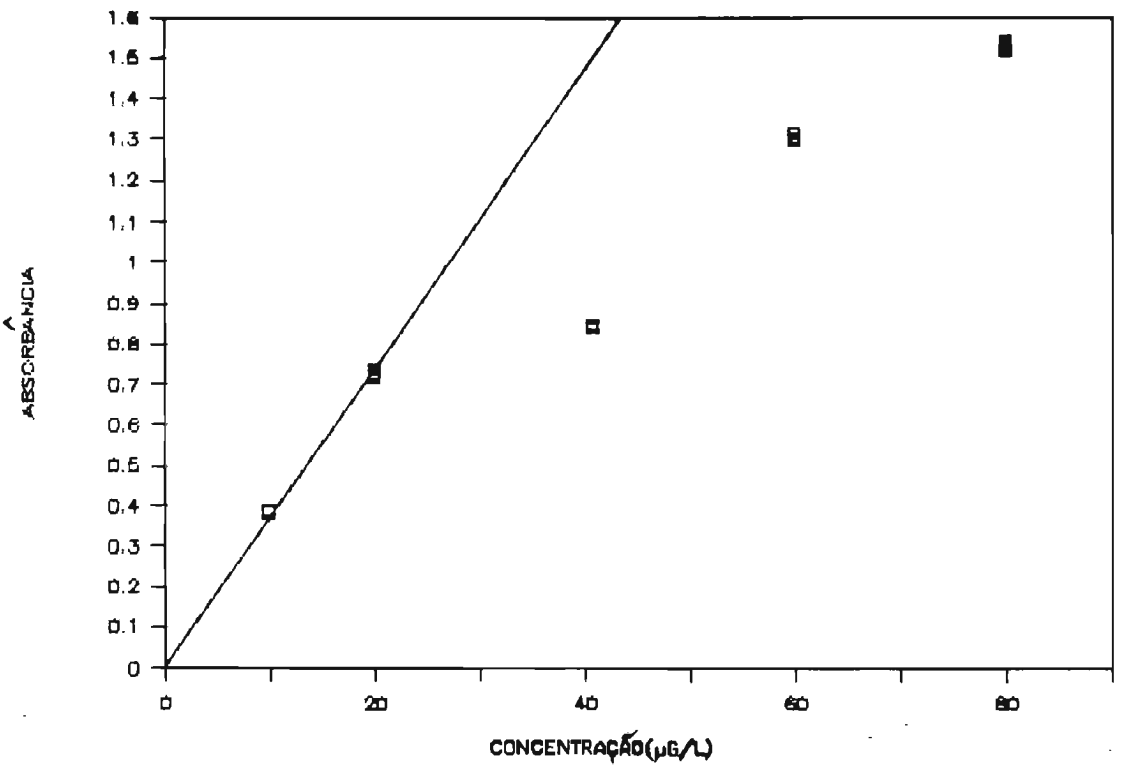


Fig.20 - Curva de calibração Cr-U -

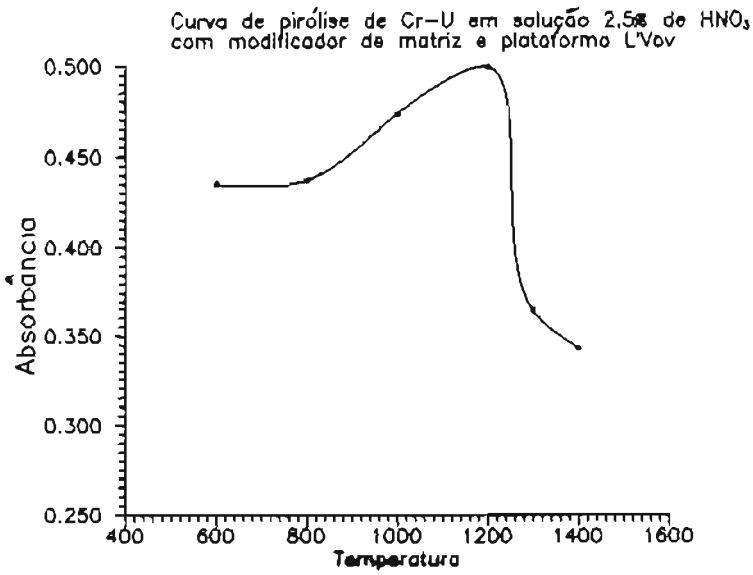


Fig. 21 - Curva de pirólise do Cr-U - urina s/diluição, com modificador de matriz e plataforma L'Vov

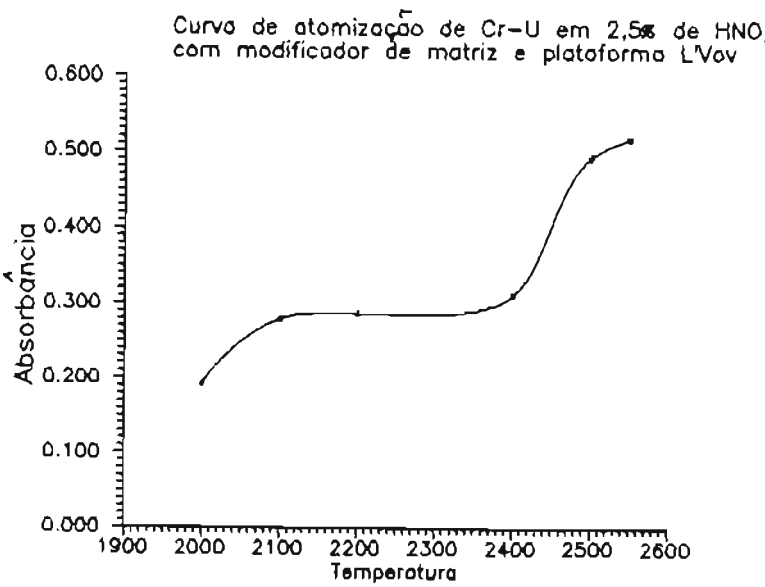


Fig. 21a - Curva de atomização Cr-U - urina s/diluição, com modificador de matriz e plataforma L'Vov

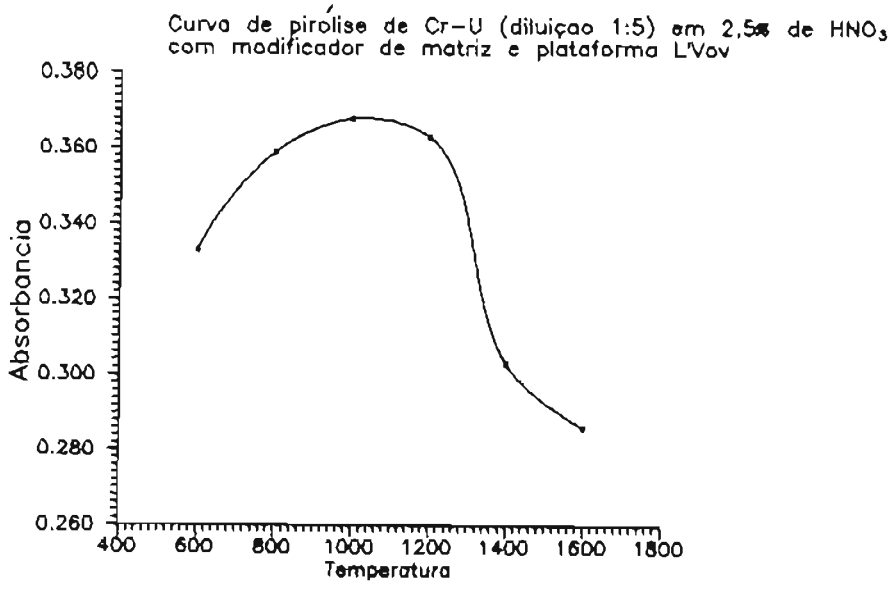


Fig. 22 - Curva de pirólise Cr-U - urina diluída 1:5, com modificador de matriz e plataforma L'Vov

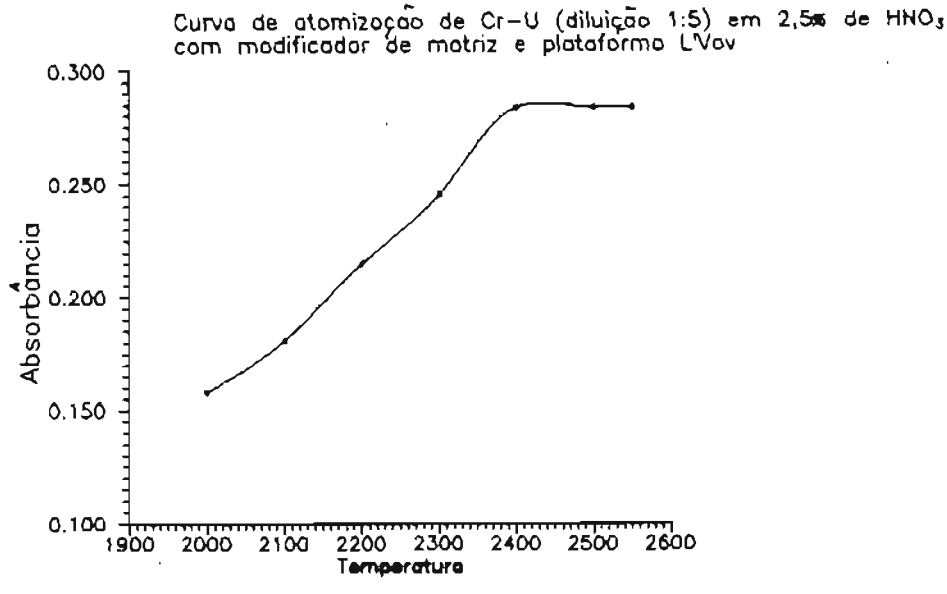


Fig. 22a - Curva de atomização Cr-U - urina diluída 1:5, com modificador de matriz e plataforma L'Vov

Analisando as curvas de pirólise verificamos que utilizando tubo pirolítico ou plataforma de L'Vov(com ou sem modificador de matriz) a temperatura ideal foi de 1.200°C, mas para urina diluida 1:5 com modificador de matriz e plataforma de L'Vov a temperatura foi de 1.000°C.

Em relação às curvas de atomização verificamos que com plataforma L'Vov a temperatura ideal foi de 2.550°C, com ou sem diluição da matriz. Usando o tubo pirolítico a temperatura ideal foi de 2.450°C.

A partir desses resultados concluimos que o uso da plataforma e do modificador de matriz são fatores essenciais na determinação dessas temperaturas com a ressalva que para urina de baixa concentração (menor que 3,0 µg/L) o uso do modificador de matriz diminui o valor do sinal, chegando a não detectar o analito.

5.7.3.1.RECUPERAÇÃO

Adicionamos 20 µL de solução cloreto de cromo III de 10,0 mg/L em um pool de urina(acidulada com 2,5% de ácido nítrico concentrado bidestilado) de trabalhador não exposto. Que o ataque ao tubo de grafite revestido piroliticamente é bem violento com solução nítrica a 5% e bem menor com solução a 2,5%.

É importante observar que a absorbância vai diminuindo para uma mesma concentração conforme aumenta o número de determinações num mesmo tubo de grafite.

Pelas especificações da Perkin Elmer , na maioria das vezes, os metais devem ser preparados em solução nítrica a 0,2%.(P.Elmer 1985).

Da amostra coletada retira-se 10,0 mL para a determinação da concentração de creatinina(reação de Jaffé) e densidade usando-se o refratômetro.

A determinação da concentração de creatinina precisa ser feita no menor prazo possível porque a creatinina vai se degradando com o passar do tempo, dando assim uma concentração menor que no momento da coleta.

O método de Cr-U tem um boa repitibilidade dando um coeficiente de variação ou desvio padrão relativo de 1,5% para a faixa de concentração entre 10-20 µg/L.

A recuperação do Cr-U para urina de 20,0 µg/L de cromo, foi 88 e 98%,respectivamente com ou sem modificador de matriz.

O limite de detecção para urina sem diluir utilizando-se modificador de matriz foi de 0,50 µg/L para um volume de 20 µL do analito e não utilizando-se o modificador de matriz foi de 0,14 µg/L.

Para urina diluida 1:5 utilizando-se modificador de matriz foi de 0,27 µg/L.

6. O TRABALHO DE CAMPO

6.1. Métodos utilizados

Ao iniciarmos o trabalho de campo, tínhamos definido a técnica analítica a ser utilizada para o Cr-ar e Cr-U: a absorção atômica com forno de grafite GFAAS.

6.2. As indústrias avaliadas

Neste trabalho foram avaliadas 9 empresas, sendo: 4 de cromo duro e 5 de cromo decorativo. Realizamos avaliações ambientais de cromo no ar (individuais contínua por tempo parcial , instantânea ou pontual e estacionárias ou fixa) e avaliações biológicas - cromo urinário dos cromadores, além de exames médicos efetuados em catorze cromadores. Esses dados estão resumidos na tabela 8 , em conjunto com as características da população estudada.

Informações sobre dados ambientais e condições operacionais dos banhos das indústrias avaliadas encontram-se na tabela 9.

Em função das plantas das indústrias, disposição dos tanques, ventilação e em função do trabalho de cada cromador estabelecemos uma estratégia de amostragem para cada ambiente de trabalho. Levamos em consideração nossa capacidade de avaliação quanto ao número de bombas coletoras disponíveis e quanto á quantidade de cromadores avaliados.

Avaliações fixas em pontos estratégicos foram realizadas, tanto para determinarmos a concentração média de cromo no ar do ponto avaliado como para verificarmos em alguns casos a eficácia do sistema de exaustão existente nos tanques de cromação. Nas cromações de cromo decorativo em que o tempo de cromação é pequeno(2 a 10 minutos), ficou difícil realizarmos avaliações individuais pontuais, sendo necessário determinarmos as concentrações médias de cromo em regiões onde o cromador mais permanece.

Procedemos às avaliações biológicas coletando-se durante toda a semana de trabalho, urina do início e final do período trabalhado , excetuando-se casos por problemas de saúde dos cromadores ou dificuldade de excreção urinária no período determinado.

Medimos também as velocidades de captação dos sistemas de exaustão das indústrias 3, 4 , 8 e 9, cujos dados se encontram resumidos na tabela 10 .

As avaliações do sistema de exaustão foram efetuadas pelo engenheiro Fernando Vieira Sobrinho, da Divisão de Segurança do Trabalho da Fundacentro.

Os dados completos sobre essas indústrias, relativos às avaliações ambientais, biológicas e ao sistema de exaustão serão publicados no Revista de Saúde Ocupacional da Fundacentro (2osemestre/91).

A seguir faremos um relato do trabalho do cromador, das condições do ambiente de trabalho e da estratégia de avaliação para cada indústria avaliada.

TABELA 8 -CARACTERÍSTICAS DA POPULAÇÃO ESTUDADA

Tr	Id	Is	Te	Uso E.P.I. B	L	A	Lo	To	Operações realizadas pelo cromador	Exame Médico
1	40	20	30	S	S	N	1	du	1.preparação das peças : proteção das partes que não serão cromadas(peças pequenas na sala anexa ao local da cromação;peças grandes na sala de cromação). 2.cromação : duração de 40 a 80 min, com retirada esporádica das peças para observação e medida da camada depositada de cromo.	1.perfuração extensa do septo nasal 2.eventual : prurido nasal, epistaxis e lombalgia 3.frequente;rinorréia ,queimadura dos pés e mãos c/ác.crom. 4.redução da visão do olho direito ^acidente c/ác.crômico
2	40	14	5	S	S	S	2	du	1.preparação das peças : proteção das partes que não serão cromadas - sala anexa à sala de cromação. 2.cromação : duração de 120 min por rodada 3.lavagem das peças : com água fria(na sala de preparação das peças)	1.discreta hiperemia de septo nasal 2.eventual : ardor nos olhos, tosse e lombalgia 3.frequente : rinorréia
3	32	4	5	S	S	S	2	du	Além dos itens 1,2 e 3 , efetua limpeza das com solvente. Obs.: Os cromadores 2 e 3 utilizam máscara no momento de colocar e retirar as peças do barramento	1.eventual : cefaléia, palpitação e lombociatalgia 2.frequente : ardor e prurido nos olhos, irritação na garganta e tosse
4	32	2	50	S	S	S	3	dc	1.cromação : 2 a 8 min por etapa 2.lavagem da peças: com água fria(2 tanques seguidos) e água quente	Não efetuado, Queixou-se que a garganta queimava
5	41	2	50	S	S	S	3	dc	Executa as mesmas operações do cromador 4 Obs.:Os parâmetros operacionais para a cromação(voltagem, corrente e tempo)são controlados automaticamente. As avaliações realizadas com os cromadores foram realizadas em anos diferentes mas seguidos.	Não efetuado
6	30	6	25	S	S	S	4	dc	1.desmontagem das peças da gancheira : esporadicamente 2.cromação : 2 a 3 min. por etapa 3.lavagem das peças :com água fria(2 tanques) e quente	1.discreta hiperemia do septo nasal 2.pele : lesões no ante-braço direito(erupção cutânea,prurido queimaduras químicas). 3.frequente : secreção nasal abundante, sintomas de sinusite tosse seca noturna,cefaléia
7	34	6	7	S	S	S	5	dc	1.acompanhamento do processo de niquelação 2.cromação :5 a 6 min por etapa 3.lavagem das peças : com água quente	1.eventual : prurido nasal
8	49	2	7	S	S	S	6	dc	1.acompanha todo o processo: desengraxe,cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo 2.cromação : 7 min por etapa	1.Não efetuado, Coceira interna no nariz;alergia a luva
9	25	3	4	S	S	N	7	du	1.preparação das peças : proteção das partes que não serão cromadas. 2.cromação : média de 120 min 3.lavagem das peças : com água fria e quente	1.septo nasal perfurado após 5 meses de trabalho
10	24	3	4	S	S	N	7	du	Executa as etapas 2 e 3, além de ser torneiro mecânico no mesmo ambiente de trabalho	1.septo nasal perfurado após 4 meses de trabalho
11	50	4	4	S	S	N	7	du	Executa a etapa 1 e as vezes as etapas 2 e 3	1.ulceração no septo nasal
12	20	0,5	15	S	S	N	8	du	1.preparação das peças : proteção das partes que não serão cromadas 2.cromação: 6 a 24 horas 3.lavagem da peças : com água fria Obs.:Esporadicamente efetua a etapa 2 e 3	1.septo nasal perfurado 2.frequente :coriza epistaxis
13	47	19	15	S	S	N	8	du	1.Efetua as etapas 1, 2 e 3	1.septo nasal perfurado 2.frequente :coriza epistaxis 3.dispnéia
14	34	11	15	S	S	N	8	du	1.Efetua as etapas 2 e 3, alem da supervisão da cromação	1.septo nasal perfurado 2.frequente :coriza epistaxis 3.lesões na mão causada por ácido crômico
15	50	18	15	S	S	N	8	du	1.Efetua as etapas 1, 2 e 3 Obs:Os cromadores 12,13 e 15 ficam por 45 min p/h em bancadas situadas a 8 m dos tanques	1.frequente: coriza epistaxis 2.dispnéia
16	23	0,5	50	S	S	S	9	dc	1.Colocação das peças nas gancheiras 2.Colocação das peças para cromação	1.frequente:coriza epistaxis, tosse, coceira
17	18	0,1	50	S	S	S	9	dc	1.Retira as peças da cromação:2 min p/etapa 2.lavagem das peças :com água fria e quente	1.ulceração profunda no septo nasal,sangramento das narinas

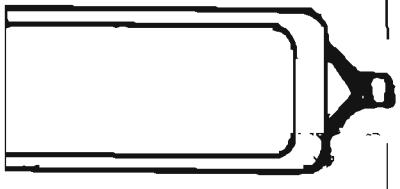
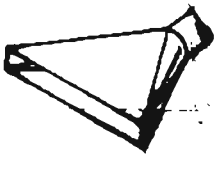
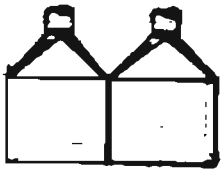
LEGENDA : Tr = nro.do trabalhador; Id = idade(anos);Is =tempo de serviço(anos)
Te = tempo de exposição(min/h trabalho);E.P.I.= equipamento de proteção individual;B=botas;L=luvas;A=avental
Lo=nro.da indústria; To = tipo de cromação du = duro ; dc = decorativo ; S = sim; N = não

TABELA 9: DADOS AMBIENTAIS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS BANHOS DAS INDÚSTRIAS AVALIADAS

Ind	Número de Empregados	Tipo de Cromação	Tanques				Ventilação no Local de Trabalho	Condições Operacionais do Banho		
			Capac.(L)	Exaus.	B.P.	E.S.		Voltagem(V) Média	Corrente(A) Média	Temperatura(°C) Média
1	7	Cr duro	3.500 2.500 1.000 1.800	N N N N	S S S S	S S S S	Natural Insuficiente	5,5	1.900	60
2	21	Cr duro	1.500	N	S	N	2 exaustores no teto. Natural e insuficiente	6,0	400	54
3	495	Cr decor.	1.000	S	S	S	2 ventiladores tipo faca Natural e insuficiente	5,0	600	40
4	29	Cr decor.	1.600	S	S	S	3 exaustores helicoidais Natural e suficiente	6,0	600	45
5	45	Cr decor.	1.650	S	S	N	Natural e suficiente	5,0	250	50
6	35	Cr decor.	2.200	N	N	N	Natural e suficiente	10,0	1.200	30
7	3	Cr duro	4.000	S	S	N	Natural e suficiente	12,0	1.200	50
8	40	Cr duro	8.500 10.000 4.200	S S S	N N N	N N N	Natural e insuficiente	7,5	1.600	50
9	12	Cr decor.	1.340 1.340	S S	N N	N N	Natural e insuficiente	12,0	1.500	45

LEGENDA: Ind.= indústria ; decor. = decorativo ; Exaust.= exaustão ; B.P. = Bolas de Polipropileno
E.S. = Espuma Seladora ; N = não ; S = sim

TABELA 10 - DADOS SOBRE AS AVALIAÇÕES DOS SISTEMAS DE EXAUSTÃO DOS TANQUES DE CROMAÇÃO

IND.	TIPO DE BANHO E CONDIÇÕES DE TRABALHO	TIPO DE CAPTOR	AVALIAÇÃO	CONCENT.AMBIENTAL CONCENT.BIOLÓGICA
8	.2 tanques de cromo duro .condições de trabalho muito desfavoráveis	.Frestas laterais, com uma tomada de exaustão na extremidade do tanque 	.velocidade de contrôle insuficiente .nro. de tomadas de exaustão inadequadas .geometria inadequada .correntes cruzadas não controladas	. Cr-ar(M.G.) igual a 49,8 µg/m3 . Cr-U - o L.T.B. foi ultrapassado
3	.2 tanques de cromo decorativo .condições de trabalho satisfatórias	.Multifresta na lateral do tanque, com uma tomada de exaustão 	.velocidade de contrôle insuficiente .nro. de tomadas de exaustão insuficiente .geometria adequada .correntes cruzadas parcialmente controladas	.Cr-ar(M.G.) igual a 8,2 µg/m3 . Cr-U - valores idênticos a de trabalhadores não expostos
4	.2 tanques de cromo decorativo .condições de trabalho insatisfatórias	.Fresta lateral na extremidade oposta ao operador, com única tomada de exaustão 	.velocidade de contrôle próxima do suficiente .nro.de tomadas de exaustão inadequada .geometria inadequada .correntes cruzadas não controladas	.Cr-ar(M.G.) igual a 9,8 µg/m3 .Cr-U - o L.T.B. foi ultrapassado
9	.2 tanques de cromo decorativo .condições de trabalho excessivamente desfavoráveis	.Duas capelas contíguas com tomadas de exaustão no topo 	.velocidade de contrôle insuficiente .nro. de tomadas de exaustão inadequada .geometria totalmente inadequada	.Cr-ar(M.G.) igual a 64,6 µg/m3 - L.T. ultrapassado Cr-U - o L.T.B. foi ultrapassado

6.2.1.INDÚSTRIA 1

Esta cromação é de cromo duro, e possui dois cromadores sendo que um deles é o dono da galvânica, e esporadicamente auxilia o cromador que denominaremos de (1).

O cromador 1 tem 48 anos, trabalha há 20 anos na função, passa 30 minutos/hora de trabalho perto dos tanques de cromação, prepara as peças a serem cromadas (pintando com tinta plástica ou enrolando fitas plásticas nas partes que não podem ser cromadas), retira as peças antes do término da cromação para medir a camada depositada e observar sua qualidade, e ainda coloca e retira as peças dos tanques de cromação.

Nos outros trinta minutos prepara peças menores, numa dependência ao lado do setor de cromação.

As peças ficam cromando num tempo que varia de 40 a 80 minutos de um modo geral. As que são recobertas com camadas de cromo de 0,02 mm necessitam de um tempo de cromação de 60 minutos; para camadas de 0,1 mm o tempo de cromação é de 240 minutos de acordo com a corrente catódica utilizada.

Após a cromação as peças são lavadas com água fria e em seguida com água quente, e nesta etapa normalmente o cromador é auxiliado por outros trabalhadores.

Eles utilizam luvas e botas de borracha, mas não lhes são fornecidos aventais de borracha.

A ventilação no local de trabalho é insuficiente, tendo apenas uma clarabóia na sala onde estão situados três dos quatros tanques, todos eles sem exaustão.

A iluminação natural é deficiente , mas a artificial é adequada.

Há uma "janela" ligando uma dependência a outra onde encontra-se o quarto tanque de cromação utilizado para peças acima de 100 quilos que são ali colocadas com o auxílio de um pequeno guindaste.

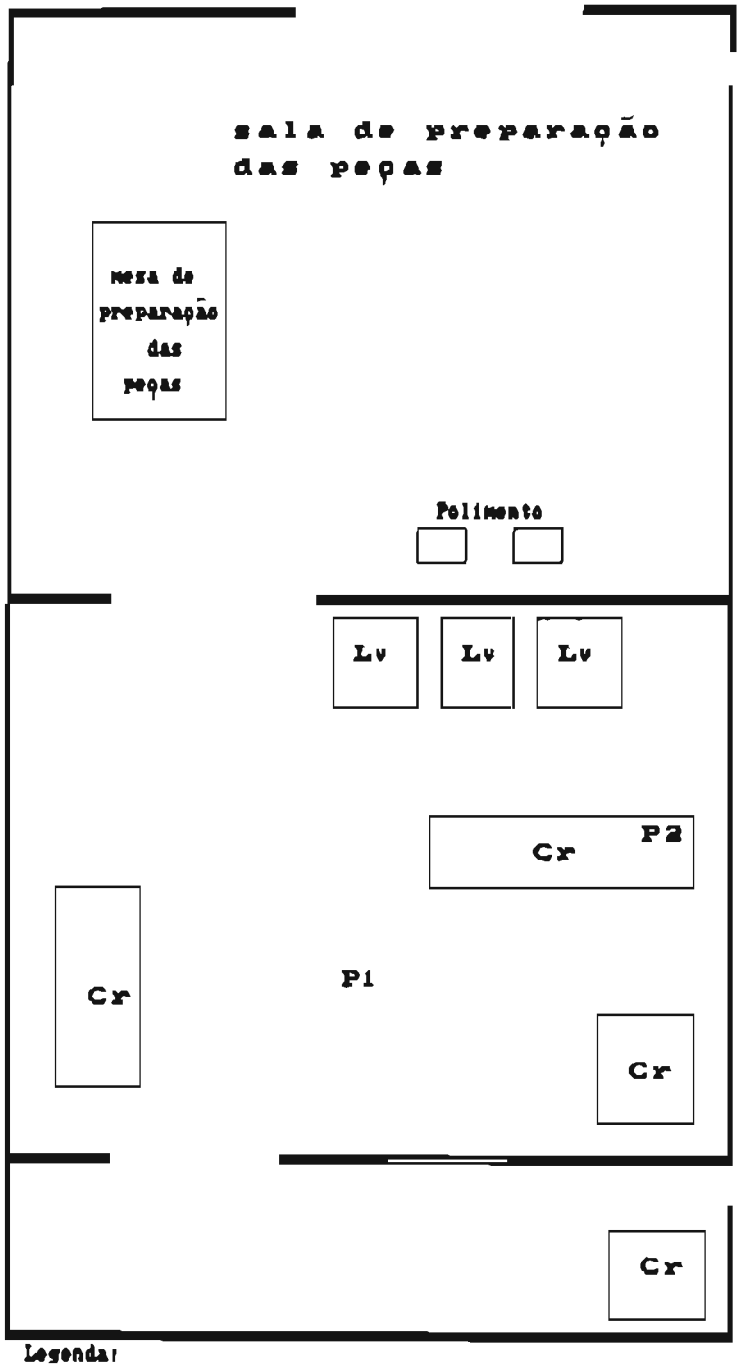
Uma parte dessa dependência fica a céu aberto, com uma ventilação natural adequada.

A planta desta galvânica é apresentada na figura 23.

Em função da não exaustão nos tanques e da má ventilação natural existente nesta indústria, o cromador que possui o septo nasal perfurado, sente, constantemente, ardência no nariz só amenizada quando se adiciona mais tenso-ativo nos banhos que em conjunto com as bolas de polipropileno existentes diminuem, mas não eliminam, a evolução da névoa de ácido crômico para o ambiente. Este fato é comprovado não só pelos resultados obtidos na avaliação de cromo no ar, como também pela parede dos setores de cromação que estão alaranjadas, característica da coloração do ácido crômico.

Em função dessas condições do local de trabalho, realizamos avaliação ambiental de cromo no ar efetuando três coletas individuais contínuas e seis estacionárias, sendo três no centro da sala(ponto P1) e as outras três perto de um dos tanques(ponto P2), conforme figura 23 .

A indústria possui um "refeitório" onde os operários fazem as refeições mas trazem comida de casa.



Legenda:

Cr-banho de cromo Lv - água de lavagem

linhas: cheias - paredes ; duplas- janelas
espaço vazios entre as linhas - portas

Pontos P1 e P2 - amostragem estacionária

Obs.: Planta fora de escala

Figura 23- Planta da indústria 1 - Cromo duro

6.2.2. INDÚSTRIA 2

Esta indústria trabalha com cromo duro, possuindo dois cromadores que executam a mesma tarefa.

O cromador 2 tem 40 anos, trabalha há 14 anos na função e há 8 anos como niquelador na mesma empresa. O cromador 3 com 32 anos trabalha há 4 anos nessa atividade.

Eles preparam as peças nas gancheiras, põem e retiram as peças a serem cromadas nos tanques de cromação. Além disso o cromador 3 limpa as peças com solvente antes de colocá-las nas gancheiras.

As peças ficam cromando em média 2 horas.

Após a cromação as peças são lavadas com água fria e quente.

Os cromadores, nesta indústria, passam 5 minutos/h de trabalho perto do tanque de cromação no momento da colocação, retirada e lavagem das peças.

Para efetuar essa operação , eles usam máscara apropriada, luvas, botas e avental de borracha.

No restante do período eles preparam as peças numa dependência ao lado do setor de cromação.

A ventilação e a iluminação, tanto no setor de cromação como na sala de preparação das peças, é insuficiente, existindo dois exaustores no teto, um "vitraux" no lado esquerdo da sala de cromação e clarabóia.

Como não há forro nas dependências onde se a preparam as peças e no setor de cromação, há comunicação pela parte superior.

A planta desta galvânica está na figura 24.

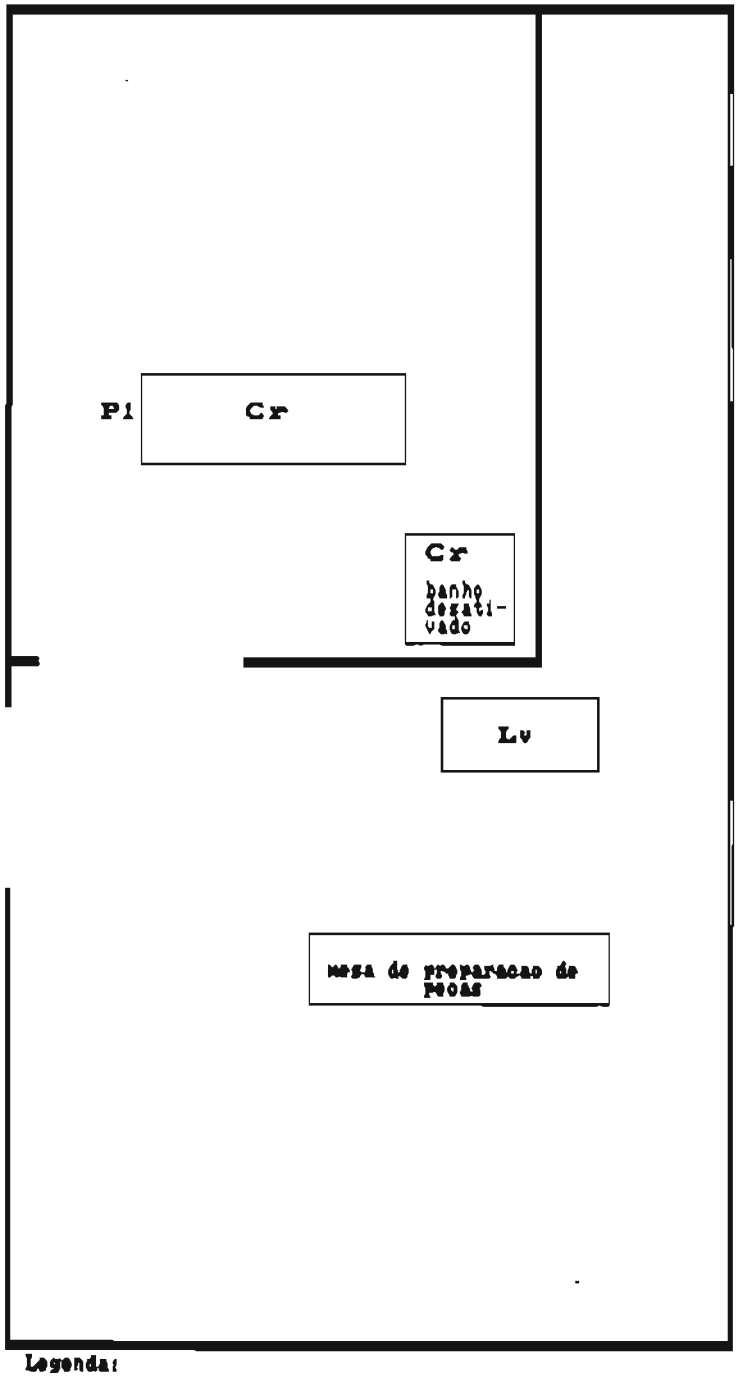
Funcionando, há apenas um tanque de cromação sem exaustão e na superfície do banho empregam bolinhas de isopor formando uma camada que atenua a liberação da névoa de ácido crômico. Mas mesmo assim, durante a cromação há um afastamento das bolinhas , principalmente ao redor das gancheiras, por causa da formação de gás hidrogênio e conseqüentemente da névoa de ácido crômico.

Provavelmente, em função do exposto anteriormente, no exame médico realizado com os cromadores foi constatado que: o cromador 2 têm, constantemente, rinorréia e eventualmente tosse, ardor nos olhos. Apresenta discreta hiperemia de septo nasal. O cromador 3, têm, com frequência, ardor e prurido nos olhos, irritação na garganta e tosse.

É possível que o uso do solvente utilizado na limpeza das peças contribua para essa situação, além da exposição ao ácido crômico.

Em função dessas condições do local de trabalho, realizamos avaliação ambiental de cromo no ar efetuando três coletas individuais contínuas e duas estacionárias, esta última perto do tanque- ponto P1 - figura 24 , numa altura correspondente à zona respiratória dos trabalhadores, aproximadamente 1,50 m do piso.

Os cromadores efetuam suas refeições em um refeitório adequado fora da área de trabalho.



Legenda:

Cr-banho de cromo Lv - água de lavagem

linhas: cheias - paredes ; duplas- Janelas
espaço vazios entre as linhas - portas

Ponto P1 - amostragem estacionária

Obs.: Planta fora de escala

Figura 24 - Planta da indústria 2 - Cromo duro

6.2.3. INDÚSTRIA 3

Esta cromação é de cromo decorativo, tendo sido avaliada em dois anos consecutivos: em março de 1989 e fevereiro de 1990.

Em março de 1989 havia somente o cromador 4. Em fevereiro de 1990 havia o cromador 5, estando o cromador 4 de reserva.

O cromador 4 e 5 têm respectivamente, 32 e 41 anos, trabalham há dois anos na função.

O trabalho dos cromadores é intenso, passam 50 minutos/h de trabalho perto dos dois tanques de cromação que possuem exaustão. Os banhos contêm bolinhas de polipropileno e espuma tenso-ativa que auxiliam na eliminação da névoa de ácido crômico.

A etapa de cromação que dura de 2 a 8 minutos dependendo do tipo de peça a ser cromada, é controlada automaticamente - tempo, amperagem e voltagem.

Os cromadores utilizam para execução do seu trabalho, luvas compridas, botas e avental de borracha.

Esta é uma grande galvânica, com setores de fosfatização, zincagem, cadmiação, prateação, douração e cromação, mas esses vários setores não estão isolados em termos de condições ambientais.

O ar do ambiente de trabalho é "pesado" com variações no odor, dependendo do setor em que se transita.

No setor avaliado, o de cromação, há apenas dois ventiladores tipo faca, e a ventilação natural é insuficiente.

A iluminação artificial é adequada.

Na figura 25 temos a planta do setor de cromação com a disposição dos vários banhos.

Nesse setor trabalham em média 18 operários.

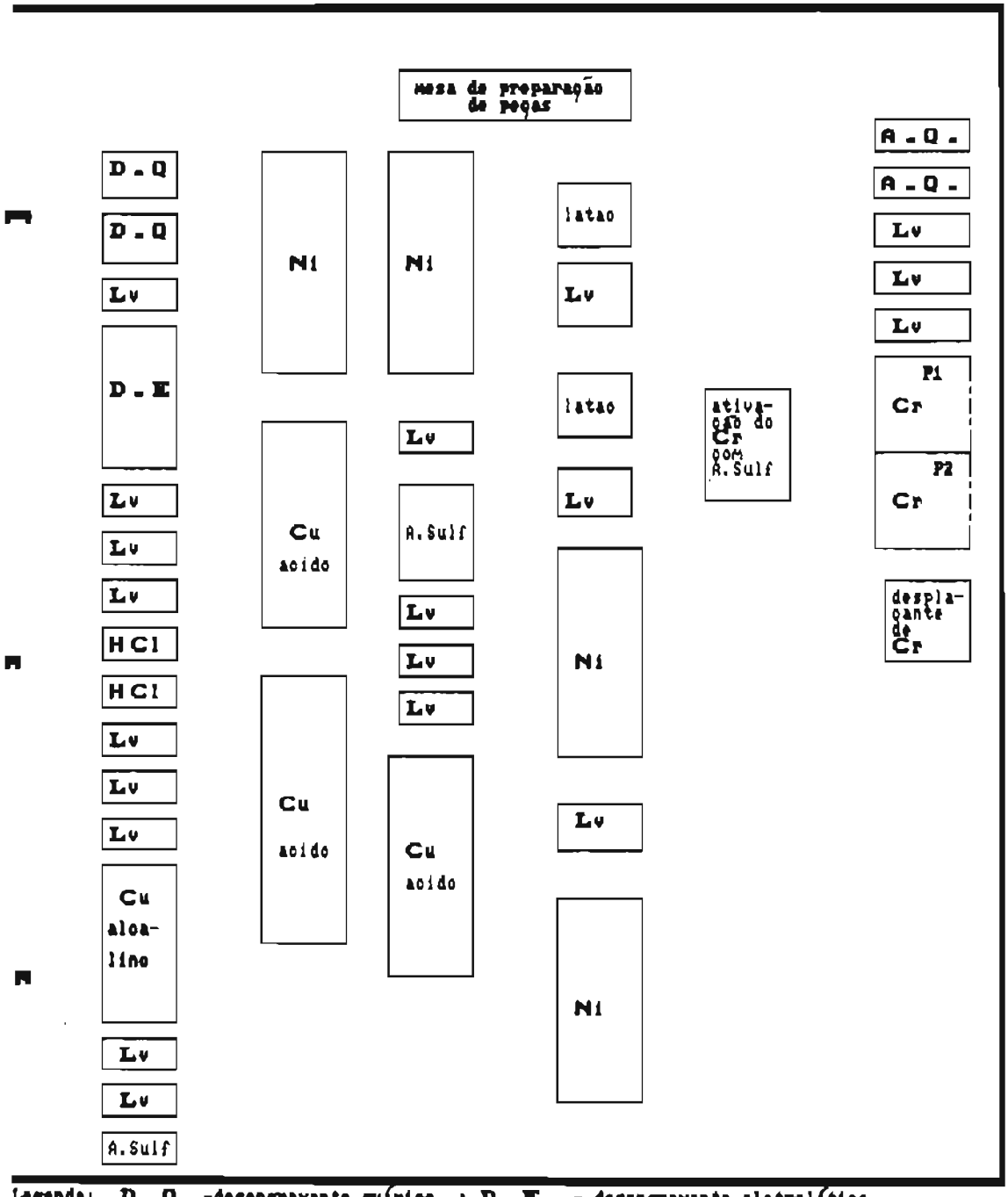
Os dois cromadores não fizeram exame médico, mas o cromador 4 reclamava que a garganta queimava. Este cromador tinha um procedimento interessante no sentido de proteger sua saúde das possíveis névoas não captadas pelo sistema de exaustão: segurava a respiração no momento de retirar as gancheiras do barramento onde elas são dependuradas.

Realizamos a avaliação ambiental de cromo no ar efetuando duas coletas contínuas para o cromador 4, sendo que na semana avaliada sexta feira foi feriado, e três coletas contínuas para o cromador 5.

Para verificarmos a eficácia do sistema de exaustão existente nos dois tanques, efetuamos avaliação estacionária(março de 1990) com cinco coletas contínuas parciais, sendo duas delas efetuadas no tanque denominado de 1 (Ponto P1) e três delas no tanque denominado de 2 (Ponto P2) com os filtros localizados a 50 cm de altura do barramento , acima portanto da fresta de captação(vide figura 25.

Essas alturas correspondem á região da zona respiratória do cromador no momento em que ele se curva para retirar as gancheiras do barramento.

Esta indústria possui restaurante próprio.



Legenda: D - Q - -desengraxante químico ; D - E - - desengraxante eletrolítico
Cu - banho de cobre; Ni - banho de níquel; Cr-banho de cromo; Lv - água de lavagem
A.Sulf - - ácido sulfúrico; A - Q - -água quente
linhas: cheias - paredes ; duplas- janelas; espaço vazios entre as linhas - portas e tracejadas no tanque - exaustão
Pontos P1 e P2 — amostragem estacionária ▪ - colunas de sustentação
Obs.: Planta fora de escala

Figura 25- Planta da indústria 3 —Cromo decorativo

6.2.4.INDÚSTRIA 4

Esta cromação é de cromo decorativo, tendo sido avaliada em fevereiro de 1989 e março de 1990, possuindo apenas um cromador que era o mesmo nas duas ocasiões.

O cromador 6 tem 30 anos, trabalha há 6 anos nesta função e passa 25 minutos/h de trabalho perto dos dois tanques de cromação que possuem sistema de exaustão com os banhos contendo bolas de polipropileno e espuma tenso-ativa. Ele coloca e retira as peças dos banhos de cromação, lava-as em tanques de água de lavagem, sendo que o último tem água quente com insuflação de ar no fundo .

O tempo de cromação é de 2 a 3 minutos, e o trabalho do cromador é relativamente intenso.

Para execução do seu trabalho, o cromador usa luvas, botas e avental de borracha.

Esta indústria é de auto-peças com o setor de galvânica dividido em zincagem e cromação.

São vinte e nove os empregados desses setores.

A ventilação do local de trabalho é insuficiente, existindo três exaustores helicoidais e um "vitraux".

A iluminação do local é adequada.

A planta do setor de cromação está na figura 26..

Nos exames médicos realizados com o cromador constatou-se discreta hiperemia do septo nasal, lesões no ante-braço direito causadas por contato com o ácido crômico e secreção nasal abundante.

Realizamos avaliação ambiental de cromo no ar, efetuando duas coletas individuais contínuas em 1989 e três em 1990.

Para verificarmos a eficácia do sistema de exaustão existente nos dois tanques de cromação, realizamos avaliação ambiental estacionária de cromo no ar(1990), efetuando seis coletas contínuas parciais. Em três delas os filtros foram colocados a 30 cm de altura do barramento do tanque denominado 35 (Ponto P1), uma com o filtro colocado a 45 cm de altura do barramento do tanque denominado 36 (Ponto P2). Esses dois pontos situavam-se acima da fresta do captor do sistema de exaustão.

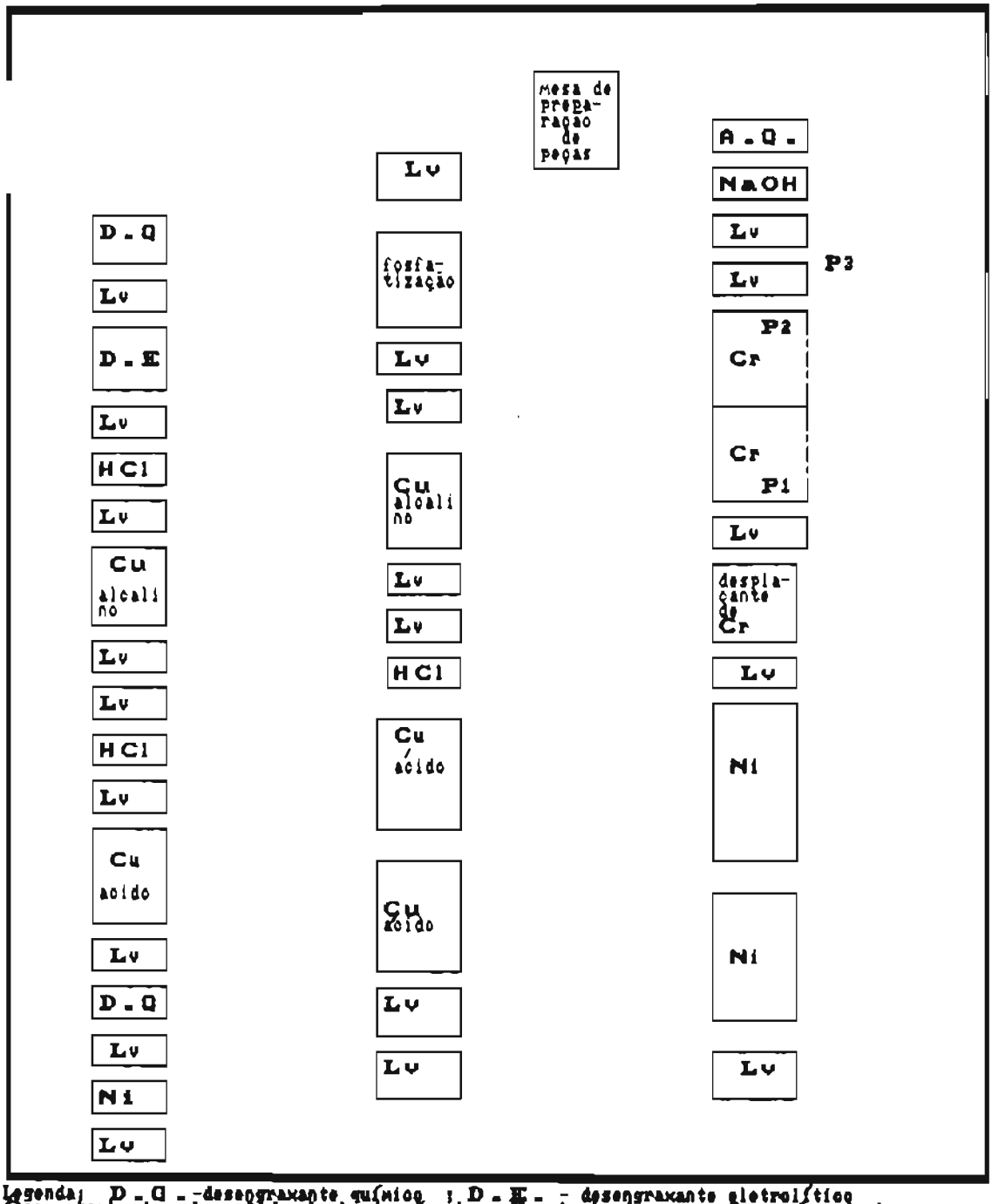
Essas alturas correspondem à região da zona respiratória do cromador no momento em que ele se curva para retirar as gancheiras do barramento.

Uma outra coleta, realizada no ponto P2, foi rejeitada devido à variação maior que cinco por cento no fluxo da bomba coletora.

Observando que a parede perto do primeiro tanque de enxaguamento das peças estava completamente alaranjada, cor característica do ácido crômico, efetuamos as outras duas coletas da avaliação ambiental estacionária, com o filtro colocado 70 cm acima do tanque de enxaguamento(ponto P3).

Estes pontos são mostrados na figura 26.

O cromador faz suas refeições em restaurante da própria indústria.



Legenda: D.Q. -desengraxante químico ; D.E. - desengraxante eletrolítico
Cu - banho de cobre; Ni - banho de níquel; Cr-banho de cromo; Lv - água de lavagem
A.Q. -água quente
Linhas: ondas - paredes ; duplas- janelas; espaço vazios entre as linhas - portas
e tracejadas no tanque - exaustão
Pontos P1, P2 e P3 - amostragem estacionária
Obs.: Planta fora de escala

Figura 26- Planta da indústria 4 -Cromo decorativo

6.2.5.INDÚSTRIA 5

Esta cromação é de cromo decorativo, possuindo apenas um cromador.

O cromador 7 tem 34 anos, trabalha há 6 anos na função, e passa 7 minutos/hora perto do tanque de cromação que possui sistema de exaustão com o banho contendo bolas de polipropileno, mas sem espuma tenso-ativa.

O tempo de cromação é de 5 a 6 minutos por etapa. Esse cromador faz também a fase de niquelação da seqüência normal da linha de cromação.

Para execução do seu trabalho, o cromador usa luvas, botas e avental de borracha.

Esta indústria tem um setor de auto-peças e no setor da galvânica há fosfatização, zincagem e a linha de cromação.

Os dois setores estão dispostos num mesmo galpão, com boa iluminação, boa ventilação natural resultado de amplos "vitraux".

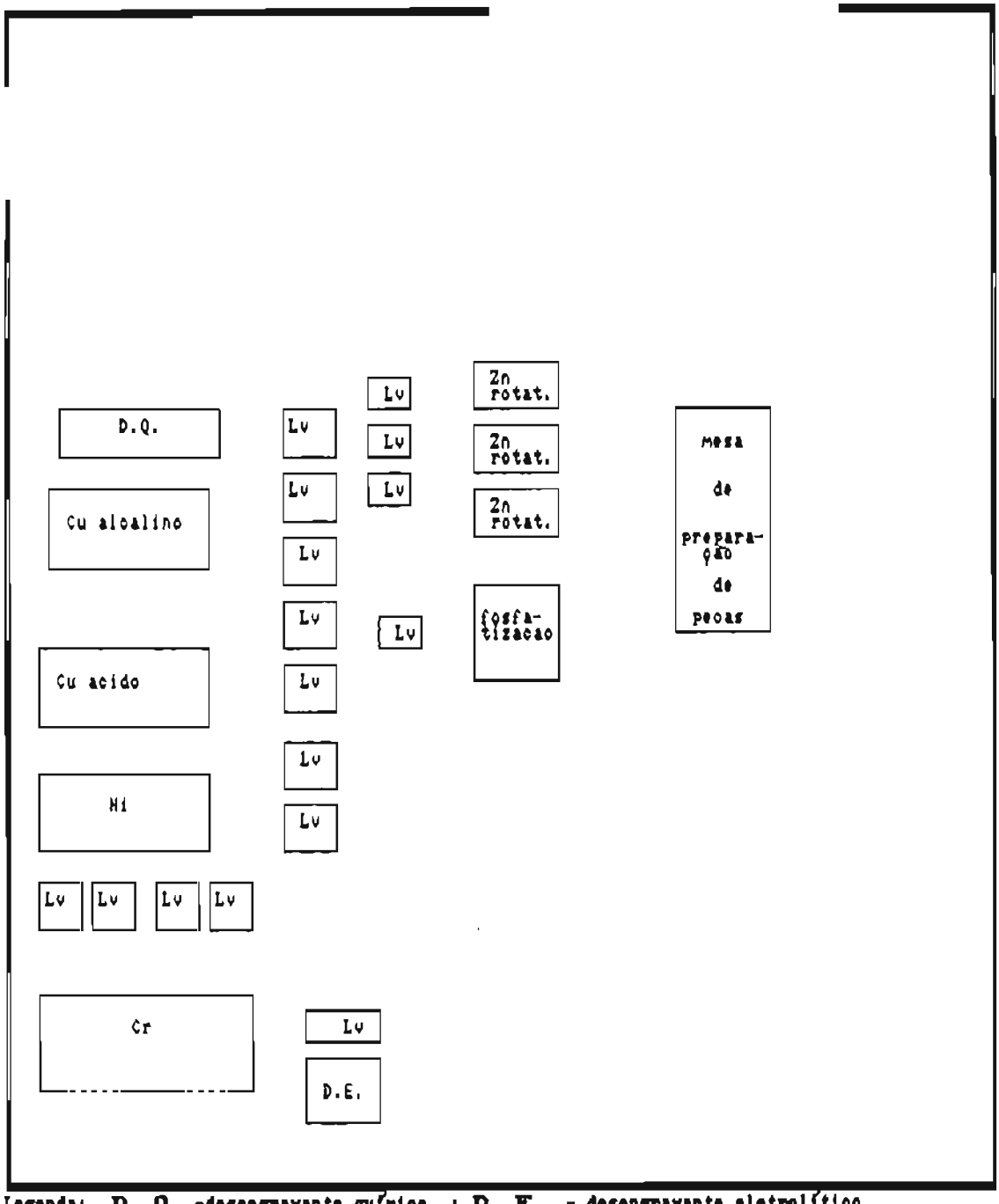
De todas as galvânicas avaliadas era a única que estava executando uma completa remodelação com construções novas, exaustão e lavagem dos gases provenientes da decapagem ácida, exaustão nos tanques de cromação, além do tratamento das águas residuais.

A planta desta galvânica está na figura 27.

O exame médico do cromador constatou eventual coceira nasal.

Realizamos avaliação ambiental de cromo no ar, efetuando coletas contínuas individuais durante toda a semana de trabalho.

A indústria possuía refeitório em local separado da parte industrial.



Legenda: D - Q - desengraxante químico ; D - E - desengraxante eletrolítico
Cu - banho de cobre; Ni - banho de níquel; Cr - banho de cromo; Lv - água de lavagem

linhas : cheias - paredes ; duplas - janelas; espaço vazios entre as linhas - portas e tracejadas no tanque - exaustão

Obs.: Planta fora de escala

Figura 27- Planta da indústria 5 -Cromo decorativo

6.2.6. INDÚSTRIA 6

Esta cromação é de cromo decorativo, possuindo apenas um cromador.

O cromador 8 tem 49 anos, trabalha há 2 anos na função e passa 2 minutos/hora de trabalho perto do tanque de cromação que não possui exaustão, bolas de polipropileno ou espuma tenso-ativa.

O trabalhador auxilia em todas as etapas da linha de cromação desde o desengraxamento das peças até a cromação. O tempo de cromação é de 7 minutos por etapa. Para execução do seu trabalho, ele usa luvas, botas e avental de borracha.

Esta galvânica ocupa um prédio de três andares, com os processos de zincagem, fosfatização e a linha de cromação, distribuídos em cada andar. O setor de cromação fica no segundo andar.

A ventilação do local é boa, com "vitraux" amplos.

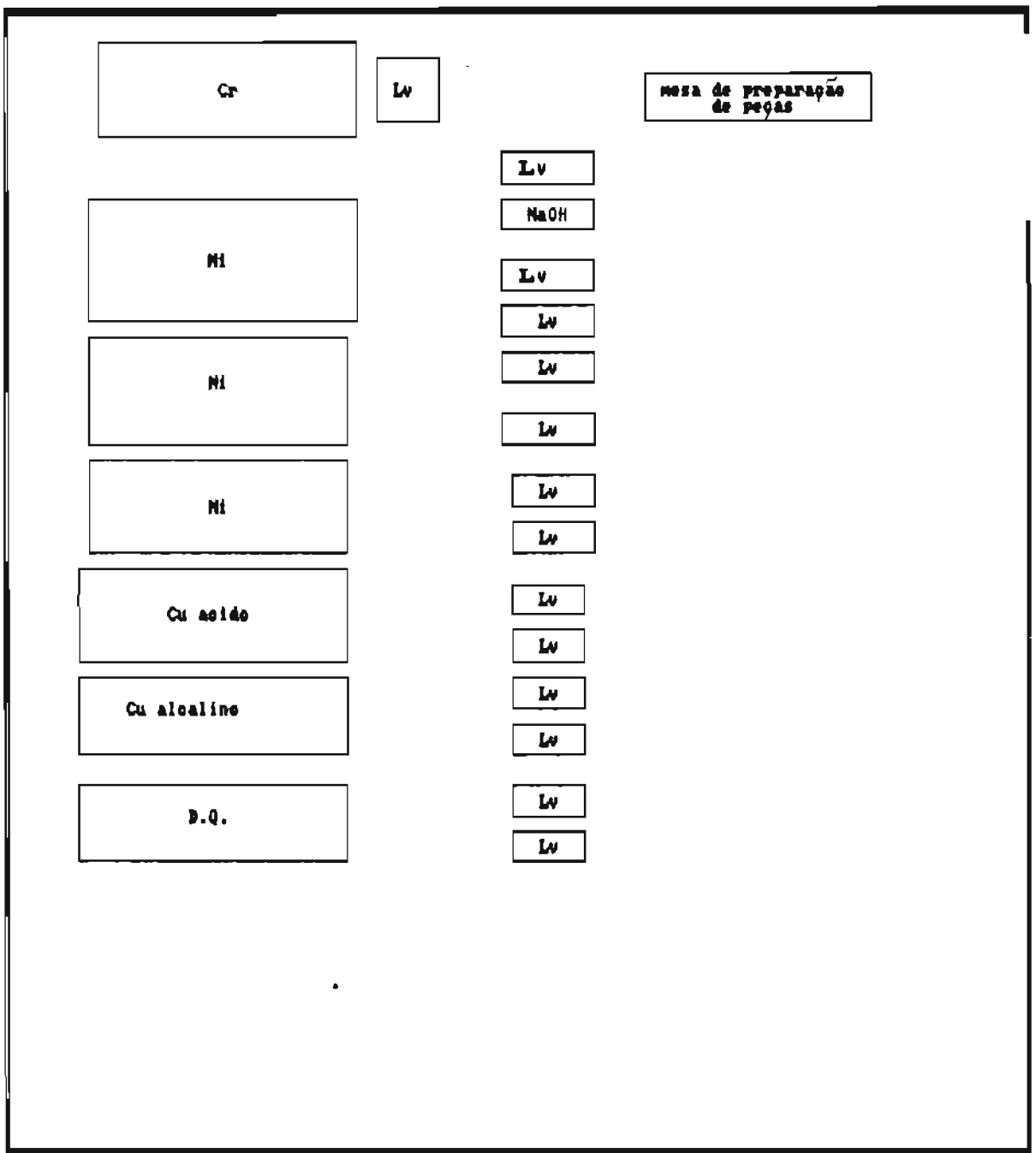
O setor é bem iluminado, tanto natural como artificialmente.

A figura 28 mostra a planta desse setor.

Apesar do tanque de cromação não possuir exaustão, o proprietário da galvânica quebrou todos os vidros dos "vitraux" obtendo-se uma ventilação natural " excelente", apesar de provocar desconforto para os trabalhadores no inverno.

O exame médico do cromador não foi realizado, mas ele alegou que tinha coceira no nariz e alergia ao tipo de luva utilizada.

Procedemos à avaliação ambiental de cromo no ar, efetuando coleta contínua individual, durante toda a semana de trabalho.



Legenda: D.Q.-desengraxante químico ; Cu - banho de cobre; Ni - banho de níquel; Cr-banho de cromo; NaOH - solução para Cr ; Lv - água de lavagem

linhas: cheias - paredes ; duplas- janelas; espaço varios entre as linhas - portas e tracejadas no tanque - exaustão

Obs.: Planta fora de escala

Figura 28- Planta da indústria 6 -Cromo decorativo

6.2.7.INDÚSTRIA 7

Esta cromação, situada em Americana, é de cromo duro, e foi avaliada por solicitação do Programa de Saúde do Trabalhador de Campinas, pois cinco trabalhadores com perfuração do septo nasal foram afastados do trabalho.

Por ocasião de nossa avaliação, trabalhavam no local três cromadores.

O cromadores 9 e 10 têm respectivamente 25 e 24 anos, trabalham há 3 anos na função, e o cromador 11 tem 50 anos e trabalha há 4 anos.

Todos eles passam 7 minutos por hora de trabalho perto do tanque de cromação que possui sistema de exaustão para colocação e retirada das peças que normalmente são pesadas.

O tempo médio de cromação das peças é de 120 minutos e, após esta etapa, são lavadas com água fria e quente.

Para execução do seu trabalho, os cromadores usam luvas, botas de borracha, não lhes sendo fornecidos aventais de borracha.

A preparação das peças é feita pelos cromadores 9 e 11 numa bancada situada a 6 metros do tanque de cromação.

Os cromadores 9 e 10 ainda executam respectivamente, trabalhos em torno de lixa que é utilizado para "acertar" a espessura de cromo depositada e torno mecânico. Essas máquinas estão situadas a 8 metros do tanque de cromação.

Esta indústria funciona num galpão onde estão localizados três tanques de cromação- dois deles desativados e as máquinas citadas anteriormente.

A ventilação do local de trabalho é insuficiente,mas a iluminação do local é adequada.

A planta desta cromação está na figura 29 .

Nos exames médicos realizados com os trabalhadores constatou-se perfuração de septo nasal nos cromadores 9 e 10 respectivamente após cinco e quatro meses de trabalho nesta cromação e no cromador 11 ulceração profunda no septo nasal.

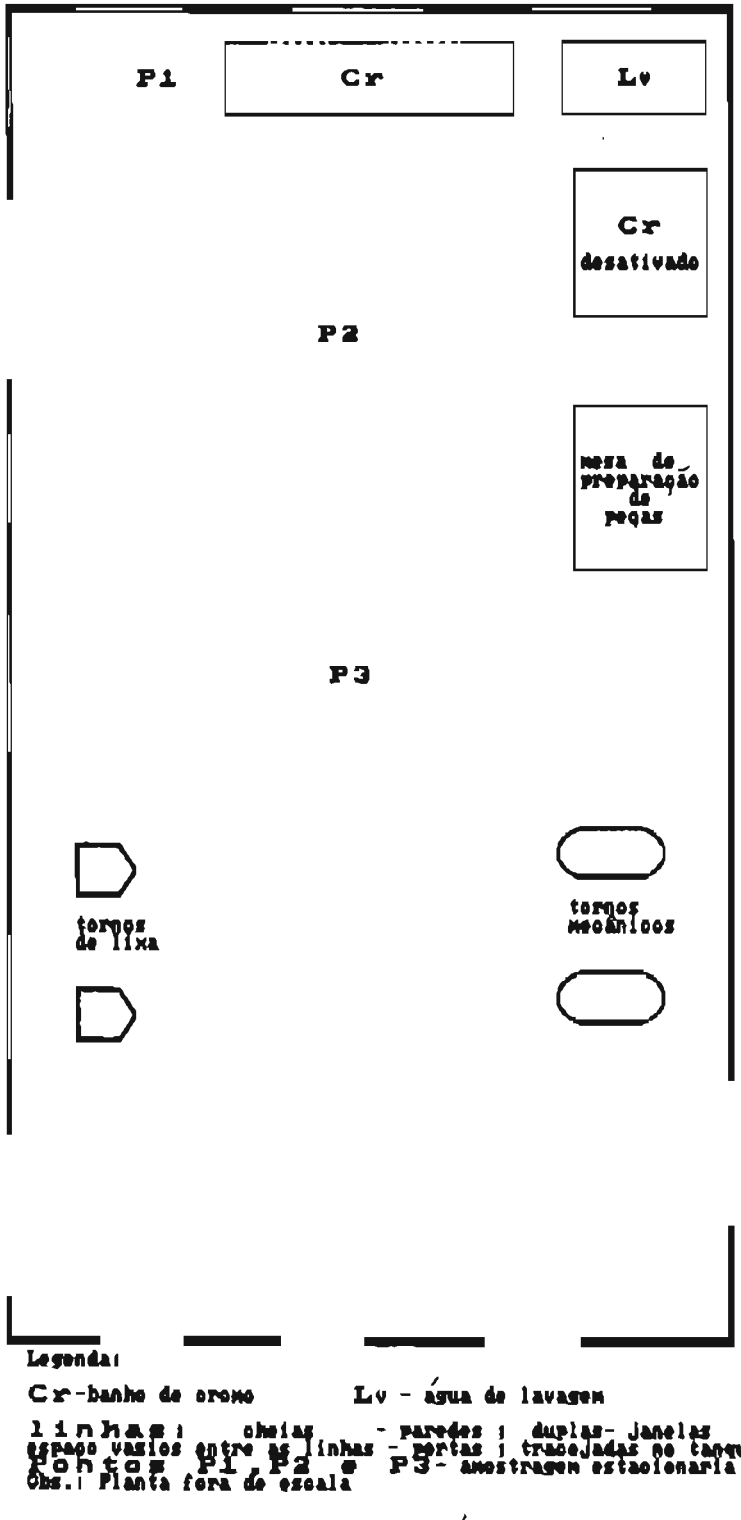
Em função do pouco tempo de permanência dos cromadores perto do tanque de cromação, optamos por realizar a maior parte das avaliações ambientais de cromo no ar na forma estacionária com sete coletas contínuas parciais: três delas com os filtros situados há 1 metro de distância do tanque(ponto P1); duas delas com os filtros situados há três metros de distância do tanque(ponto P2) e uma com o filtro situado a 8 metros de distância dos tanques(ponto P3) perto do local onde passavam a maior parte do tempo os cromadores sempre com os filtros numa altura correspondente à região da zona respiratória dos trabalhadores. Esses pontos são mostrados na figura 29.

Efetuamos ainda duas coletas individuais, na terça e quarta feira, com um tempo médio de coleta de 6 horas, sendo que na terça feira o cromador ficou muito tempo retificando uma peça longe do tanque de cromação. Na quarta

feira ficou perto do tanque 35 minutos durante todo o dia de trabalho.

Realizamos uma avaliação individual pontual com duraçãode 9 minutos por ocasião da retirada de peça do tanque após cromação.

Os trabalhadores têm um "refeitório" onde fazem suas refeições trazidas de casa.



Legenda:

Cr-banho de cromo Lv - água de lavagem

linhas: cheias - paredes ; duplas- janelas
espaço vazios entre as linhas - portas ; tracejadas no tanque - exaustão
Pontos P1, P2 e P3- amostragem estacionaria
Obs.: Planta fora de escala

Figura 29- Planta da indústria 7 - Cromo duro

6.2.8.INDÚSTRIA 8

Esta galvânica é de cromo duro está situada na região de Jacareí, possuindo quatro cromadores.

O cromador 12 tem 20 anos, trabalha há 6 meses na função e nesta indústria.

Os cromadores 13, 14 e 15 têm respectivamente 47 34 e 50 anos de idade, todos eles com longo tempo na função de cromador: 19 , 11 e 18 anos respectivamente de tempo de serviço.

Os trabalhadores passam em média 15 minutos por hora de trabalho perto dos três tanques de cromação que possuem sistema de exaustão, mas sem utilização de bolas de polipropileno e espuma tenso-ativa. Nos outros quarenta e cinco minutos por hora de trabalho, preparam as peças a serem cromadas em bancadas situadas a 8 e 10 metros dos tanques de cromação.

Para executarem seu trabalho, usam luvas, botas de borracha, mas não lhes é fornecido avental de borracha.

A cromação das peças dura de 6 a 24 horas, dependendo do tamanho da peça e da espessura da camada a ser depositada.

Essas peças são colocadas nos tanques com auxílio de guindaste porque, de um modo geral, pesam acima de 100 Kg.

A ventilação do local de trabalho é insuficiente, mas a iluminação do local é adequada.

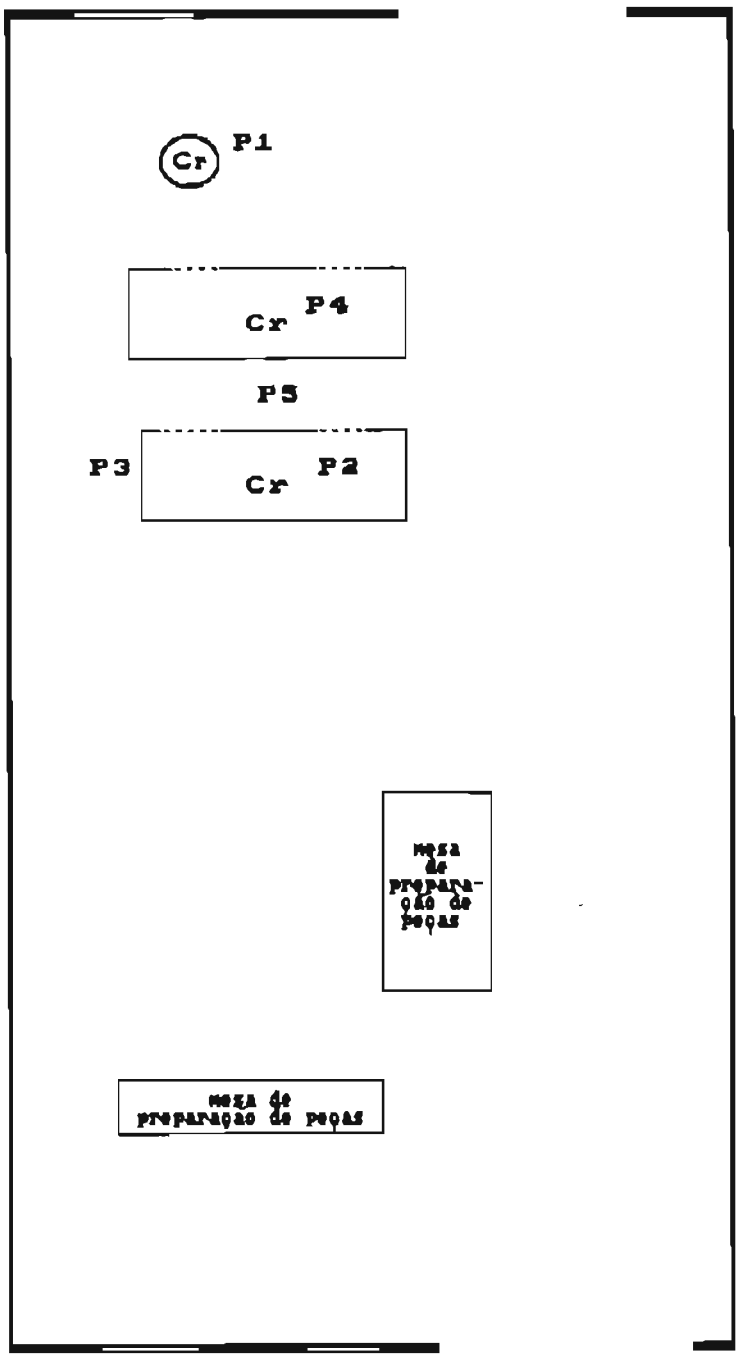
A planta da cromação está na figura 30 .

Nos exames médicos realizados constatou-se: perfuração do septo nasal nos cromadores 12, 13 e 14, sendo que no cromador 12 a perfuração ocorreu provavelmente antes dos cinco meses de trabalho nesta cromação, por uma constatação muito simples: sua esposa dizia que "o nariz dele assobiava" quando ele dormia. Todos eles tinham frequente coriza epistaxes, e o cromador 14 apresentava lesões na mão causada por ácido crômico.

Para verificarmos a eficiência do sistema de exaustão,realizamos avaliação ambiental estacionária de cromo no ar, efetuando nove coletas contínuas parciais:

- três delas perto do tanque cilíndrico(ponto P1) com o filtro colocado numa altura correspondente a região da zona respiratória dos cromadores;
- três outras no tanque 1 , duas delas com filtro a 50 cm acima do barramento e da fresta de captação do sistema exaustor para verificarmos sua eficácia (ponto P2) e a outra com o filtro colocado a 1,50 m de altura do piso(ponto P3), região corresponde à zona respiratória de um trabalhador;
- duas efetuadas perto do tanque 2 (ponto P4) na mesma situação do ponto P3;
-.a última coleta foi efetuada com filtro colocado entre os tanques 1 e 2 (Ponto P5) na mesma situação do ponto P3.

Todos esses pontos estão representados na figura 30.



Legenda:

Cr-banho de cromo Lv - água de lavagem

linhas: cheias - paredes ; duplas- janelas
espaço vazios entre as linhas - portas ; tracejadas no tanque - exaustão
Pontos P1, P2, P3 e P4 — amostragem estacionária
Obs.: Planta fora de escala

Figura 30- Planta da indústria 8 - Cromo duro

6.2.9. INDÚSTRIA 9

Esta é uma grande indústria metalúrgica onde há um setor galvânico com uma cromação de cromo decorativo e nela trabalham dois cromadores.

O cromador 16 tem 23 anos trabalha há seis meses nessa função e o cromador 17 tem 18 anos trabalhando há um mês na função.

O trabalho dos dois cromadores é intenso, passando 50 minutos/h de trabalho perto dos tanques de cromação, mas enquanto o cromador 16 coloca as peças na gancheira e no barramento dos dois tanques o cromador 17 retira as peças dos tanques, lava-as nas água de lavagem, e ainda as retira das gancheiras.

Os dois tanques possuem sistema de exaustão - tipo coifa totalmente inadequados para o processo galvânico. Os banhos possuem espuma tenso-ativa.

Além disso, por esses tanques serem interligados , a lâmina da coifa, perto do tanque de lavagem, faz com que os cromadores ao retirarem as peças, obrigatoriamente deixem cair grande quantidade de respingos de ácido crômico no piso que escorre para as canaletas de águas residuais e daí para o esgoto sem nenhum tratamento.

A ventilação do local é insuficiente, mas a iluminação adequada.

A planta do setor galvânico está na figura 31.

Neste setor há 12 trabalhadores.

Nos exames médicos realizados constatou-se que o cromador 16 tem freqüentemente, coriza epistaxes, tosse , coceira e o cromador 17 tem ulceração profunda no septo nasal com sangramento nas narinas que é a etapa anterior a perfuração do septo nasal.

Essa situação ocorreu em apenas 30 dias de trabalho do cromador, devido ao sistema de exaustão totalmente inadequado que faz com que o cromador ao retirar as peças do barramento fique com sua zona respiratória no fluxo de captação do ácido crômico.

Após o exame médico realizado com esse cromador, um funcionário "graduado" do setor de segurança da empresa, disse que "precisariam contratar trabalhador com septo nasal resistente ao ácido crômico". Infelizmente encontra-se com muita frequência esse tipo de chefe (ou capataz ?) nos trabalhos de campo que realizamos.

A etapa de cromação dura 2 minutos em média.

Os cromadores utilizam para execução do seu trabalho luvas, botas e avental de borracha.

A ventilação do local é insuficiente sendo a iluminação artificial adequada.

Em função da situação relatada anteriormente, realizamos avaliação ambiental de cromo no ar durante toda a

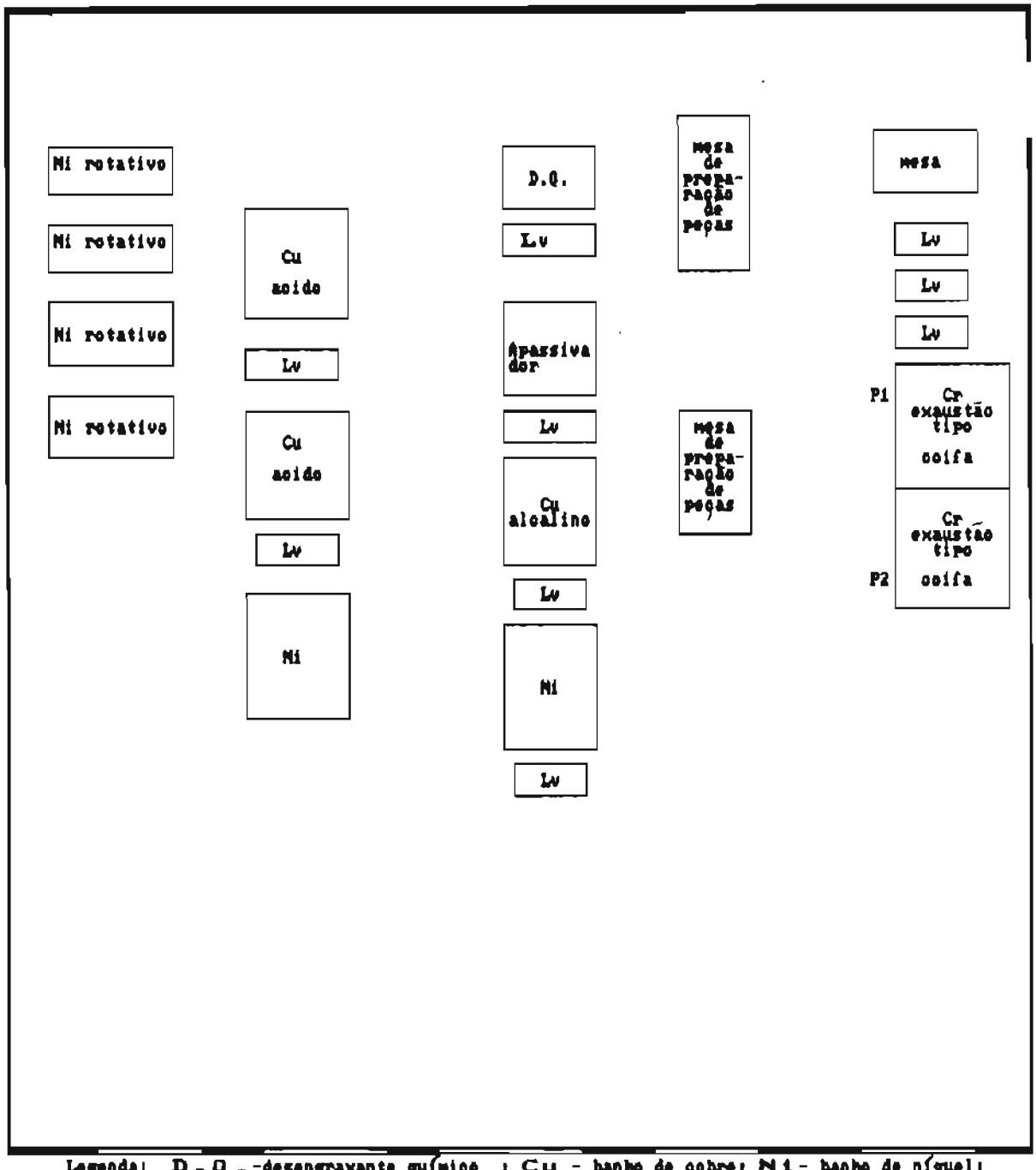
semana de trabalho, efetuando 10 coletas parciais individuais , cinco para cada cromador.

Para verificarmos a que concentração média de cromo o cromador 17 estava exposto, já que era o que retirava as peças do barramento, realizamos a avaliação ambiental estacionária de cromo no ar, efetuando 10 coletas contínuas parciais durante a semana de trabalho, sendo cinco no ponto P1 e as outras cinco no ponto P2 com os filtros colocados na parte externa da coifa numa região que corresponde a altura da zona respiratória dos cromadores.

Esses pontos estão representados na figura 31.

Nesta empresa realizamos avaliação ambiental de níquel no ar e níquel urinário dos dois niqueladores.

A empresa, apesar de grande porte, não possui restaurante próprio e os trabalhadores fazem suas refeições em bares próximos.



Legenda: D.Q.-degengraxante químico ; Cu - banho de cobre; Ni - banho de níquel; Cr-banho de cromo; NaOH - solução para Cr ; Lv - água de lavagem

Linhas: cheias - paredes ; duplas- janelas; espaço vazios entre as linhas - portas e tracejadas no tanque - exaustão

Obs.: Planta fora de escala

Figura 31- Planta da indústria 9 -Cromo decorativo

6.3.Considerações sobre interpretações dos resultados de Cr-ar e Cr-U.

Antes de apresentarmos os resultados tabelados , acrescidos de figuras que vão relacionar a concentração de cromo no ar com cromo urinário segundo os dias da semana, para cada cromador que efetuamos amostragem individual e biológica, é necessário que façamos algumas considerações a respeito de como interpretar os dados de Cr-U e Cr-ar.

Como efetuamos a correção do Cr-U pela concentração de creatinina, compararemos nossos resultados com os limites de tolerância biológico L.T.B.: $Cr\text{-}U_f$ igual a 7,0 µg/g creat.para trabalhadores com pouco tempo de exposição ao cromo(exposição recente) e $Cr\text{-}U_f$ de 18,0-30,0 µg/g creat. como L.T.B. para trabalhadores com tempo de exposição prolongada (Franchini,R. e col. 1984). Esses L.T.B. levam em consideração um L.T. de 50,0 µg Cr/m^3 de ar coletado para uma exposição de oito horas por dia, quarenta horas por semana. Para o Brasil que tem L.T. de 40,0 $\mu g/m^3$ para uma exposição de 48 horas por semana, os valores do L.T.B. teriam que ser adaptados dando valores menores que os citados anteriormente. Pelas correlações entre Cr-U(inicial e final) com Cr-ar, segundo dias da semana mostraremos que nem sempre o $Cr\text{-}U_f$ é o mais adequado para ser utilizado como L.T.B.

Apesar do Cr-U não ser um indicador de efeito(indicativo de lesões ou danos ao organismo), mas sim de exposição ao cromo , segundo diversos trabalhos que citamos anteriormente esse indicador biológico, se bem utilizado, mostra-nos se o ambiente de trabalho está adequado do ponto de vista da saúde do trabalhador.

Nas avaliações ambientais de cromo no ar, um valor de Cr-ar alto implica num valor de Cr-U alto, mas nem sempre a recíproca é verdadeira porque temos que verificar se uma coleta individual contínua de cromo no ar (média ponderada pelo tempo) é representativa da exposição do trabalhador. Por isso é que a estratégia de amostragem deve ser elaborada criteriosamente, levando-se em consideração a atividade do trabalhador perto das fontes dos contaminantes a que ele está sujeito.

Valores isolados de Cr-U e de Cr-ar de apenas um dia da semana, de um modo geral, pouca pista pode nos fornecer quanto a adequação do ambiente de trabalho á saúde do trabalhador.

Em relação aos valores de Cr-ar , nas discussões dos resultados, usaremos a média geométrica M.G. que é a melhor média para se estimar a exposição de um trabalhador. Leidel e col.(1977) mostraram que as concentrações aleatórias de amostras de ar de um contaminante no ambiente de trabalho têm uma distribuição lognormal e esta é totalmente determinada pela M.G.. A variabilidade do ambiente de trabalho em relação ás concentrações do contaminante é determinado pelos desvios padrões geométricos

D.P.G. onde valor igual a 1 representa nenhuma variação e valores próximos de 2 representam uma grande variabilidade.

Para coleta do Cr-ar utilizamos bombas Alpha-1 com microprocessador, fornecendo-nos tempo e temperatura média de amostragem. Essas bombas foram calibradas antes e depois de cada coleta com calibrador primário - Mini-Buck Calibrator para verificarmos se a variação da vazão não excedia 5%. Variações de vazão acima desse valor implica na rejeição da amostra coletada.

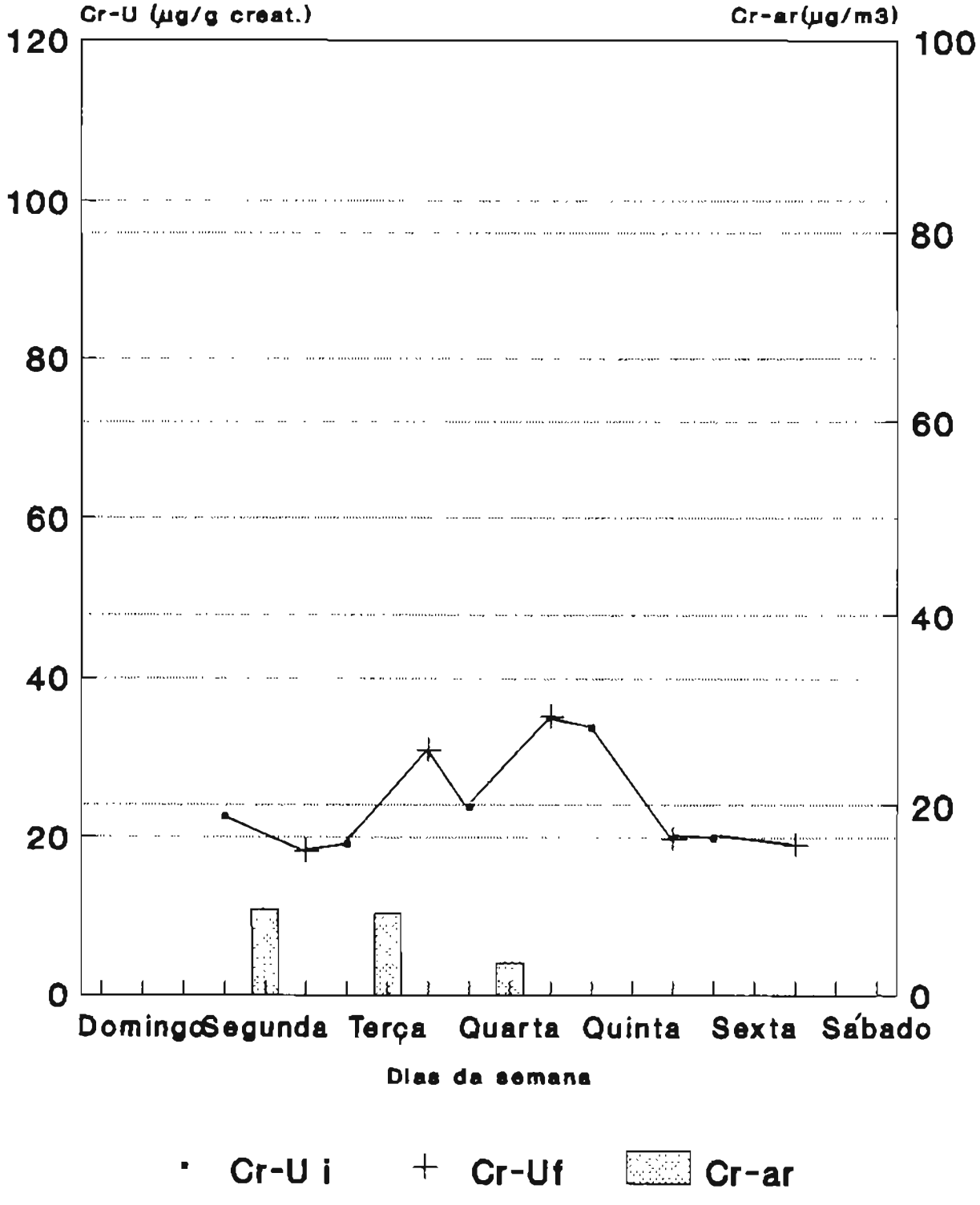
6.4. Resultados obtidos do trabalho de campo

Os dados da indústria 1 estão na tabela 11 (concentrações de Cr-ar : *Cr(VI) não complexado com APDC*) e na figura 32 .

TABELA 11- INDÚSTRIA 1 - CROMO DURO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO			AVALIAÇÃO AMBIENTAL CROMO NO AR		
					INDIVIDUAL	ESTACIONÁRIO	
dia	coleta	CrU (µg/l)	CrU/creat. (µgCr/g creat.)	CrU	Cr ar (µg/m3)	Cr ar (µg/m3)	
		TRABALHADOR	TRABALHADOR	TRABALHADOR	TRABALHADOR	PONTOS	
		1	1	1	1	1	2
2a.	I	37,2	22,6	4,4	9,0	--	---
	F	39,1	16,2				
3a.	I	48,1	19,1	11,9	8,6	22,0	13,8
	F	36,0	31,0				
4a.	I	27,5	23,7	11,4	3,4	11,6	15,6
	F	29,1	35,1				
5a.	I	32,0	33,7	13,9	--	--	--
	F	33,6	19,8				
6a.	I	33,9	19,9	0,8	--	5,9	--
	F	43,6	19,1				

LEGENDA:
I - início do período de trabalho
F - final do período de trabalho



Indústria 1 - Cromador 1

Fig.32 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

Os dados das avaliações do cromador 1(indústria 1) mostra que L.T.B.(exposição prolongada) foi ultrapassado em todos os dias da semana , comprovando ambiente de trabalho inadequado, apesar da M.G. ser igual a 5,5 $\mu g/m^3$ bem abaixo do L.T. Esse valor da concentração referente a coleta individual contínua parcial não retrata os picos a que está sujeito o trabalhador, argumento comprovado pelas concentrações da amostra- coletas fixas cujas M.G. foram 11,5 e 14,7 $\mu g/m^3$, respectivamente no centro da sala(ponto P1 - fig.23) e perto de um dos tanques(ponto P2 - fig.23).

A inadequação desse ambiente de trabalho, é reforçada ainda pelos resultados dos exames médicos: frequente corrimento nasal e eventual coceira e sangramento nas narinas. Esse cromador possui o septo nasal perfurado.

Os dados da avaliação ambiental e biológica indústria 2- cromadores 2 e 3, estão na tabela 12(concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) não complexado com APDC*) e nas figuras 33 e 34.

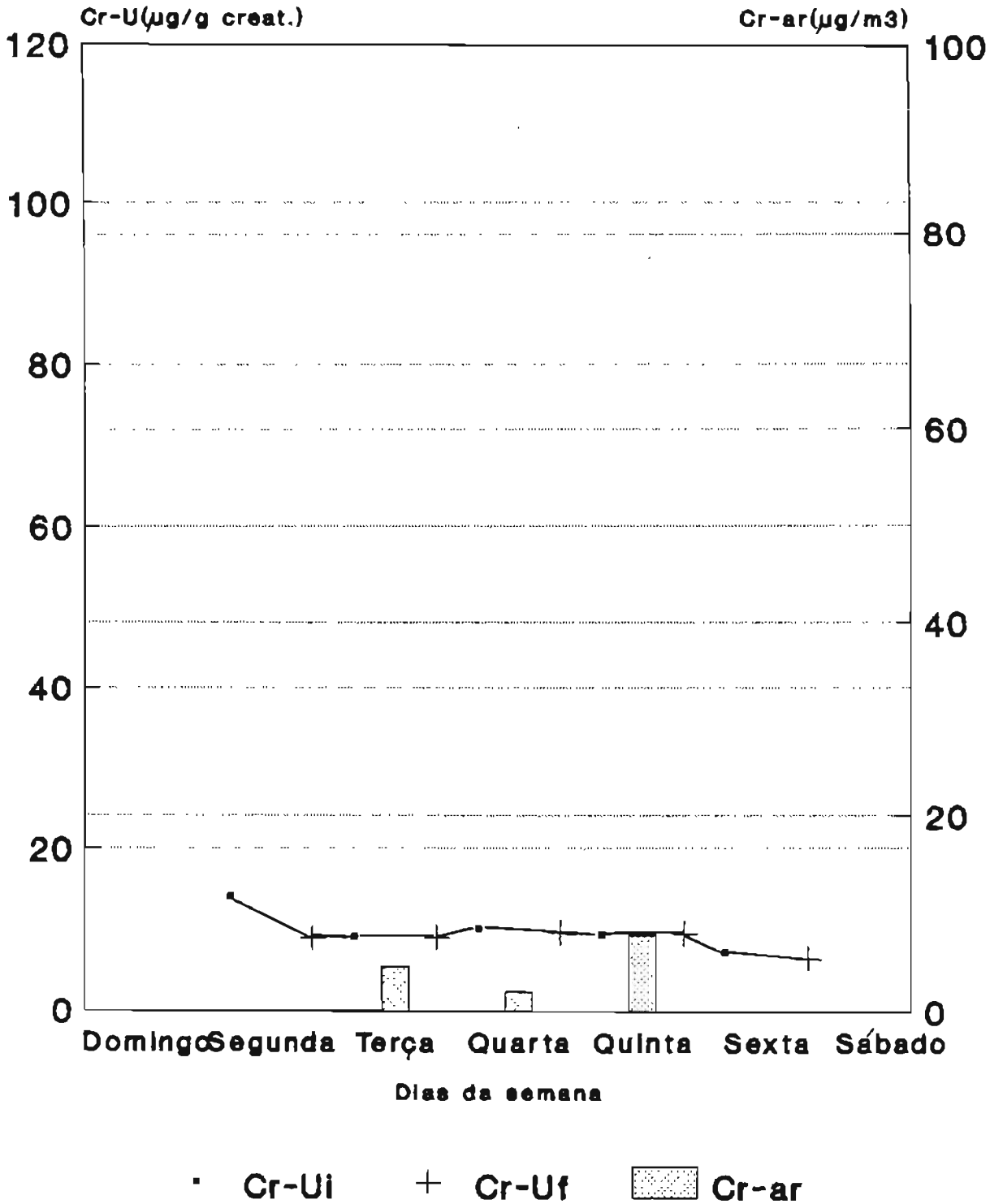
TABELA 12- INDÚSTRIA 2 - CROMO DURO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO						AVALIAÇÃO AMBIENTAL Cromo no ar		
								INDIVIDUAL		ESTACIONÁRIO
	coleta	CrU (µg/l)		CrU/creat. (µgCr/g creat.)		CrU		Cr ar (µg/m3)		Cr ar (µg/m3)
dia		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		PONTOS
		2	3	2	3	2	3	2	3	1
2a.	I	12,7	11,3	14,1	4,4	5,2	0,5	--	-	--
	F	13,2	7,2	8,9	3,9					
3a.	I	14,2	8,3	9,1	5,3	0,1	1,3	4,5	4,0	6,5
	F	15,7	10,3	9,0	4,0					
4a.	I	10,5	11,9	10,1	7,3	0,5	3,0	1,9	6,8	4,2
	F	13,2	9,2	9,6	4,3					
5a.	I	11,3	8,2	9,3	8,5	0,2	0,7	7,0	4,1	--
	F	13,8	21,9	9,5	9,2					
6a.	I	11,7	10,2	7,2	7,9	0,8	3,5	--	-	--
	F	11,5	12,4	6,4	4,4					

LEGENDA:

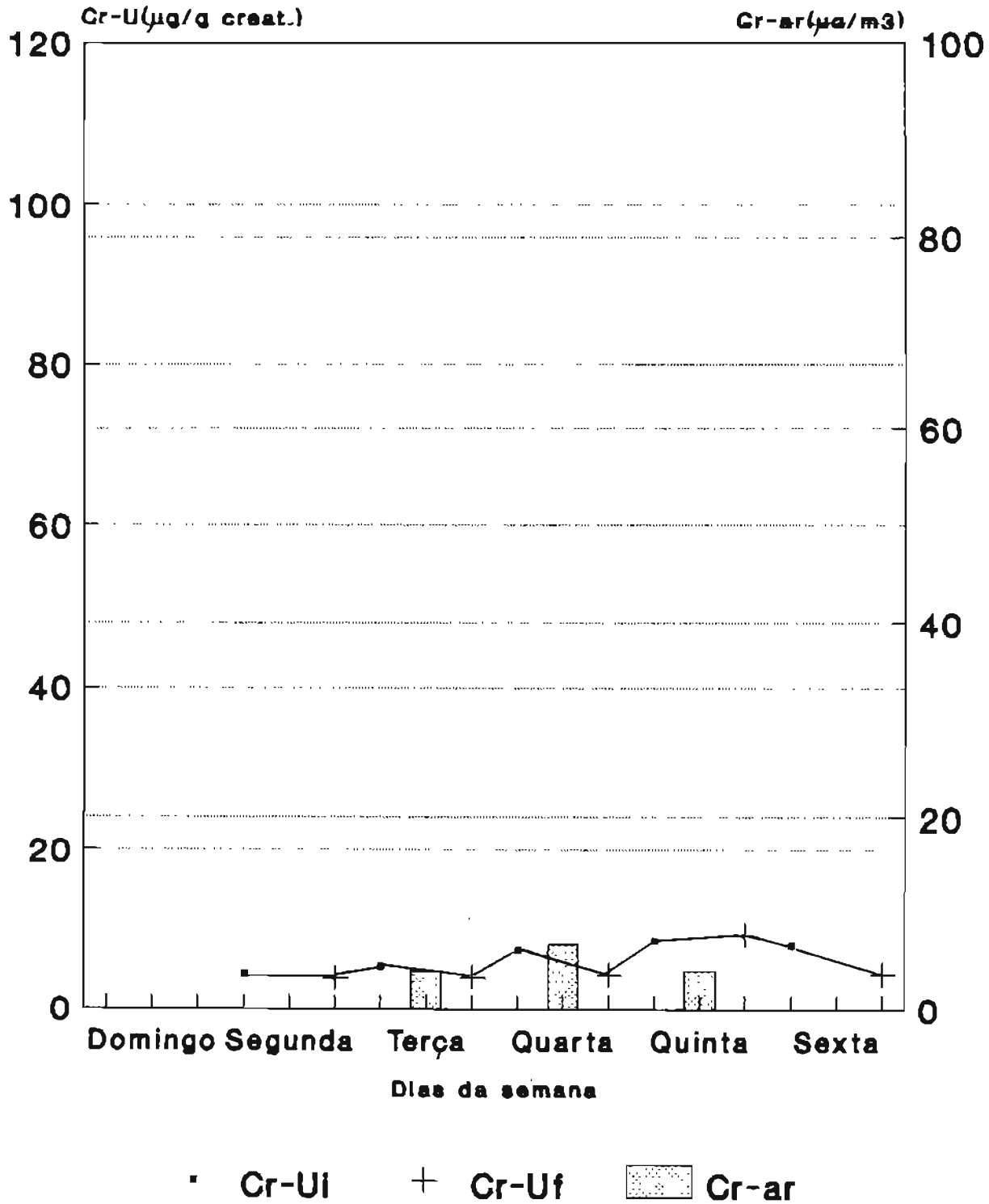
I - início do período de trabalho

F - final do período de trabalho



Indústria 2 - Cromador 2

Fig.33 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana



Industria 2 - Cromador 3

Fig.34 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

Apesar de nesta indústria os cromadores ficarem apenas 5 minutos/hora de trabalho perto dos tanques de cromação, passando a maior parte do tempo na sala de preparação de peças e usando máscara quando colocam e retiram as peças do tanque de cromação, os valores das M.G. para o cromo no ar deram 4,1 e 4,8 $\mu g/m^3$, respectivamente cromadores 2 e 3.

Mesmo os L.T. e L.T.B.(exposição prolongada) não tendo sido atingidos, essas concentrações provocam constante ardor e coceira nos olhos e irritação na garganta do cromador 3. O outro tem discreta inflamação do septo nasal , ardor nos olhos e tosse.

Algumas considerações são fundamentais: considerar só CrU final para o L.T.B. como propõe Franchini e col.(1983) certamente prejudicará alguns cromadores. Por exemplo, nos dados referente ao cromador 2 há uma grande variação entre os Cr-U inicial e final nos diferentes dias da semana enquanto que no cromador 3 praticamente todos os valores de Cr-U final foram menores que o inicial.

Os dados da avaliação ambiental e biológica referente a indústria 3 - cromadores 4 e 5, estão na tabela 13 (concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) não complexado com APDC* na avaliação ambiental de 1989 e *complexado com APDC* na avaliação ambiental de 1990) e nas figuras 35 e 36.

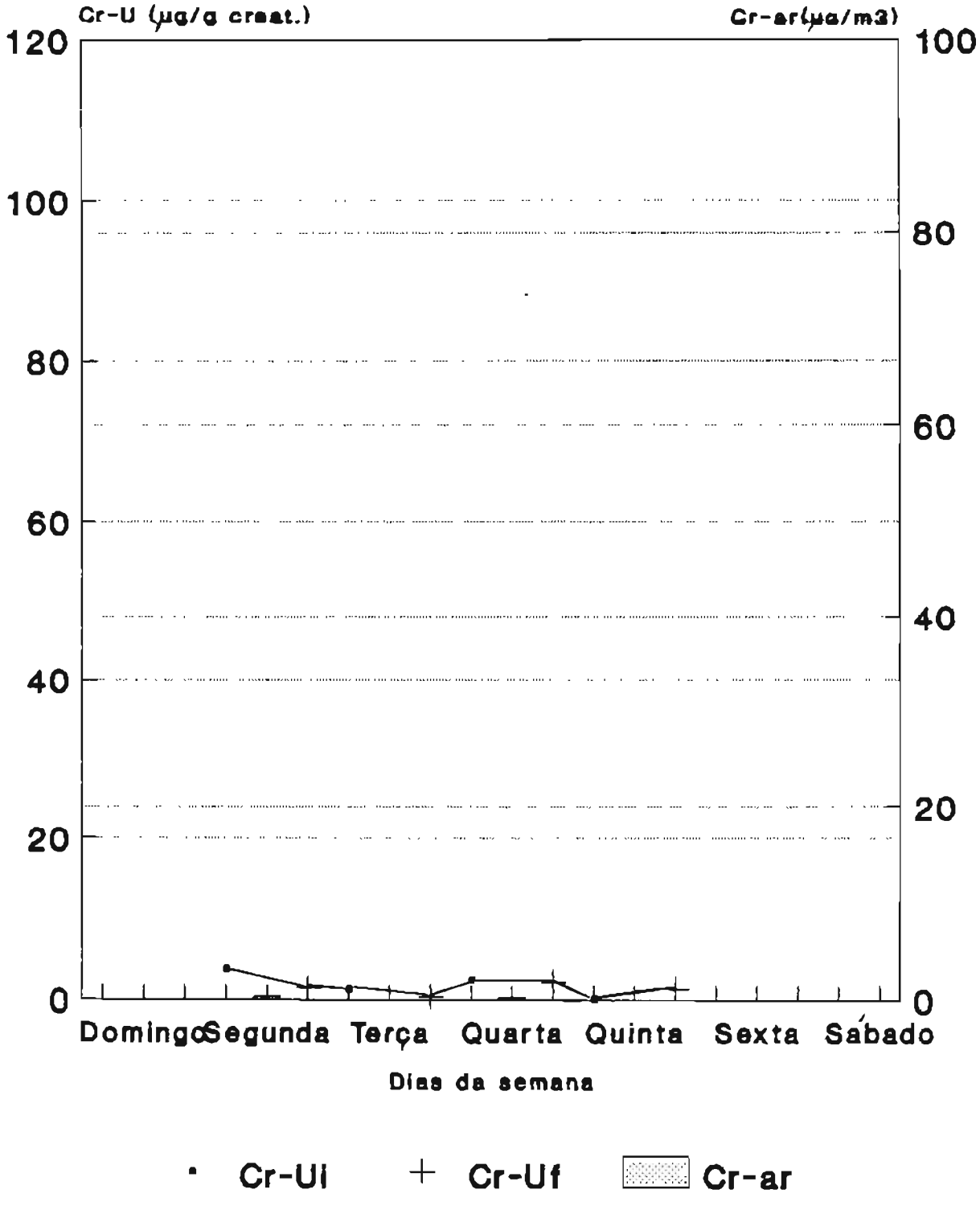
TABELA 13- INDÚSTRIA 3 - CROMO DECORATIVO
AVALIAÇAO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

1989 - TRABALHADOR 4 **1990 -TRABALHADOR 5**
1990 - AVALIAÇÃO ESTACIONÁRIA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO						AVALIAÇÃO AMBIENTAL CROMO NO AR			
								INDIVIDUAL		ESTACIONÁRIO	
dia	coleta	CrU (µg/l)		CrU/creat. (µg/g creat.)		CrU		Cr ar (µg/m3)		Cr ar (µg/m3)	
		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		PONTOS	
		4	5	4	5	4	5	4	5	1	2
2a.	I	4,3	4,1	3,8	2,7	2,3	--	0,3	--	0,1	0,2
	F	2,0	n.u.	1,5	n.u.						
3a.	I	2,1	1,8	1,3	1,0	0,9	--	--	0,1	a.p.	0,6
	F	0,6	n.u.	0,4	n.u.						
4a.	I	3,9	2,8	2,5	2,0	0,3	0,4	0,2	--	---	---
	F	2,2	2,8	2,2	1,6						
5a.	I	0,2	2,3	0,1	1,5	1,3	0,2	--	0,5	0,3	---
	F	2,2	3,0	1,4	1,7						
6a.	I	feriado	1,6	feriado	0,9	--	--	feriado	0,8	---	0,9
	F		n.u.		n.u.						

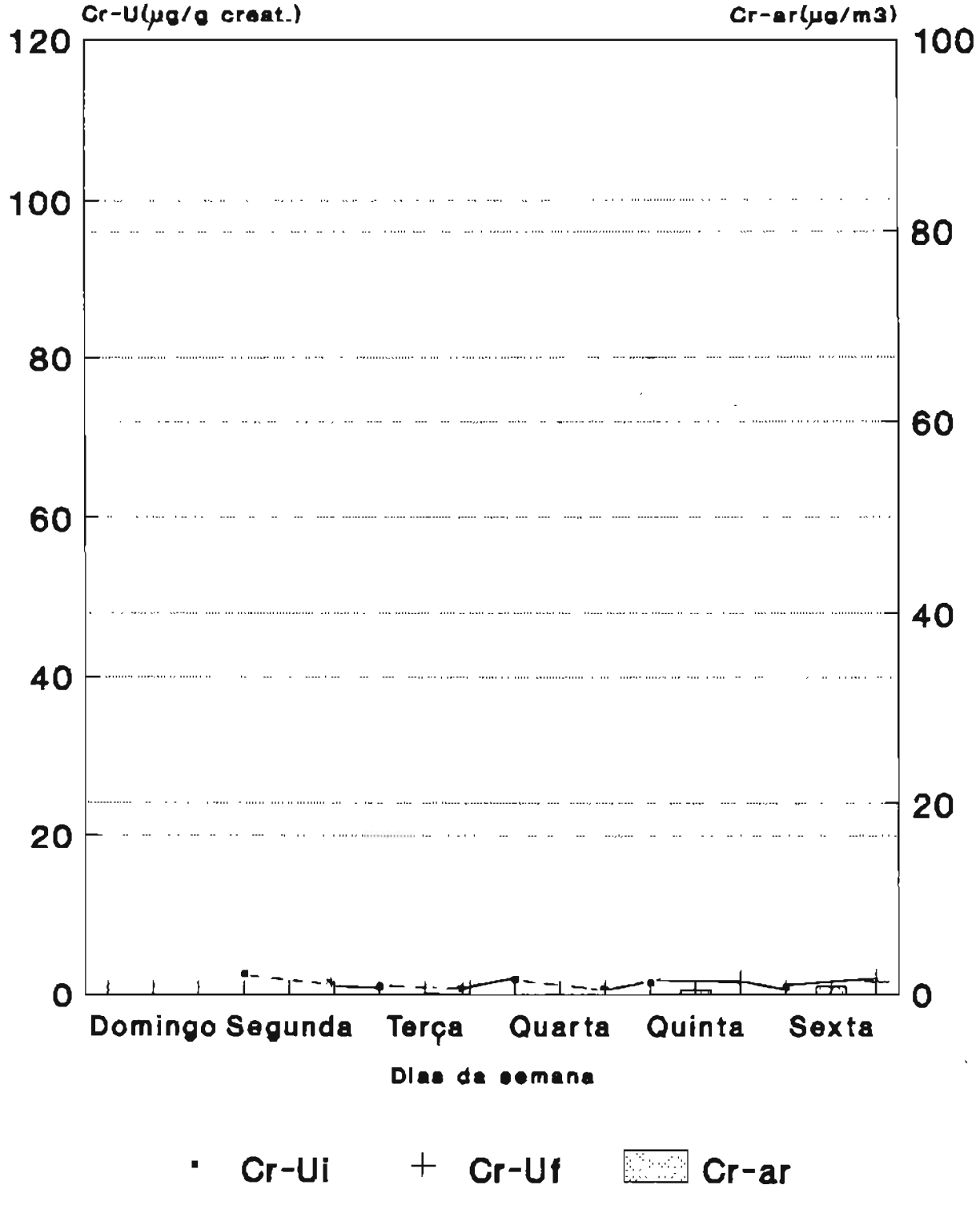
LEGENDA:

I - início do período de trabalho
F - final do período de trabalho
n.u. - não urinou
a.p. - amostra perdida



Indústria 3 - cromador 4

Fig.35 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana



Indústria 3 - Cromador 5

Fig.36 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

Nesta indústria o trabalho era intenso. Os cromadores passavam 50 minutos/hora de trabalho perto dos tanques de cromação.

Foram realizadas avaliações em 1989 e 1990. As coletas de cromo no ar de ponto fixo foram realizadas em 1990 para verificarmos se o sistema de exaustão era eficiente. Constatou-se concentrações de Cr-ar(M.G.) de 0,2 $\mu g/m^3$ num tanque(ponto P1 - fig.25) e 0,4 $\mu g/m^3$ no outro(ponto P2 - fig.25).

Nesta galvânica os dois cromadores estão submetidos a concentrações inferiores a 1,0 $\mu g/m^3$. Essas concentrações Lindberg(1983) mostra que não provocam irritações no sistema aéreo superior: 0,3 $\mu g/m^3$ - cromador 4 e 0,35 $\mu g/m^3$ para o cromador 5 (M.G.).

Infelizmente não foram realizados exames médicos nos operários, mas o cromador 4 queixou-se que a garganta queimava.

Observamos ainda que o Cr-U mais elevado (excetuando 2a feira) para o cromador 4 é na quarta feira. Na segunda feira, esse alto valor encontrado é provavelmente devido ao cromo residual da semana anterior.

O cromador 5 não se queixava de problemas de saúde. Os seus valores de Cr-U inicial e final são muito semelhantes.

A avaliação do sistema de exaustão dos tanques de cromação mostra que o mesmo é adequado(tabela 10).

Os dados referentes a avaliação ambiental e biológica da indústria 4 - cromador 6, avaliado em 1989 e 1990, estão na tabela 14 (concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) não complexado com APDC* na avaliação ambiental de 1989 e *complexado com APDC* na avaliação ambiental de 1990) e nas figuras 37 e 38.

TABELA 14 - INDÚSTRIA 4 - CROMO DECORATIVO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO						AVALIAÇÃO AMBIENTAL Cromo no ar				
								INDIVIDUAL		ESTACIONÁRIO		
	coleta	CrU (µg/l)		CrU/creat. (µgCr/g creat.)		CrU		Cr ar (µg/m3)		Cr ar (µg/m3)		
dia		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		PONTOS		
		6	6 *	6	6 *	6	6 *	6	6 *	1	2	3
2a.	I	6,1	0,9	3,0	0,6	0,0	0,6	2,9	4,9	--	---	--
	F	7,4	2,9	3,0	1,6							
3a.	I	3,0	0,8	6,7	1,1	4,2	1,0	4,7	--	143,9	--	
	F	5,2	5,0	2,5	2,1							
4a.	I	4,5	1,9	6,7	2,9	1,1	2,5	--	16,3	---	4,6	
	F	9,7	9,8	5,6	5,4							
5a.	I	3,7	2,6	0,0	4,7	6,3	16,6	--	23,9	90,7	--	10,2
	F	2,9	37,1	1,7	21,3							
6a.	I	2,6	6,6	3,9	9,6	2,0	10,5	--	4,0	39,0	--	3,6
	F	3,6	30,1	1,9	20,1							

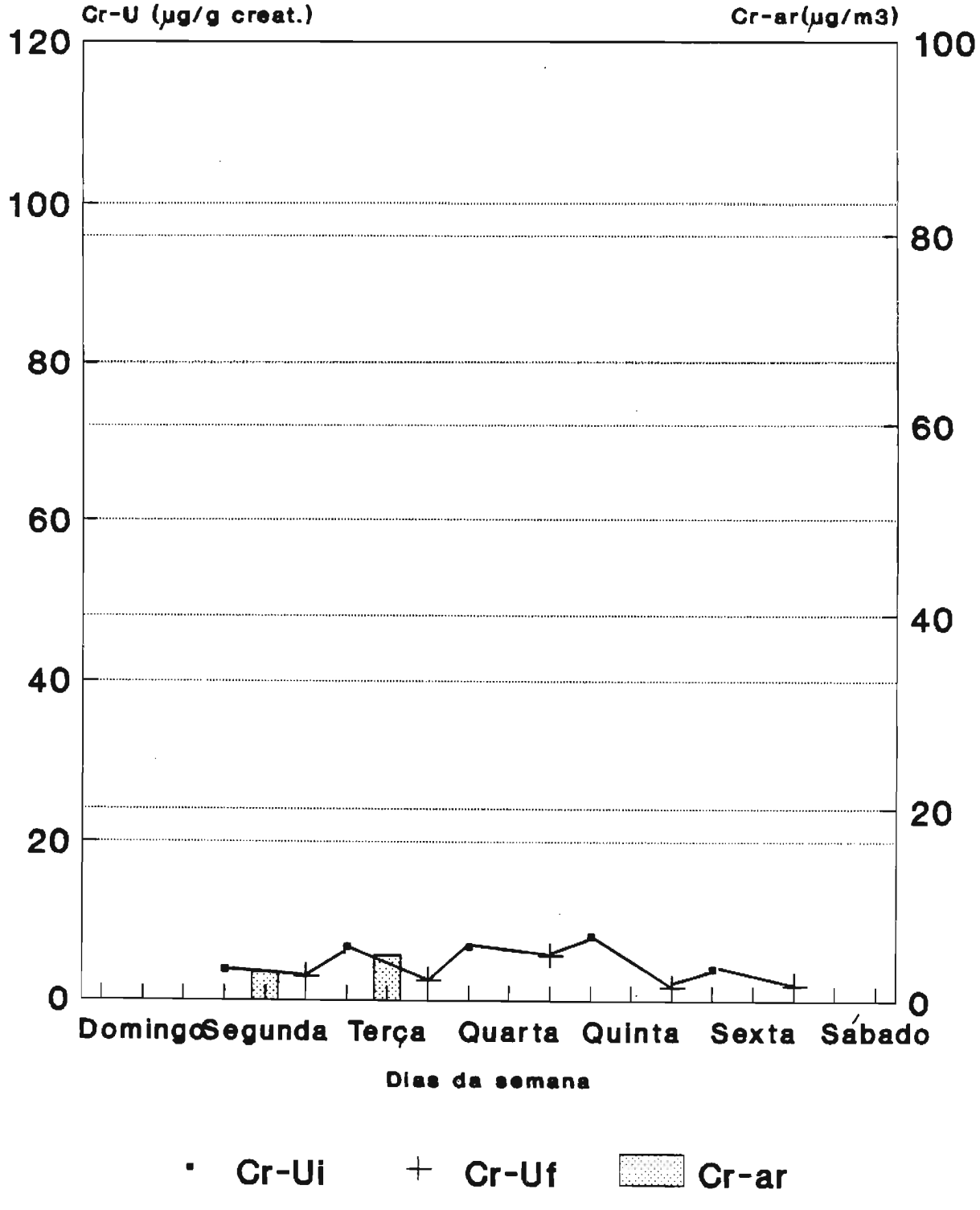
LEGENDA:

6 - trabalhador avaliado em 1989

6 * - o mesmo trabalhador avaliado em 1990

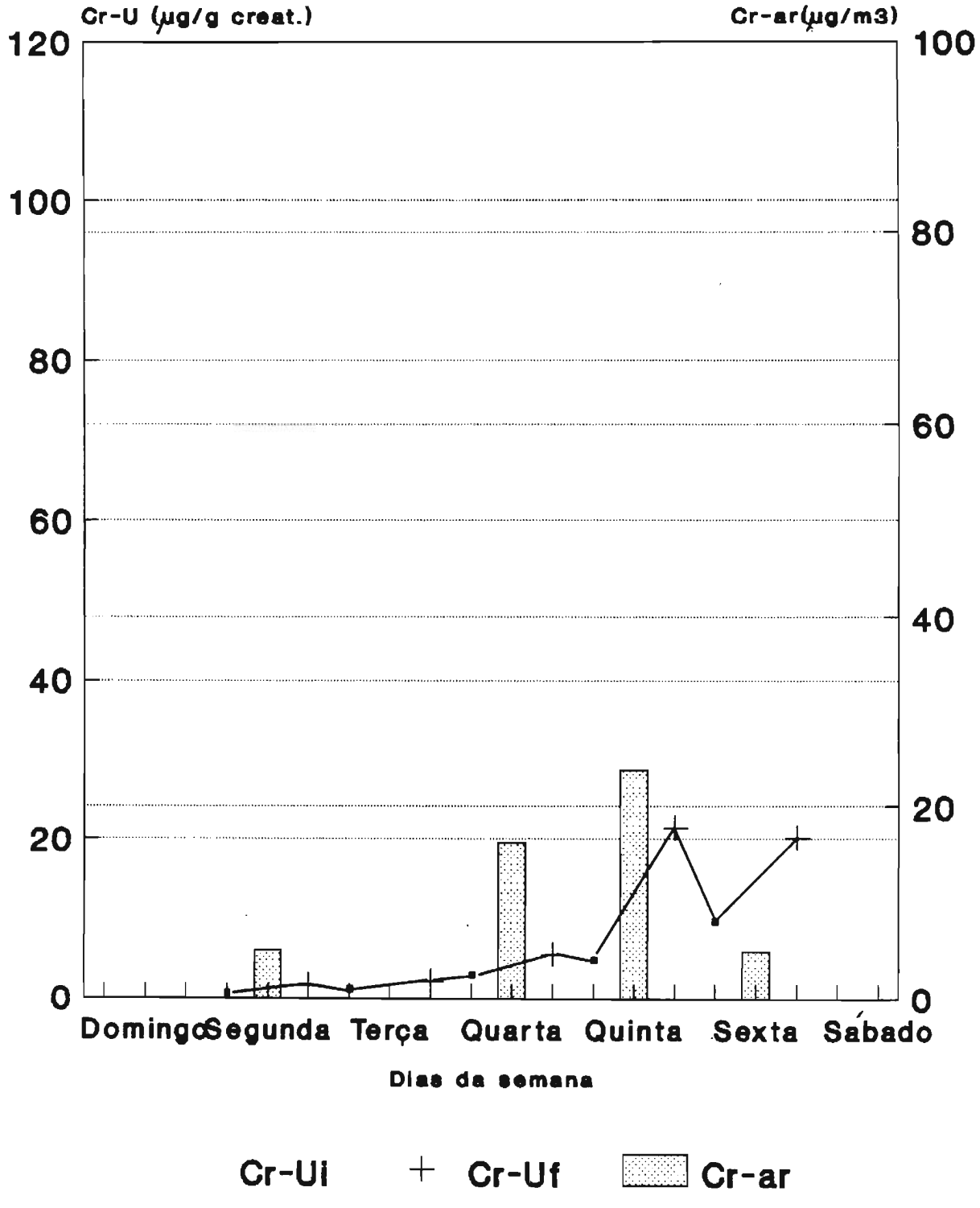
I - início do período de trabalho

F - final do período de trabalho



Indústria 4 - Cromador 6 -avaliado 1989

Fig.37 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana



Indústria 4 -Cromador 6-reavaliado 1990

Fig.38 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

As concentrações de Cr-ar do cromador 6 (M.G.) deram 3,7 e 9,8 $\mu g/m^3$, respectivamente para os anos de 1989 e 1990.

Os dados referentes ao Cr-ar no ano de 1990 quanto á coleta em ponto fixo chegam a valores que ultrapassam quase três, duas e uma vez o L.T., todos no ponto P2 sendo que a M.G. foi de 82,6 $\mu g/m^3$, valor esse que ultrapassa duas vezes o L.T. mostrando que principalmente o sistema de exaustão desse tanque está inadequado. O resultado do ponto P3(tanque de enxaguamento) ao lado do ponto P2 mostra que o resultado chega a dez por cento dos valores do tanque localizado no ponto P2, comprovando definitivamente a ineficácia desse sistema. Além disso, de acordo com o cromador, os responsáveis não colocam regularmente tenso-ativo nos banhos, substância que reduz a evolução da névoa de ácido crômico para o ambiente.

As avaliações do sistema de exaustão mostraram que sua geometria é inadequada(tabela 10).

Em relação ao Cr-U , no ano de 1990 , duas vezes na semana o L.T.B.(exposição prolongada) foi ultrapassado. A avaliação ambiental individual não retrata os picos de concentração que certamente o trabalhador é submetido no ponto P2, para haver uma correlação com o Cr-U alto. É interessante observar as figuras 37 e 38 pois mostram que no ano 1989 os $Cr\text{-}U_i$ de toda a semana deram maior que o $Cr\text{-}U_f$, acontecendo em 1990, resultados exatamente contrários. Os valores máximos de Cr-U nos dois anos aconteceram na quinta-feira.

Em relação a saúde do trabalhador os resultados dos exames médicos constataram:- frequente e abundante secreção nasal , tosse seca, dor de cabeça, discreta inflamação das narinas, resultados esses que só comprovam as altas concentrações a que o cromador está sendo submetido, não retratada na avaliação individual.

Os dados da avaliação ambiental e biológica, referente á indústria 5 - cromador 7 , estão na tabela 15(concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) não complexado com APDC*) e na figura 39.

TABELA 15- INDÚSTRIA 5 - CROMO DECORATIVO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

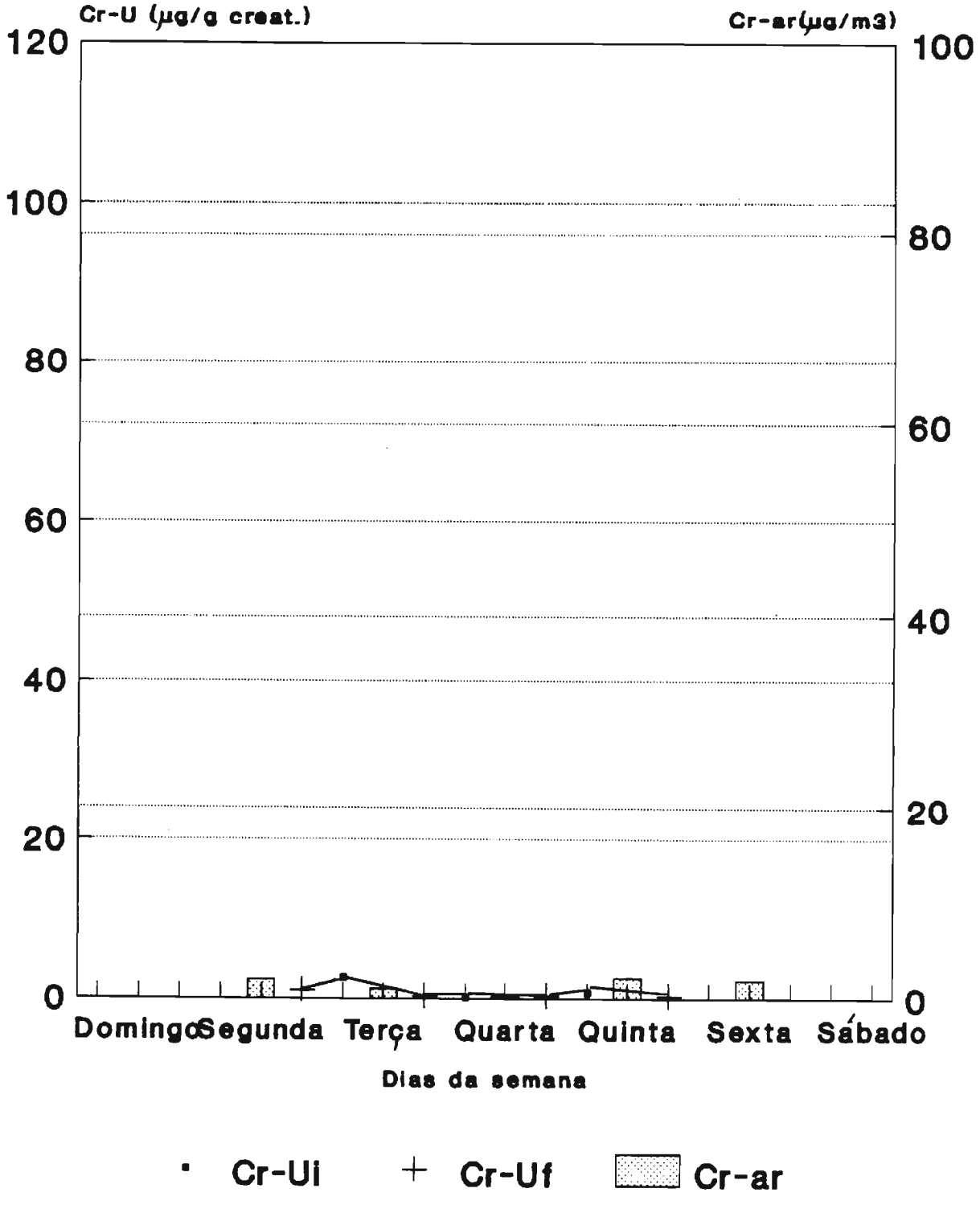
		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO			AVALIAÇÃO AMBIENTAL Cromo no ar INDIVIDUAL
dia	coleta	CrU (µg/l)	CrU/creat. (µgCr/g creat.)	CrU	Cr ar (µg/m3)
		TRABALHADOR	TRABALHADOR	TRABALHADOR	TRABALHADOR
		7	7	7	7
2a.	I	n.u.	n.u.	--	1,9
	F	1,5	1,0		
3a.	I	3,5	2,5	2,2	1,0
	F	0,4	0,3		
4a.	I	0,2	0,1	0,2	0,2
	F	0,5	0,3		
5a.	I	1,1	0,7	0,4	2,1
	F	0,4	0,3		
6a.	I	n.d.	n.d.	--	1,8
	F	n.d.	n.d.		

LEGENDA:

I - início do período de trabalho

F - final do período de trabalho

n.d. - não detectado



Indústria 5 -Cromador 7

Fig.39 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

Os resultados referente ao cromador 7 estão dentro da normalidade, tanto Cr-ar - M.G. igual a 1,0 $\mu g/m^3$, como para o Cr-U com índices idênticos a trabalhador não exposto.

Apesar de não ter sido realizada avaliação do sistema de exaustão, o valor da concentração de Cr-ar(M.G.) mostra que o mesmo é eficiente.

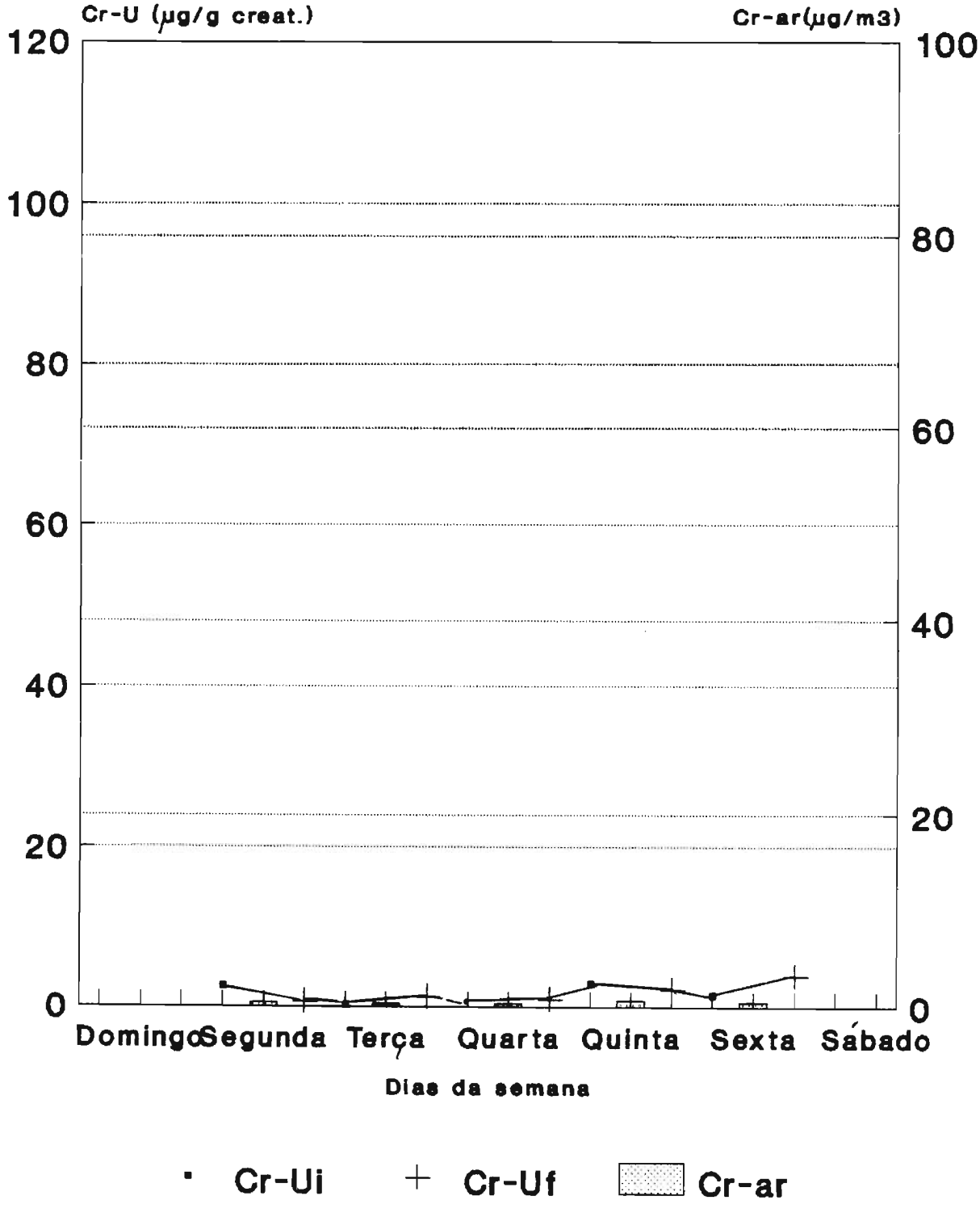
Os resultados do exame médico do cromador 7 , estão de acordo com os dados acima: eventual coceira no nariz.

Os dados da avaliação ambiental e biológica da indústria 6 - cromador 8, estão na tabela 16 (concentrações de Cr-ar:*Cr(VI) não complexado com APDC*) e figura 40.

TABELA16- INDÚSTRIA 6 - CROMO DECORATIVO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO			AVALIAÇÃO AMBIENTAL Cromo no ar INDIVIDUAL
dia	coleta	CrU (µg/l)	CrU/creat. (µgCr/g creat.)	CrU	Cr ar (µg/m3)
		TRABALHADOR	TRABALHADOR	TRABALHADOR	TRABALHADOR
		8	8	8	8
2a.	I	1,8	2,5	1,9	0,4
	F	0,6	0,6		
3a.	I	0,1	0,2	1,0	0,3
	F	0,9	1,2		
4a.	I	n.u	n.u.	--	0,3
	F	1,2	0,9		
5a.	I	1,6	2,8	0,7	0,6
	F	1,5	2,1		
6a.	I	0,7	1,4	2,4	0,5
	F	3,4	3,8		

LEGENDA:
n.u.- não urinou
I - início do período de trabalho
F - final do período de trabalho



Indústria 6 -Cromador 8

Fig.40 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

Os valores de Cr-ar (M.G.= 0,4 $\mu g/m^3$) e Cr-U estão muito abaixo de todas as galvânicas avaliadas, com o Cr-U atingindo valores de trabalhadores não expostos a cromo.

Os dados da avaliação ambiental e biológica referentes à indústria 7 - cromadores 9, 10 e 11 estão na tabela 17 (concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) não complexado com APDC*).

TABELA 17-INDÚSTRIA 7 - CROMO DURO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO									AVALIAÇÃO AMBIENTAL CROMO NO AR			
											PONTUAL	ESTACIONÁRIA		
dia	coleta	CrU (µg/l)			CrU/creat. (µgCr/g creat.)			Cru			Cr ar (µg/m3)	Cr ar (µg/m3)		
		TRABALHADOR			TRABALHADOR			TRABALHADOR			TRABALHADOR	PONTOS		
		9	10	11	9	10	11	9	10	11	9	1	2	3
2a.	I	3,4	0,5	8,8	1,8	0,6	6,2	--	--	2,4		51,8	--	--
	F	n.u.	n.u.	6,8	--	n.u.	3,8							
3a.	I	2,5	0,6	15,4	1,6	1,0	30,0	0,1	0,8	23,1	--	23,3	2,0	--
	F	2,4	3,0	11,5	1,5	2,6	7,7							
4a.	I	2,6	3,1	1,5	1,9	4,0	2,2	3,6	4,4	0,5	--	--	13,6	--
	F	9,0	0,0	1,1	5,5	0,4	1,5							
5a.	I	2,7	2,1	4,2	1,7	0,7	0,6	0,7	1,5	7,7	--	--	--	--
	F	1,0	2,8	14,3	1,0	2,2	0,1							
6a.	I	0,5	1,2	7,9	0,4	0,7	11,0	9,0	1,0	0,5	72,0	90,0	26,0	9,5
	F	0,9	0,7	19,0	9,4	0,6	10,6							

LEGENDA:
I - início do período de trabalho
F - final do período de trabalho
n.u.- não urinou

Nessa indústria realizamos coletas de amostras em ponto fixo e apenas uma coleta individual pontual. As M.G. foram as seguintes:49,1 $\mu g/m^3$ no ponto P1(fig.20),10,0 $\mu g/m^3$ no ponto P2 e 9,5 $\mu g/m^3$ no ponto P3 que fica a uma distância aproximada de oito metros do tanque de cromação, local onde ficam a maior parte do tempo os cromadores. Numa amostragem individual pontual, a concentração de cromo no ar chegou a praticamente duas vezes o L.T., mostrando que o sistema de exaustão está totalmente inadequado.

O Cr-U do cromador 11 ultrapassou uma vez o L.T.B.(exposição prolongada). Dos outros dois cromadores, os valores de Cr-U foram baixos.

Algum tempo antes da nossa avaliação, funcionavam mais dois tanques de cromação com sistema de exaustão.Eles, certamente, não eram eficazes como não é eficiente, agora o único tanque em operação. Não é por acaso que essa indústria teve cinco cromadores com septo nasal perfurado, dois deles estão ainda trabalhando e o cromador 11 tem ulceração profunda no septo nasal.

Os dados de avaliação ambiental e biológica referente a indústria 8 - cromadores 12, 13, 14 e 15, estão na tabela 18(concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) complexado com APDC*).

TABELA 18-INDÚSTRIA 8 - CROMO DURO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO												AVALIAÇÃO AMBIENTAL Cromo no ar (µg/m3)					
														PONTUAL	ESTACIONÁRIA				
		CrU (µg/l)				CrU/creat. (µgCr/g creat.)				Cru					P.1	P.2	P.3	P.4	P.5
		TRABALHADOR				TRABALHADOR				TRABALHADOR				TRAB.	tanque cilíndrico	tanque 1	tanque 1	tanque 2	entre tanques 1 e 2
dia	coleta	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15	12					
2a.	I	38,5	26,5	48,0	17,0	31,6	26,8	35,3	14,3	18,0	0,6	11,4	6,1	48,8				---	29,8
	F	27,5	26,0	56,0	13,8	13,6	27,4	23,9	8,2										
3a.	I	18,1	14,0	22,5	9,5	12,9	21,1	15,2	7,3	1,3	6,1	2,5	1,0	--	1,2		78,5	36,4	---
	F	34,0	18,0	30,0	18,5	11,6	15,0	12,7	8,3										
4a.	I	10,5	13,5	n.u.	16,0	13,6	11,8	n.u.	10,3	1,1	6,2	--	6,4	--		34,2		--	---
	F	21,0	11,0	18,0	15,5	14,7	18,0	15,1	16,7										
5a.	I	17,0	13,0	31,5	16,5	16,2	14,6	20,2	10,9	5,9	7,9	5,2	6,1	--	4,8	33,3		175,2	---
	F	24,5	18,0	36,5	6,0	10,3	22,5	15,0	4,8										
6a.	I	14,0	14,6	14,5	15,2	11,3	16,8	29,6	11,4	3,5	3,8	3,1	1,1	--	1,5	---		---	---
	F	23,5	17,9	39,2	20,4	14,8	20,6	26,5	12,5										

Legenda: I - início do período de trabalho ; F - final do período de trabalho ; n.u. - não urinou
trab.- trabalhador

Os resultados de Cr-ar indicam com certeza, que o sistema de exaustão de todos os tanques está totalmente inadequado:a concentração no ponto P1(fig.30) relativo ao tanque cilíndrico, foi de 2,0 $\mu g/m^3$ a de valor menor. Nos outros pontos a concentração menor foi de 30,0 $\mu g/m^3$, tendo valores que ultrapassaram quatro vezes o L.T.

Em relação ao valores do Cr-U , o L.T.B.(exposição recente) foi ultrapassado todos os dias em relação ao cromador 12. Esse trabalhador com apenas cinco meses de trabalho no local teve o septo nasal perfurado. As concentrações do Cr-U dos cromadores 13 e 14 (exposição prolongada) em três dias alcançaram valores maiores que o L.T.B. e em relação ao cromador 15 os resultados do Cr-U foram altos, mas não atingiram o L.T.B.

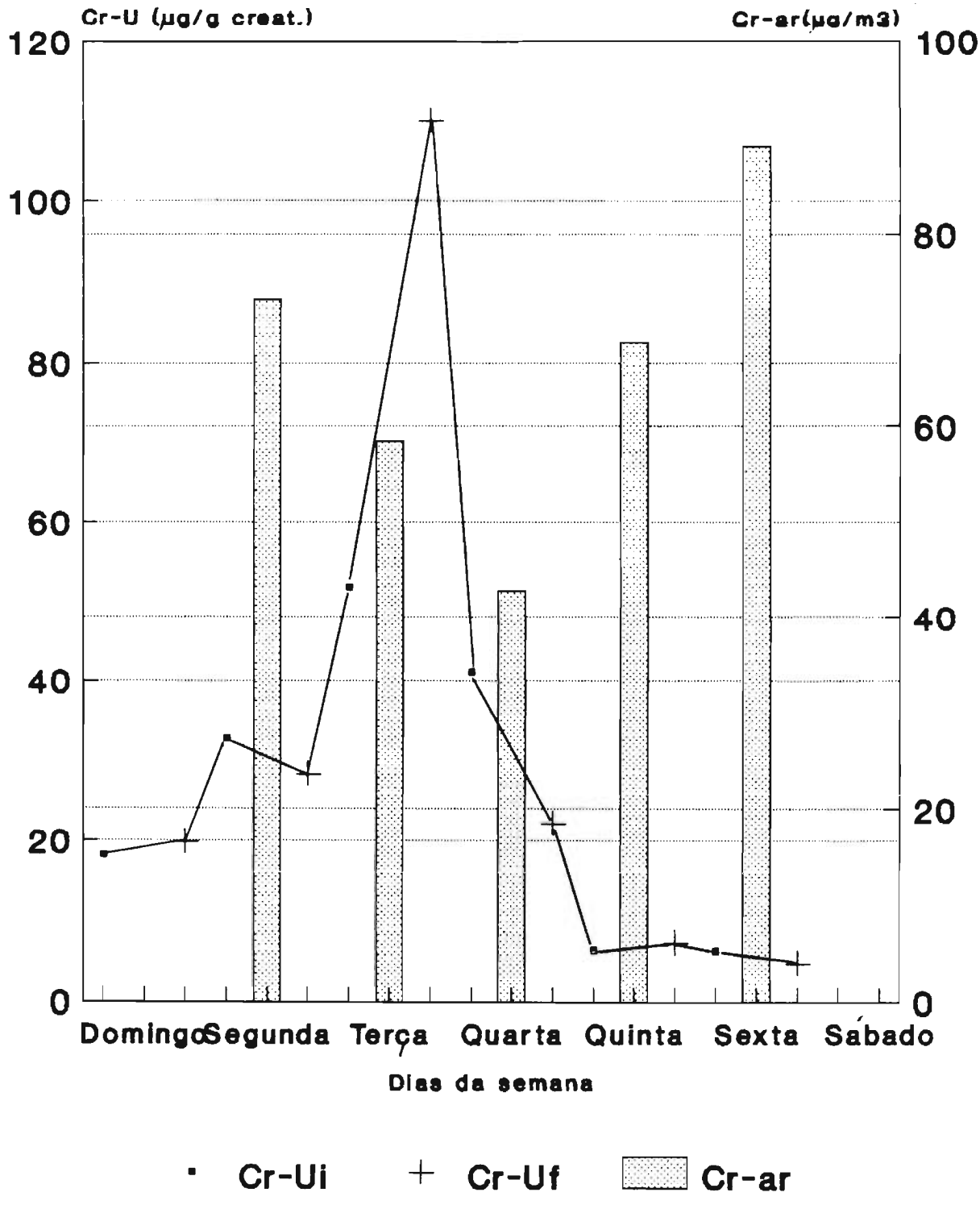
Não é por acaso que apesar dos trabalhadores permanecerem a maior parte do tempo a uma distância de 8 metros dos tanques ,três deles (12, 13, 14) têm o septo nasal perfurado, todos têm frequentemente sangramento nasal e dois falta de ar(13 e 15).

Os dados da avaliação ambiental e biológica referentes á indústria 9 - cromadores 16 e 17, estão na tabela 19(concentrações de Cr-ar: *Cr(VI) não complexado com APDC* *apenas* na coleta estacionária realizada na segunda e terça feira- coleta realizada com filtros de éster de celulose) e figuras 41 e 42.

TABELA 19- INDÚSTRIA 9 - CROMO DECORATIVO
AVALIAÇÃO AMBIENTAL E BIOLÓGICA

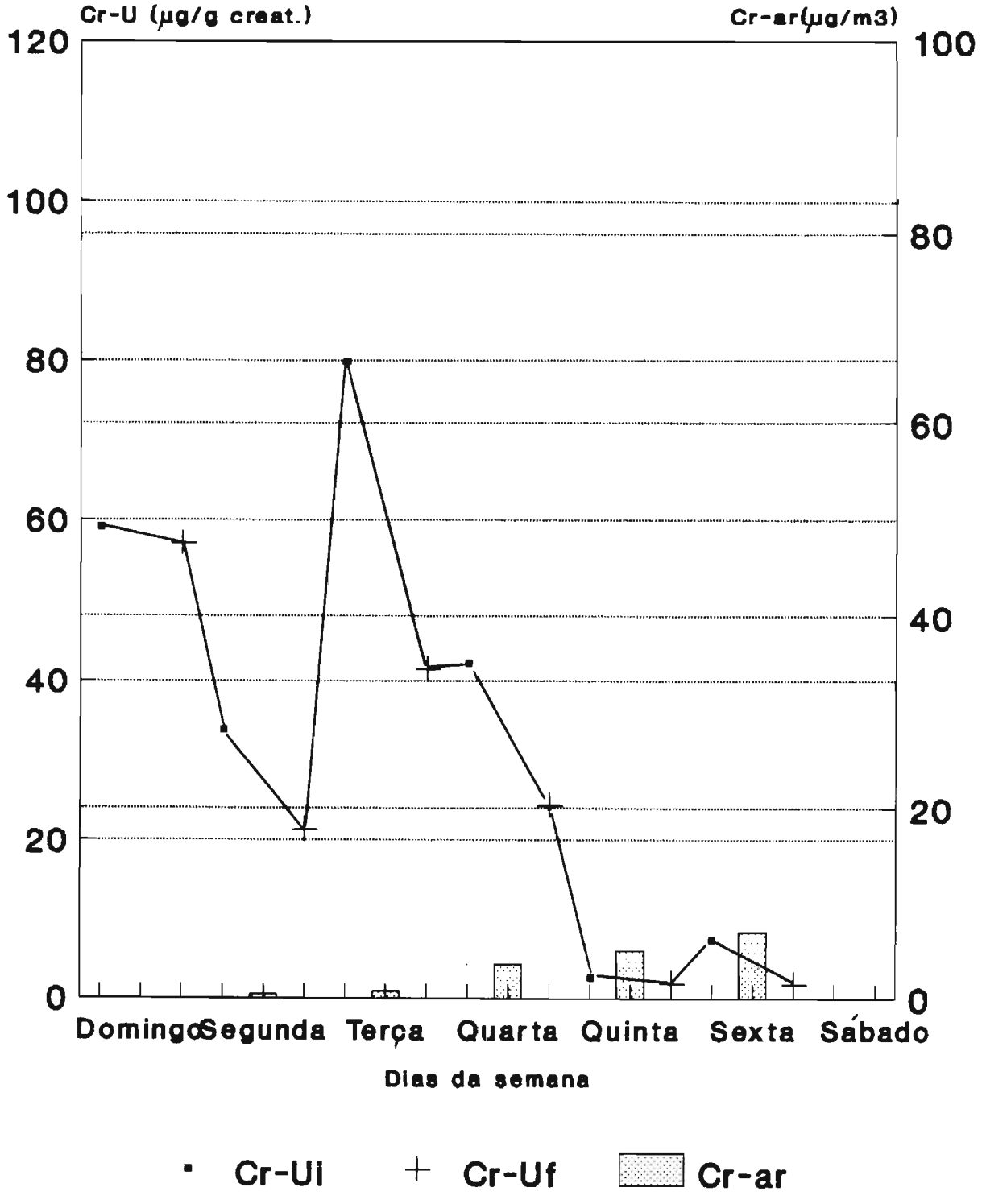
		AVALIAÇÃO BIOLÓGICA CROMO URINÁRIO						AVALIAÇÃO AMBIENTAL Cromo no ar			
								INDIVIDUAL		ESTACIONÁRIO	
		CrU (µg/l)		CrU/creat. (µgCr/g creat.)		CrU		Cr ar (µg/m3)		Cr ar (µg/m3)	
dia	coleta	TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		TRABALHADOR		PONTOS	
		16	17	16	17	16	17	16	17	1	2
2a.	I	39,8	35,2	32,6	33,8	4,4	12,5	73,4	0,4	176,7	98,6
	F	38,3	27,7	28,2	21,3						
3a.	I	57,5	34,3	51,8	79,8	58,2	38,3	58,5	0,7	104,8	25,2
	F	91,3	27,8	110,0	41,5						
4a.	I	53,0	26,6	41,1	42,2	19,0	17,8	42,8	3,7	131,5	115,5
	F	54,6	20,3	22,1	24,4						
5a.	I	10,1	2,9	6,4	2,6	0,9	0,7	68,8	5,1	125,9	124,4
	F	18,1	2,8	7,3	1,9						
6a.	I	9,5	4,5	6,3	7,4	1,5	5,6	89,1	7,0	101,3	41,9
	F	11,7	3,4	4,8	1,8						

LEGENDA: I - início do período de trabalho F - final do período de trabalho



Indústria 9 -Cromador 16

Fig.41 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana



Indústria 9 -Cromador 17

Fig.42 - Correlação entre Cromo Urinário e Cromo no ar segundo dias da semana

Mesmo se não fizéssemos nenhuma avaliação da concentração de cromo no ar, o sistema de exaustão tipo coifa em funcionamento não pode ser utilizado em galvânica, daí a responsabilidade de quem planeja e constrói um sistema de exaustão. Cremos que se não houvesse sistema de exaustão instalado , o cromador 16 não estaria na eminência de ter o septo nasal perfurado.

Os resultados respondem por si só. A M.G. para o cromador 16 foi de 64,6 $\mu g/m^3$,tendo portanto ficado exposto durante toda a semana avaliada a concentrações médias que ultrapassam em muito o L.T. e o L.T.B. (exposição recente) foi ultrapassado 4 vezes na semana.Para o outro cromador o L.T.B. foi ultrapassado 3 vezes e a M.G. foi 2,1 $\mu g/m^3$, valor não compatível com o Cr-U. Provávelmente seus altos valores de Cr-U são devido á picos de concentração que foi submetido, mostrando ainda que, neste caso, a amostragem individual não representa a real exposição do trabalhador ao contaminante.

6.5. Discussão

Compararemos os resultados das avaliações ambientais e biológicas, separando- as de acordo com tipo da galvânica: cromo duro e decorativo.

Nas indústrias de cromo duro, tanto as que possuem sistema de exaustão, como das que não possuem, os cromadores estão submetidos a concentrações que têm causado danos á sua saúde, a curto e provávelmente a longo prazo, já que alguns trabalham há muito em galvânicas. Dos 10 cromadores deste tipo de galvânica, seis têm perfuração de septo nasal e um outro ulceração profunda. Todos possuem irritações nas vias aéreas superiores, lesões generalizadas nos braços e pernas causadas pelo ácido crômico. Constatamos concentrações de Cr-ar de coleta individual(M.P.T.) igual a 5,5 $\mu g/m^3$ contra 14,7 $\mu g/m^3$ de coleta fixa(ind1) comprovando que durante a jornada de trabalho o trabalhador é submetido a picos de concentrações de Cr-ar refletidos nos resultados de Cr-U - o L.T.B. foi atingido todos os dias. Por outro lado, valores de concentrações de amostras obtidas de coleta individual estão bem próximos daqueles obtidos por coletas fixas que é o caso da indústria 2: 4,1 $\mu g/m^3$ e 4,8 $\mu g/m^3$ para os individuais e 5,2 $\mu g/m^3$ para o fixo.

As indústrias 7 e 8, que possuem sistema de exaustão mas totalmente inadequado, comprovados pelos resultados encontrados para Cr-ar, como também pela avaliação desse sistema (tabela 10 - ind.8). Os valores das concentrações de Cr-ar ultrapassaram o L.T. tanto nos obtidos de amostras coletadas fixa e individualmente. Os resultados Cr-U foram altos mas não atingiram o L.T.B.. Não é por acaso que dos sete cromadores dessas duas empresas, cinco possuem perfuração de septo nasal e outros dois têm

frequente sangramento nasal que no caso dos cromadores e a etapa anterior a perfuração do septo nasal.

Nas galvânicas de cromo decorativo, a situação é um pouco melhor, excetuando as indústria 4 e 9, cujos valores de concentração de Cr-ar e Cr-U ultrapassam aqueles das indústrias 7 e 8 de cromo duro.

Os valores das concentrações de Cr-ar e Cr-U obtidas nas amostragens efetuadas nas indústrias 3, 5 e 6 foram muito baixas, com valores menores que 1,0 $\mu g/m^3$ para Cr-ar e os encontrados para o Cr-U são semelhantes aos dos trabalhadores não expostos. Esses resultados mostram que o sistema de exaustão das empresas 3 e 5 são adequados. Ressalte-se que a "criatividade" do dono da indústria 6, quebrando os vidros do "vitraux", fez com que a ventilação melhorasse as condições ambientais pelo menos no que diz respeito ao cromo no ar.

Os valores de concentração de Cr-ar - indústria 4, coletas individuais e fixas comprovam a inadequação do sistema de exaustãO(tabela 10): 9,8 $\mu g/m^3$ para a coleta individual contínua e 82,6 $\mu g/m^3$ para a fixa. O L.T.B. foi ultrapassado duas vezes na semana.

Na indústria 9 , com um sistema de exaustão tipo coifa, as concentrações de Cr-ar atingiram valores altíssimos: 64,6 $\mu g/m^3$ para o cromador 16 e 125,3 e 67,3 $\mu g/m^3$ para os dois pontos de coleta fixa efetuados durante a semana de trabalho. Esses dois valores explicam que apesar do Cr-ar do cromador 17 ser de 2,1 $\mu g/m^3$, os valores do seu Cr-U ultrapassaram o L.T.B. três vezes durante a semana de trabalho . É importante ressaltar que o cromador 17 apenas coloca as gancheiras nos barramentos enquanto que o outro as retira. Os resultados do Cr-U do cromador 16 mostram que o L.T.B. é ultrapassado quatro vezes durante a semana de trabalho. Em apenas 20 dias de trabalho, esse cromador sendo submetido às altas concentrações de Cr-ar apresenta ulceração profunda no septo nasal com sangramento nasal abundante, sintoma anterior à perfuração do septo nasal.

Recebemos do diretor da empresa, alguns meses após nossa avaliação, uma carta nos informando da realização de alterações no sistema de exaustão propostas pelo Eng.Fernando Vieira Sobrinho, da Fundacentro.

6.6. Conclusões

Neste trabalho, em relação a parte analítica, desenvolvemos um método para Cr-ar alcançando um limite de detecção 10 vezes menor que o método tradicionalmente utilizado - DPC , com a vantagem de na utilização da GFAAS, eliminarmos os interferentes como níquel, zinco, ferro que ocasionam dificuldades analíticas naquele método. Ressaltamos ainda que a utilização do extrato ácido acético/acetato de sódio permite uma extração eficiente do Cr(VI) com uma grande estabilidade desse íon no tampão. A complexação do Cr(VI) com APDC foi extremamente eficaz,

apesar dos cuidados que devemos ter após a extração, quanto á evaporação da matriz(MIK).

A comparação estatística da utilização dos filtros de PVC e éster de celulose para a coleta de cromo VI e total não foi possível devido ás dificuldades de coleta quanto á variabilidade do ambiente pois a ventilação natural influi muito, mesmo colocando-se as bombas amostradoras lado a lado.

Questionamos ainda que, se a porcentagem de Cr(III) é insignificante em relação ao Cr(VI), deveríamos simplificar nossa amostragem , efetuando a coleta com o filtro de PVC e eliminando a etapa de complexação com APDC.

Em relação á avaliação ambiental , ressaltamos que a estratégia de amostragem tem que ser muito bem elaborada para que com as coletas individuais e fixas do cromo no ar nos forneçam amostras representativas da exposição do trabalhador como mostramos no item 6.5.

Em se tratando da avaliação biológica, cumpre destacar que coletas pontuais em apenas um dia da semana não nos darão indicação da exposição do trabalhador. Mostramos que há uma grande variação entre os valores de $Cr\text{-}U_i$ e $Cr\text{-}U_f$, e para alguns trabalhadores a concentração do $Cr\text{-}U_i$ foi sempre maior que o CrU_f e isso talvez possa implicar num estudo mais profundo quanto da utilização do $Cr\text{-}U_f$ como L.T.B.

Encontramos ainda uma correlação entre $Cr\text{-}U_f$ com o Cr-ar de 0,5, compatível com os valores obtidos por Lindberg(1982) e Sjogren(1983).(anexo).

Mostramos também que com um sistema de exaustão adequado, a concentração de Cr-ar é desprezível e o cromo urinário atinge valores de trabalhadores não expostos.

Quanto aos aspectos dos danos á saúde e aos limites de tolerância estabelecidos pela A.C.G.I.H. e utilizados por orgãos governamentais de uma grande número de países, temos um assunto bastante polêmico: o limite de tolerância é um bom referencial para proteger á saúde do trabalhador?

Tarlau(1990) diz que para a maioria dos produtos químicos não temos informações sobre danos a função pulmonar, ao sistema nervoso, ao sistema endócrino ou imunológico. Para 43 produtos químicos estudados pelo Departamento de Saúde do Estado de Nova Jérsei - NJDOH, a média do PEL(limite de tolerância permissível) atual era 9,5 mg/m^3, a média do PEL proposto era 7,5 mg/m^3 e a média do limite de exposição recomendado por razões de saúde era 0,004 mg/m^3. Tarlau coloca "que os trabalhadores são as melhores fontes de informação sobre o que realmente está acontecendo no local de trabalho" e podemos praticar higiene industrial á moda antiga - observando os trabalhadores.

Por que países como a Suécia têm L.T. para o Cr(VI) de 20,0 $\mu g/m^3$ para uma jornada de trabalho de 40 horas semanais e o do Brasil é 40,0 $\mu g/m^3$ para um período de

trabalho de 48 horas semanais? Além desses índices elevadíssimos deveríamos considerar que, no Brasil, o trabalhador têm péssimas condições de vida: alimentação insuficiente, salários injustos, dificuldades e demora para locomoção, venda das férias para complementar o minguado salário não tendo tempo para recuperar as energias perdidas e locais de trabalho semelhantes aos encontrados no período da Revolução Industrial.

Estamos de acordo com Lindberg(1983) em relação ao cromo hexavalente, pois se a finalidade é proteger e preservar á saúde do trabalhador, o limite deve ser 1,0 $\mu g/m^3$ já que concentrações de 2,0 $\mu g/m^3$ desse contaminante provocam irritação das vias aéreas superiores.

Dejours(1980) no seu livro " A Loucura do Trabalho" mostra que as conquistas dos trabalhadores incluindo as melhorias das condições de trabalho, aconteceram em períodos de guerra: primeira e segunda guerras mundiais . O interesse dos governos quanto a preservação da mão de obra(uma grande parte estava no "front") e a luta da classe operária culminaram em conquistas com relação a saúde do trabalhador. Em 1898, na França, foi promulgada lei sobre os acidentes de trabalho e sua indenização; em 1916 a jornada de trabalho é reduzida para 8 horas por dia" constatando-se um efeito paradoxal dessa medida, sobre a produção... que aumenta!"

É primordial que as condições de trabalho nas galvânicas sejam mudadas. Ás vezes, pequenas mudanças, como a preparação das peças em uma sala isolada, evitam que o trabalhador fique desnecessariamente em contato com uma atmosfera agressiva ao seu organismo.

Urge que os empresários se conscientizem que a saúde do trabalhador não é artigo descartável; não só uma questão de humanidade, mas de responsabilidade social.

Os operários brasileiros precisam, cada vez mais incluir nas pautas de reinvidicações , o que de mais importante têm : sua saúde.

6.7. Propostas

A partir deste trabalho gostaríamos de viabilizar alguns projetos:

6.7.1. a produção de folhetos e videos sobre os danos á saúde do trabalhador para que junto com Sindicatos e Programas de Saúde do Trabalhador, possamos ter um operário consciente dos riscos que sofre e que lute pela sua segurança.

6.7.2. um trabalho com as entidades citadas e todas as outras que atuem na área de Saúde Ocupacional para em conjunto reinvidicarmos junto a parlamentares, elaboração de projetos no sentido de mudarmos algumas leis e a forma de fiscalização das condições de trabalho.

Atingidos esses pontos, poderemos dizer que o trabalho extrapolou os objetivos desejados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abell, M.T.e Carberg,J.R.*(1974)* A Simple Reliable Method for the Determination of Airborne Hexavalent Chromium.American Ind.Hy.A.J.*35*,229

Angerer, J.e col.*(1987)* Occupational chronic exposure to metals - I. Chromium exposure of stainless steel welders - biological monitoring .Int.Arch.Occup.Environ.Health *59*,503-512

Beaty,R.D.*(1979)* Conceptos, instrumentacion y tecnicas en espectrofotometria por absorcion atomica. Perkin-Elmer Corporation - 80 pg.

Beyersmann,D.e Koster,A.*(1986)* On the role of trivalent chromium in chromium genotoxicity - Carcinogenic and Mutagenic Metal Compounds 2 - Merian,E. edit. ,Gordon and Breach Science Publishers S.A., Montreux, Switzerland -544pg

Blomquist,G. e col.*(1983)* Sampling and analysis of hexavalent chromium during exposure to chromic acid mist ond welding fumes.Scand.J.Work.Envir.Health *9*,489-495

Brunn,I.O. e col.*(1986)* Evaluation of occupational exposures: a proposed sampling method - Am.Ind.Hyg.Assoc.J *47* ,229-239

Carelli,G.e col.*(1981)* Interferences in the spectrophotometric S-diphenylcarbazide determination of environmental hexavelent chromium in a chromium and zinc plating plant -Scand.J.Work Environ.Health *7*,56-61

Costa,D e outros *(1989)* - PROGRAMA DE SAÚDE DOS TRABALHADORES A Experiência da Zona Norte : Uma Alternativa de Saúde Pública - Editora Hucitec - 382 pg

Chromium Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants - Commitee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants*(1974)* National Academy of Sciences - Washington,D.C.- 155 pg

Davidson,I.W.F.,Secrest,W.L.*(1972)* Determination of chromium in biological materials by atomic spectrometry using a graphite furnace atomizer. Analytical Chemistry *44*(11) 1808-1813

Dejours,C.*(1980)* A Loucura do Trabalho - Estudo de Psicopatologia do Trabalho - Cortez Editora-Oborê - 4ª edição - 163 pg.

Enterline,P.E.*(1974)* Respiratory cancer among chromate workers. J.Occup.Medicine *16*,523-526

Fernandez, F.J.e col. *(1981)*Use of the L'Vov platform for furnace atomic absorption applications. At.Spect. *2*(1), 16-21

Foà,V. e Peruzzo,G.F.*(1980)* Rischi e danni nell'industria galvanica, Istituto di Medicina del Lavoro "Clinica del Lavoro Luigi Devoto", Milão, Italia

Franchini,I. e col.*(1983)* Mortality experience among chromeplating workers. Scand.J.Work.Environ.Health *9*, 247-252

Franchini, R. e col. *(1984)* Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals . Comission of the European Communities - 110 pg
Galvão, L.A.C,Corey G *(1987)* Cromo - Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud; Organización Panamericana de la Salud; Organización Mundial de la Salud - 66 pg
Gomes,E.R.*(1970)* Incidência de lesões orgânicas nas galvanoplastias em São Paulo.Dissertação de mestrado,Faculdade de Higiene USP - 142 pg.
Grobenski,Z. e col.*(1986)* Graphite furnace AAS detection limits in real samples. Atomic Spectroscopy *7*(2)61-63

Guillemin,M.P;Berode,M.*(1978)* A Study of the Difference in Chromium Exposure in Workes In Two Types of Electroplating Process. Ann.Occup.Hyg.*21*,105-112
Gylseth, B. e col.*(1977)* Evaluation of chromium exposure based on a simpliefied method for urinary chromium determination . Scand. J.Work Environ & Health *3* 28-31
Harnly,J.M. e col.*(1983)* Comparison of electrothermal atomic absorption spectrometry and atomic emission spectrometry for determination of chromium in urine.Anal.Chem.*55*(8)1417-1419
International Agency for Research on Cancer(IARC monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemical to Man) *(1973)* vol.2 - World Health Organization 184 pg
Kneip,T.J. e Crable,J.V. edit.*(1988)* Methods for biological monitoring - A manual form assessing human exposure to hazardous substances - American Public Health Association, Washigton,D.C. 495 pg.
Kiilunen M,Jarvisalo J,Makitie O, Aitio A*(1987)* Analysis,storage stability and reference values for urinary chromium and nickel . Int.Arch Occup.Environ.Health *59*, 43-50
Langard, S. *(1980)* A survey of respiratory symptoms and lung function in ferrochromium and ferrosilicon workers.Int.Arch.Occup.Environ.Health *46*, 1-9

Langard, S.e Vigander, T. *(1983)* Occurrence of lung cancer in workers producing chromium pigments. B.Journal I.Medicine *40*,71-74
Leidel,N.A. e col.*(1977)*Occupational Exposure Sampling Strategy Manual. National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH)
Lindberg,E.*(1983)* Chrome Plating: symptoms, findings in the upper airways and effects on lung function.Archives of Environ.Health *38*(6)367-374
Lindberg E,Vesterberg O *(1983)* Monitoring exposure to chromic acid in chromeplating by measuring chromium in urine Scand J.Work Environ.& Health *9*, 333-340
Lindberg,E.e col.*(1985)* Extent and conditions of exposure in the Swedish chrome plating industry. Int.Arch Occup.Environ.Health *56*, 197-205
Lo,F.B.e Arai,D.K.*(1988)* Determination by atomic spectrometry of chromium on air sampling filters in the presence of iron .Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*49*(5)207-212

Lo,F.B.e Arai,D.K.*(1989)* Biological monitoring of toxic metals in urine by simultaneous inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*50*(5) 245-251
Lowenheim,F.A.editor*(1974)* Modern Electroplating - A Wiley-Interscience Publication - 3ªdição.
Malnic,G.,Marcondes,M.*(1986)* Fisiologia Renal - E.P.U. - 3ª edição revista e ampliada
Melkid A, Langard S e col.*(1989)* Incidence of cancer among welders an other workers in a Norwegian shipyard. Scand.J.Work.Environ.Health *15*, 387-394
Mertz, W *(1969)* Chromium ocorrence and function in biological systems - Physiol.Rev.*49*,163
Minoia,C. e col.*(1981)* Determination of hexavalent chromium in urine by flameless atomic absorption spectrophotometry.Atomic Spectroscopy *2*(5)163-164
Minoia,C. e col.*(1982)* Electrothermal atomisation atomic-absorption spectrophotometric determination of chromium(VI) in urine by solvent extraction separation with liquid anion exchangers.Analyst *108*,481-484
Mutti, A. e col.*(1979)* The role of chromium accumulation in the Relationship between airborne and urinary chromium in welders.Int.Arch.Occup.Environ.Health *43*, 123-133
NIOSH*(1973)* - Occupational Exposure to chromic acid - "criteria"-83 pg
National Institute for Occupational Safety and Health *(NIOSH)(1987)* Manual of Analytical Methods -3a.ed.
Organización Mundial de la Salud *(1987)* Detección precoz de enfermedades profesionales - 298 pg
OSHA - Occupational Safety and Health Administration - Analytical Methods Manual*(1985)*
Perkin-Elmer*(1983)* The guide to techniques and applications of atomic spectroscopy
Perkin-Elmer*(1984)* Atomic Spectrometry : interference-free trace metal determination with graphite furnace AAS- Perkin-Elmer Corporation
Perkin-Elmer *(1985)* Techniques in graphite furnace atomic absorption spectrophotometry - manual
Quan,S.X. e col.*(1990)* Determination of chromium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solvent extraction with high molecular weigh secondary alkyl amine. Atomic Spectroscopy *11*(4)116-124
Roach,S.A. *(1966)* - A more rational basis for air sampling programs . Am.Ind.Hyg.Ass.J. *27*(1/2)
Ross, R.T e Gonzalez,J.G *(1973)* The direct determination of chromium in urine by selective volatization with atom reservoir atomic absorption . Analytica Chimica Acta *63*,205-209
Routh,M.W.*(1979)* Analytical parameters for determination of chromium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry.Anal.Chem.*52*(1)182-185
Satoh,B.K. e col.*(1981)* Epidemiological study of workers engaged in the manufacture of chromium compounds.J.Occup.Medicine *23*(12) 835-838

Scheely,J.W.e col.*(1984)* - Control Technology Assessment: Metal plating and cleaning operation - NIOSH TECHNICAL REPORT - National Institute for Occupational Safety and Health - Division of Physical Sciences and Engineering

Slavin,W.*(1981)* Determination of chromium in the environment and in the work place.Spectroscopy atomic *2*,8-12

Silva,C.S.,Vieira,F*(1991)* Avaliacão ambiental e biológica em cromadores em conjunto com avaliação do sistema de exaustão - Revista de Saúde Ocupacional da Fundacentro (a ser publicada)

Sjogren, B. e col.*(1983)* Urine chromium as an estimator of air exposure to stainless steel welding fumes.Int.Arch.Occup.Environ.Health *51*, 347-354

Stern R M *(1982)* Chromium Compounds: Production and Occupational Exposure . The Danish Welding Institute. 73 pg

Tarlau,E.S.*(1990)* Higiene industrial sem limites.Am.Ind. Hyg.Assoc.J.*51*, A.9-10 - tradução Bombardi,S.M., Arcuri,A.S.A. e Trivelato,G.C.- pesquisadores da Divisão de Higiene do Trabalho da Fundacentro

Tola S,Kilpio J, Virtamo M, Haapa K *(1977)* Urinary chromium as an indicator of the exposure of welders to chromium . Scand.J.Work.Environ.& Health *3*, 192-200

Tsalev D L,Zaprianov Z K *(1983)* CRC Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Pratice - vol.I 252 pg

Veillon,C. e col. *(1982)* Direct determination of chromium in Human Urine by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry . Analytica Chimica Acta,*136* 233-241

Veillon,C. e col.*(1982)* Chromium in urine as measured by atomic absorption spectrometry. Clin.Chem.*28*(11)2308-2311

Verlag,E.G.L.ed.*(1973)* Galvanotécnica Prática(v.1 e 2)- traduzido por Foldes,P.A.- Editora Polígono - 619 pg.

Verschoor, M. A. e col.*(1988)* Renal function of chrome plating workers and welders . Int. Arch. Occup. Environ. Health *60*, 67-70

Zatka,V.J.*(1985)* Speciation of hexavalent chromium in welding fumes interference by air oxidation of chromium.Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*46*(6)327-331

MINISTÉRIO DO TRABALHO
FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

QUESTIONÁRIO PARA O TRABALHADOR EM GALVANOPLASTIA

1. NOME: _____ IDADE: _____

2. QUAL A SUA FUNÇÃO? _____

3. QUAL A SUA FREQUÊNCIA DURANTE A JORNADA DE TRABALHO PERTO DOS TANQUES GALVÂNICOS?(minutos de permanência/1 hora de trabalho)

_____

_____

4. QUAIS OS SINTOMAS QUE SENTE EXERCENDO SUA PROFISSÃO? TEM ALGUMA LESÃO?

_____

_____

5. COMO É SUA ALIMENTAÇÃO? É FEITA EM LOCAL APROPRIADO?

_____

_____

6. VOCE FAZ HORAS EXTRAS?

☐ NÃO

☐ SIM COM QUE FREQUÊNCIA? _____

7. QUANTO TEMPO TRABALHA NA MESMA FUNÇÃO? _____

NA MESMA FIRMA? _____

EM OUTRA FIRMA? _____

8. VOCE FUMA NO LOCAL DE TRABALHO? ☐ SIM NÃO ☐

9. VOCE TOMA BANHO NA FIRMA NO FINAL DA JORNADA DE TRABALHO?

SIM ☐ _____

NÃO ☐ _____

MINISTÉRIO DO TRABALHO
FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

QUESTIONÁRIO SOBRE AS CONDIÇÕES DE TRABALHO

1. O BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO ESTÁ A:

   TEMPERATURA AMBIENTE ____

   TEMPERATURA _____

2. EXISTE EXAUSTÃO SOBRE OS TANQUES ELETROLÍTICOS?

   ☐ SIM DE QUE TIPO?

   ☐ NÃO

3. HÁ VENTILAÇÃO NO LOCAL DE TRABALHO? QUE TIPO?

   _____

   _____

4. OS TRABALHADORES USAM ROUPA DE PROTEÇÃO? ☐ SIM ☐ NÃO

   _____

5. USAM LUVAS? ☐ SIM ☐ NÃO

   _____

6. USAM CALÇADO APROPRIADO? ☐ SIM ☐ NÃO

   _____

7. QUAL OU QUAIS OS DIA(S) QUE A CONCENTRAÇÃO DOS BANHOS SÃO REFORÇADAS? _____

   _____

8. CROQUIS DA INDÚSTRIA.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

FOLHA DE DADOS PARA AMOSTRAGEM AMBIENTAL

DATA: _____ BOMBA Nº ____

TRABALHADOR: _____ FUNÇÃO: _____

INDÚSTRIA: _____

DADOS DE CALIBRAÇÃO E AFERIÇÃO DA BOMBA

Q_i (l/min)	Q_f (l/min)	ΔQ (%)	Q_m (l/min)	Temp. (ºC)

DADOS DE LEVANTAMENTO DE CAMPO

AMOSTRAGEM: _____

AMOSTRA	HORÁRIO	TEMPO (min)	Q_m (l/min)	V (m^3)	T_m (ºC)

Obs.: _____

---------- REGRESSION ANALYSIS ----------

HEADER DATA FOR: A:CRUARSEM LABEL: Correlacao: CrU f x Cr ar sem modific.
NUMBER OF CASES: 76 NUMBER OF VARIABLES: 2

---------- REGRESSION ANALYSIS ----------

HEADER DATA FOR: A:CRUARSEM LABEL: Correlacao: CrU f x Cr ar sem modific.
NUMBER OF CASES: 76 NUMBER OF VARIABLES: 2

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	Crar	12.7868	23.0563
DEP. VAR.:	CrUf	7.9487	16.0729

DEPENDENT VARIABLE: CrUf

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 74)	PROB.
Crar	.3626	.0692	5.240	.00000
CONSTANT	3.3118			

STD. ERROR OF EST. = 13.8195

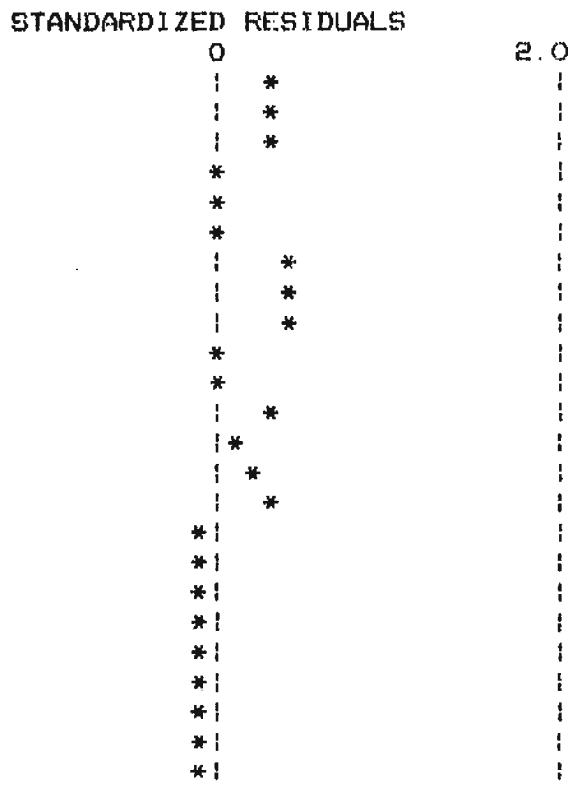
r SQUARED = .2706
r = .5202

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	5242.9296	1	5242.9296	27.453	1.463E-06
RESIDUAL	14132.3403	74	190.9776		
TOTAL	19375.2699	75			

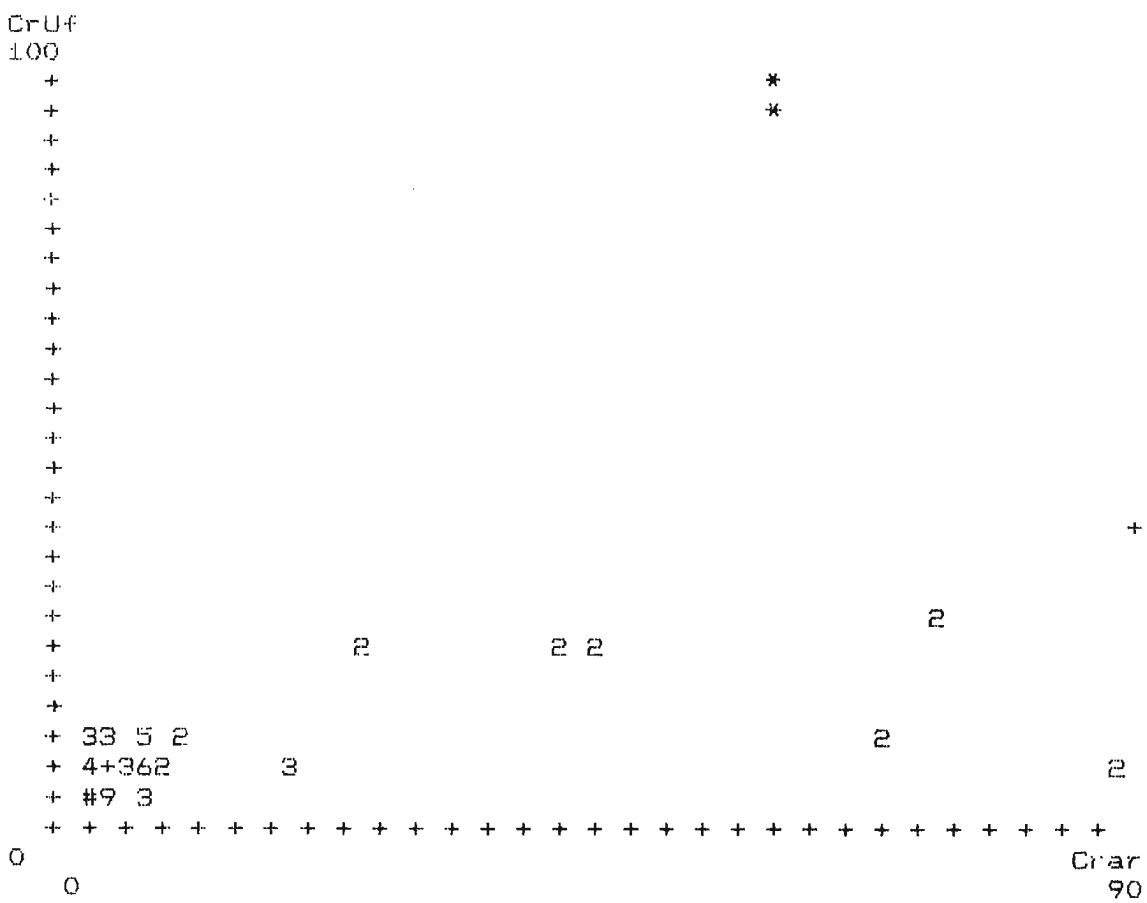
	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL
1	9.500	4.944	4.5564
2	9.400	4.944	4.4564
3	9.400	4.944	4.4564
4	5.200	4.762	.4377
5	5.100	4.762	.3377
6	5.100	4.762	.3377
7	9.600	4.001	5.5992
8	9.400	4.001	5.3992
9	9.300	4.001	5.2992
10	5.600	5.778	-.1777
11	5.100	5.778	-.6777
12	10.200	6.140	4.0597
13	8.100	6.140	1.9597
14	8.300	4.799	3.5014
15	8.400	4.799	3.6014
16	1.500	3.421	-1.9206
17	1.400	3.421	-2.0206
18	1.400	3.421	-2.0206
19	2.500	3.384	-.8843
20	2.500	3.384	-.8843
21	2.400	3.384	-.9843
22	1.700	3.493	-1.7931
23	1.700	3.493	-1.7931
24	3.000	4.363	-1.3634
25	3.100	4.363	-1.2634

STANDARDIZED RESIDUALS



26	2.900	4.363	-1.4634
27	1.600	5.089	-3.4887
28	1.600	5.089	-3.4887
29	2.500	5.016	-2.5161
30	2.600	5.016	-2.4161
31	2.500	5.016	-2.5161
32	5.700	9.223	-3.5227
33	5.100	9.223	-4.1227
34	5.400	9.223	-3.8227
35	21.100	11.979	9.1213
36	21.500	11.979	9.5213
37	1.900	5.052	-3.1524
38	20.000	17.745	2.2555
39	20.100	17.745	2.3555
40	1.200	4.001	-2.8008
41	.700	4.001	-3.3008
42	.700	3.457	-2.7568
43	.600	3.457	-2.8568
44	.400	3.457	-3.0568
45	.300	3.674	-3.3744
46	.200	3.674	-3.4744
47	.200	3.674	-3.4744
48	1.900	3.421	-1.5206
49	.900	3.421	-2.5206
50	.700	3.421	-2.7206
51	.500	3.384	-2.8843
52	.300	3.384	-3.0843
53	.300	3.384	-3.0843
54	.700	3.421	-2.7206
55	.800	3.421	-2.6206
56	1.100	3.421	-2.3206
57	.300	4.073	-3.7733
58	.300	4.073	-3.7733
59	.300	4.073	-3.7733
60	2.800	3.529	-.7293
61	1.700	3.529	-1.8293
62	1.800	3.529	-1.7293
63	1.100	3.965	-2.8645
64	7.000	3.493	3.5069
65	6.900	3.493	3.4069
66	6.800	3.493	3.3069
67	26.000	29.929	-3.9290
68	26.000	29.929	-3.9290
69	95.500	24.526	70.9743
70	98.200	24.526	73.6743
71	21.400	18.832	2.5676
72	21.100	18.832	2.2676
73	6.400	28.261	-21.8608
74	6.700	28.261	-21.5608
75	4.500	35.622	-31.1223
76	4.400	35.622	-31.2223

DURBIN-WATSON TEST = .8482



HEADER DATA FOR: A:CRUARSEM LABEL: Correlacao: CrU f x Cr ar sem modific.
NUMBER OF CASES: 76 NUMBER OF VARIABLES: 2

REGRESSION EQUATION (Shown by +'s on scatterplot):

INTERCEPT= 3.3117658698164 SLOPE= .36263201676678

r = .5202 r squared = .2706

Cálculos estatísticos realizados com programa Microstat

---------- REGRESSION ANALYSIS ----------

HEADER DATA FOR: A:CRUARCOM LABEL: Correlacao: CrUF x Cr ar - com modif.
NUMBER OF CASES: 56 NUMBER OF VARIABLES: 2

---------- REGRESSION ANALYSIS ----------

HEADER DATA FOR: A:CRUARCOM LABEL: Correlacao: CrUF x Cr ar - com modif.
NUMBER OF CASES: 56 NUMBER OF VARIABLES: 2

---------- REGRESSION ANALYSIS ----------

HEADER DATA FOR: A:CRUARCOM LABEL: Correlacao: CrUF x Cr ar - com modif.
NUMBER OF CASES: 56 NUMBER OF VARIABLES: 2

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	Crar	14.7196	25.4028
DEP VAR.:	CrUf	13.5464	21.4701

DEPENDENT VARIABLE: CrUf

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 54)	PROB.
Crar	.3326	.1057	3.146	.00269
CONSTANT	8.6504			

STD. ERROR OF EST. = 19.9195

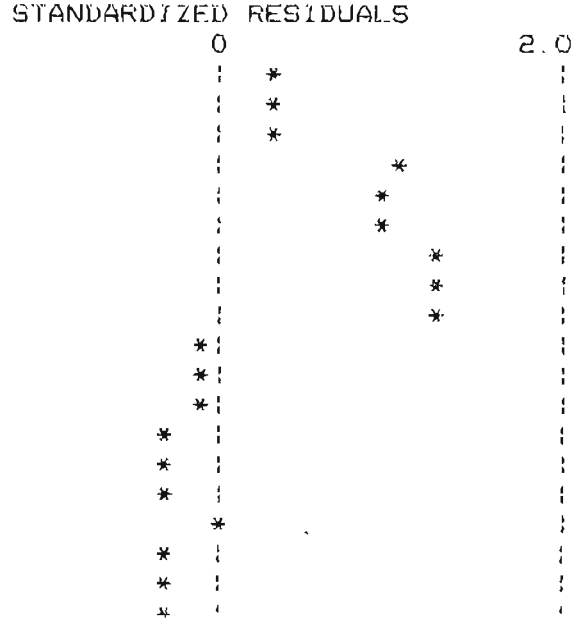
r SQUARED = .1549
r = .3935

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	3926.6187	1	3926.6187	9.896	2.694E-03
RESIDUAL	21426.5606	54	396.7882		
TOTAL	25353.1793	55			

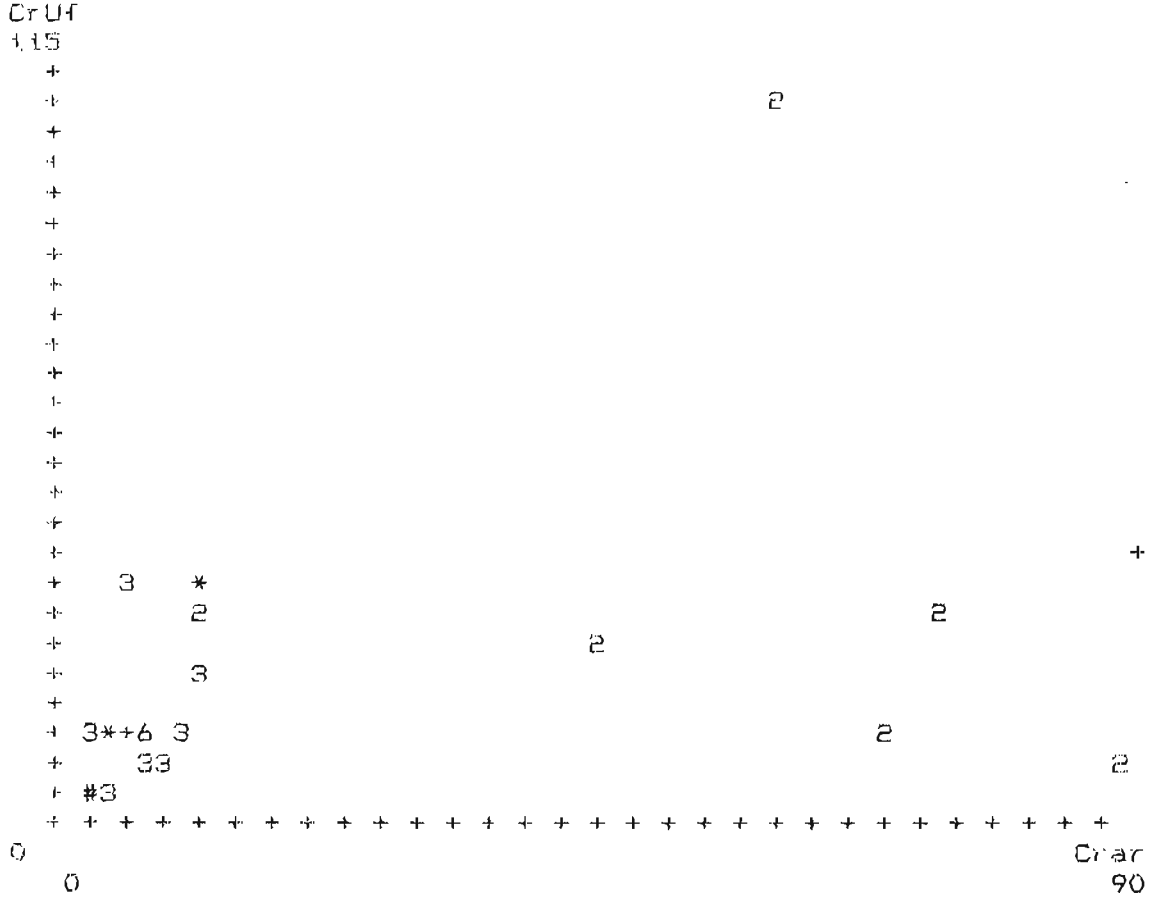
	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL
1	18.200	11.644	6.5560
2	18.100	11.644	6.4560
3	18.200	11.644	6.5560
4	31.600	11.511	20.0891
5	30.700	11.511	19.1891
6	30.900	11.511	19.3891
7	35.100	9.781	25.3187
8	34.800	9.781	25.0187
9	35.200	9.781	25.4187
10	9.000	10.147	-1.1472
11	9.000	10.147	-1.1472
12	9.000	10.147	-1.1472
13	4.000	9.981	-5.9809
14	4.000	9.981	-5.9809
15	4.000	9.981	-5.9809
16	9.600	9.282	.3176
17	4.400	10.912	-6.5122
18	4.400	10.912	-6.5122
19	4.300	10.912	-6.6122

STANDARDIZED RESIDUALS



20	9.600	11.245	-1.6448	
21	9.500	11.245	-1.7448	
22	9.200	11.245	-2.0448	
23	9.700	10.014	-.3141	
24	8.700	10.014	-1.3141	
25	9.200	10.014	-.8141	
26	1.300	8.717	-7.4169	
27	1.500	8.717	-7.2169	
28	1.600	8.717	-7.1169	
29	1.400	8.817	-7.4167	
30	1.400	8.817	-7.4167	
31	1.300	8.817	-7.5167	
32	.700	9.282	-8.5824	
33	.300	9.282	-8.9824	
34	.900	8.783	-7.8834	
35	.900	8.750	-7.8502	
36	.700	8.750	-8.0502	
37	.700	8.750	-8.0502	
38	2.300	8.750	-6.4502	
39	2.100	8.750	-6.6502	
40	2.300	8.750	-6.4502	
41	.400	8.850	-8.4500	
42	.600	8.850	-8.2500	
43	.700	9.249	-8.5491	
44	7.900	8.817	-.9167	
45	7.800	8.817	-1.0167	
46	7.600	8.817	-1.2167	
47	27.500	33.065	-5.5646	
48	28.000	33.065	-5.0646	
49	110.800	28.109	82.6914	
50	109.300	28.109	81.1914	
51	22.400	22.886	-.4865	
52	21.700	22.886	-1.1865	
53	7.200	31.535	-24.3346	
54	7.300	31.535	-24.2346	
55	5.000	38.287	-33.2868	
56	4.600	38.287	-33.6868	

DURBIN-WATSON TEST = .7555



HEADER DATA FOR: A:CRUARCOM LABEL: Correlacao: CrUF x Cr ar - com modif.
NUMBER OF CASES: 56 NUMBER OF VARIABLES: 2

REGRESSION EQUATION (Shown by +'s on scatterplot):

INTERCEPT= 8.650393381794 SLOPE= .33261915639883

r = .3935 r squared = .1549

Cálculos estatísticos realizados com programa Microstat

CURRICULUM VITAE

Nome: Carlos Sérgio da Silva

Natural: Mococa - Estado de São Paulo

Data de nascimento: 21 de maio de 1944

Educação

Curso técnico: Escola Técnica de Química Industrial " Oswaldo Cruz" - São Paulo - S.P. , 1962-1967

Graduação : Universidade de São Paulo

Licenciado em Química - 1970-1974

Bacharel em Química - 1970-1978

Atividades Profissionais

Pesquisador da Divisão de Higiene do Trabalho da Fundacentro Fundação Jorge Duprat de Figueredo de Segurança e Medicina do Trabalho, de 1988 até o presente

Professor Associado da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, de 1988 até o presente

Publicações

Influência da Estratégia de Amostragem nos Resultados de Avaliação da Exposição Ocupacional a Mercúrio - Faga,I.,Grossi,M.G.,Silva,C.S. - VI Congresso Brasileiro de Toxicologia - outubro de 1989.