0

Avaliação do Risco de Intoxicação Profissional
por Vapores de Mercúrio.

Dissertação de mestrado apresen-
tada ao Departamento de Saúde Am-
biental da Faculdade de Saúde
Pública - USP

Sérgio Colacioppo

1976

BIBLIOTECA
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ao

Prof. Dr. Diogo Pupo Nogueira
nossos sinceros agradecimentos
pela constante orientação e es
tímulo.

AVALIAÇÃO DO RISCO DE INTOXICAÇÃO PROFISSIONAL POR VAPORES DE MERCÚRIO

1. Introdução

2. Generalidades Sobre o Mercúrio

2.1. Mercúrio, Um Problema Ocupacional e Ambiental

2.2. Efeitos Sobre o Homem

2.2.1. Penetração, Absorção e Distribuição

2.2.2. Ação Tóxica

2.2.3. Detoxicação e Excreção

2.2.4. Avaliação da Intoxicação Profissional

2.3. Medidas Preventivas contra o Risco de Intoxicação Profissional

2.4. Avaliação Ambiental

2.4.1. Métodos de Avaliação Direta

2.4.2. Métodos de Avaliação Indireta

2.4.2.1. Captação de Vapores de Mercúrio com Hopcalita

2.4.2.2. Captação de Vapores de Mercúrio com Carvão Ativo

2.4.2.3. Captação de Vapores de Mercúrio com Solução de Permanganato de Potássio em Meio Ácido

2.4.2.4. Captação de Vapores de Mercúrio com Solução de Iôdo e Iodeto

2.4.2.5. Captação de Vapores de Mercúrio com Solução de Brometo de Iôdo

2.4.2.6. Análise do Material Captado

3. Objetivo e Plano de Trabalho

4. Material e Métodos

4.1. Produção de Uma Atmosfera de Concentração Conhecida de Vapores de Mercúrio

4.2. Captação de Vapores de Mercúrio

4.3. Análise do Material Captado

5. Resultados

6. Discussão

7. Conclusões

Resumo

Referências Bibliográficas

1. INTRODUÇÃO

Saúde Ocupacional pode ser definida como a ciência e arte de reconhecer, avaliar e prevenir os riscos profissionais, ou sejam, os riscos a que está exposto o trabalhador no exercício de sua função. Para atingir tais objetivos, em Saúde Ocupacional, distinguimos tres campos de atividades: Medicina do Trabalho, Segurança do Trabalho e Higiene do Trabalho.

A Medicina do Trabalho tem sua ação principal sobre o trabalhador, buscando, de várias formas, promover, proteger e recuperar sua saúde.

A Segurança do Trabalho tem sua ação principal relacionada com a conduta do trabalhador e as condições ambientais, com o objetivo de prevenir os acidentes do trabalho.

A Higiene do Trabalho tem sua atenção voltada para o meio ambiente e suas interações com o organismo humano, visando o seu controle.

A Higiene do Trabalho, ou Higiene Industrial, trata de vários agentes de doenças profissionais: Agentes Físicos (calor, ruído, etc.), Agentes Biológicos (microrganismos) e Agentes Químicos (gases, vapores, poeiras, etc.)

Os agentes químicos de doenças profissionais podem ser encontrados em, praticamente, todos os locais de trabalho, sob várias formas: sólidos, líquidos ou aerodispersóides e, especificamente destes agentes químicos, de suas propriedades de seu modo de ação sobre o organismo humano é que trata a Toxicologia Industrial, que, em última análise, procura a proteção do trabalhador. Dentre os agentes químicos de doenças profissionais vamos encontrar o mercúrio, bastante utilizado em diversos tipos de atividades, e devido às suas propriedades físicas, químicas e toxicológicas, representa um risco à saúde do trabalhador.

2. GENERALIDADES SOBRE O MERCÚRIO

2.1. O mercúrio, um problema ocupacional e ambiental

O mercúrio é conhecido pelo homem desde há muito tempo, sendo conhecido pelos antigos chineses e hindus e encontrado em tumbas egípcias de 1500 anos AC. (67)

Inicialmente foi denominado prata viva, por Aristóteles (350 AC); Dióscorides chamou-o prata líquida em 50 AC. e Plínio denominou-o hydrargyrum, de onde vem seu atual símbolo Hg. Suas propriedades tóxicas já eram conhecidas pelos romanos e o primeiro estudo toxicológico que se tem notícia foi realizado por Paracelso (1567), conforme relato de HUNTER (29).

O mercúrio encontra-se livre na natureza ou em sua forma combinada, o cinábrio ou cinabre, que é o minério mais encontrado, composto de HgS - sulfeto de mercúrio - do qual é obtido por decomposição térmica e posterior condensação dos vapores. Os grandes produtores mundiais de minério são: Espanha e Itália que contribuem com 50% da produção mundial, seguidos pela Iugoslávia, Rússia, China, México, Japão, Estados Unidos e Canadá (67, 29).

Devido às suas propriedades físicas (Tabela 1), o mercúrio encontra aplicação em grande número de atividades industriais e laboratoriais, sendo utilizado em vários tipos de equipamentos e processos.

TABELA 1ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO MERCÚRIO

Número atômico	80
Peso atômico	200, 59
Ponto de fusão	- 38, 87°C
Ponto de ebulição	356, 90°C
Densidade a 20°C	13, 546°C
Pressão de vapor a 20°C	0, 001201 mmHg
Coeficiente de dilatação diferencial no vidro	0, 000156
Calor específico a 25°C	0, 0331 cal/g
Tensão superficial 20°C	465, 0 Dyn/cm
Viscosidade 20°C	1, 55 cp
Resistividade elétrica 20°C	- 95, 78 ohm/cm

Fontes: 79, 49.

Cerca de um terço da produção mundial de mercúrio é utilizada na forma metálica e os dois terços restantes na forma de compostos diversos (75).

Destacamos a seguir, as principais atividades que envolvem a utilização do mercúrio, com consequente risco de intoxicação profissional e ambiental.

- a- Mineração e Produção de mercúrio metálico
- b- Produção ou utilização de pesticidas mercuriais
- c- Produção de fulminato de mercúrio
- d- Produção ou utilização de diversos compostos de mercúrio, orgânicos ou inorgânicos, em indústrias químicas, farmacêuticas e em laboratórios.

- e- Utilização de mercúrio metálico em células de eletrólise em indústrias de cloro-alkalis.
- f- Produção de termômetros, barômetros e instrumentos que funcionam com mercúrio.
- g- Calibração de material de vidro de precisão como: pipetas, balões volumétricos, etc.
- h- Uso de amálgamas para douração, espelhamento, etc., ou ainda em consultórios dentários para obturações com amálgamas de prata ou estanho.
- i- Fabrico de interruptores elétricos, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, válvulas e diversos componentes elétricos e eletrônicos, sendo utilizado no próprio produto ou nas bombas de vácuo.
- j- Produção de tintas a base de corantes mercuriais.
- k- Utilização de termômetros clínicos em enfermarias, ambulatórios e consultórios médicos. (devido à quebra podem representar risco à saúde).
- l- Emprego de nitrato de mercúrio em indústrias de feltros e peles.
- m- Uso de mercúrio metálico em moldes para joalheria.
- n- Utilização de instrumentos de laboratório que contenham mercúrio metálico.

Referências: 15,18, 21, 29, 32, 33, 41, 55, 61,66, 67,75, 82.

Nas atividades descritas, e em várias outras correlatas, em que se emprega o mercúrio em suas várias formas, nem sempre é considerado o risco a que está exposto o trabalhador, pois não se aceita com facilidade que um líquido de tão elevada densidade, e de caráter metálico, possa emitir vapores à temperatura ambiente, sendo estes ainda inodoros e incolores. Por outro lado, o fato de um trabalhador lidar com mercúrio não significa, necessariamente, estar exposto ao risco de intoxicação.

Segundo o U.S. DEPARTMENT OF HEALTH EDUCATION AND WELFARE (75), em estudo levado a efeito em Chicago,

encontrou-se cerca de 150.000 trabalhadores expostos.

Apesar de sua baixa pressão de vapor, o mercúrio metálico pode levar ao ambiente concentrações perigosas de seu vapor, como é o caso de atmosferas saturadas que podem atingir concentrações elevadas, conforme se observa na Tabela nº 2 a seguir

TABELA nº 2

Pressão de vapor e concentração de vapor de mercúrio a várias temperaturas.

Temperatura °C	Pressão de Vapor mm de Hg	Concentração mg de Hg /m ³
0	0,000185	2,180
10	0,000490	5,880
20	0,001201	13,200
24	0,001691	18,300
28	0,002359	25,200
30	0,002777	29,500
32	0,003261	34,400
36	0,004471	46,600
40	0,006079	62,600

Fonte: U.S. DEPARTMENT OF HEALTH EDUCATION AND WELFARE,
USA 1973 (75)

Um fato que aumenta a periculosidade do mercúrio é este se encontrar em estado líquido e com elevada densidade e tensão superficial, o que provoca, ao ser deramado, a formação de um grande número de esferas de tamanhos até microscópicos, difíceis de serem removi-

das sem equipamento especial. Tal divisão em esferas menores vai promover um aumento considerável da superfície exposta e como consequência, para uma massa de mercúrio teremos um aumento da quantidade total evaporada, podendo levar-se rapidamente o ambiente a altas concentrações.

Contrariamente ao que se poderia imaginar, os vapores de mercúrio não são absorvidos significativamente por tecidos comumente utilizados em vestuário, conforme foi verificado por HATHJE (56).

O mercúrio não representa apenas problema ocupacional, ou seja, somente para o trabalhador que entra em contacto com ele através de suas atividades profissionais, mas também representa problema ambiental, isto é, estão sujeitos à ação do metal todos os demais habitantes de uma comunidade, desde crianças a idosos, mesmo sem atividades diretamente relacionadas com o mercúrio.

Segundo o ponto de vista ambiental, muito ainda deve ser estudado para se chegar a compreender e controlar, eficientemente, a poluição ambiental por mercúrio e seus derivados. Conforme relata JOSELOW et al. (33), somente os Estados Unidos lançam na atmosfera 1800 toneladas de mercúrio por ano, originadas da queima de carvão e outros combustíveis fósseis e cerca de 3000 toneladas são lançadas pelo mundo todo. Esta carga que a atmosfera recebe é somada com a oriunda das atividades industriais e domésticas relacionadas com mercúrio e seus compostos, cujos resíduos, ou os próprios produtos, de uma forma ou de outra acabam sendo lançadas no meio ambiente.

De acordo com o U.S. DEPARTMENT OF HEALTH EDUCATION AND WELFARE (75) cerca de 1800 toneladas de mercúrio, em sua forma metálica, são consumidas nos Estados Unidos, anualmente, com uma certa variação de um ano para outro e com uma estimativa do dobro de consumo para o ano 2.000.

JOSELOW et Al. (33) referem-se ainda a uma quantidade não estimada mas significativa de mercúrio que é dissipada no meio ambiente, devida ao lançamento acidental de pequenas quantidades de mercúrio metálico, como é o caso da quebra acidental de termômetros, que somente no Canadá, atinge cerca de 7 toneladas anuais, provindas de cerca de 4 milhões de termômetros quebra dos anualmente em hospitais e residências. Uma outra fonte de Hg na atmosfera são as estações de tratamento de esgoto onde o mercúrio, em forma de vapor, é originado pela ação de microrganismos, chegando a representar problema ambiental, conforme relatam SOLDANO et Al. (68).

O problema torna-se mais complexo ainda quando tentamos relacionar o meio ambiente com o homem, ou outros organismos vivos aí existentes, uma vez que além do mercúrio na forma de vapor ou outra forma de aerodispersóide, estará presente também nos alimentos, na água, no solo e em grande número de meios ou locais, de tal forma que de maneiras diversas pode ser absorvido por um ser vivo, representando um risco para este.

Verifica-se, assim, que é tarefa bastante árdua a de determinar os valores ou concentrações "normais" ou "aceitáveis" de mercúrio em tecidos ou fluídos de indivíduo expostos, uma vez que o mercúrio poderá ser absorvido pelo organismo vindo das fontes mais variadas quando da exposição ambiental, podendo-se, inclusive, expor um indivíduo em virtude de um tratamento como é o caso de obturações dentárias com amálgamas de mercúrio, prata e estanho, ainda bastante utilizadas atualmente (55, 71).

Agravando-se este fato verifica-se que muitos estudos realizados por diversos autores não são comparáveis, visto conterem divergências, diferentes tratamentos de amostragem ou cuidados de diferentes fontes de contaminação. Existem, ainda, erros de análises;

recentemente (1970) a mesma amostra teve resultados discordantes em 10 vezes quando analisada por dois laboratórios, usando técnicas diferentes (33).

Da mesma forma é difícil avaliar e controlar a quantidade de mercúrio existente na atmosfera, por ter, como já vimos, origem nas mais variadas fontes; existem poucos estudos a esse respeito, mas admite-se que em um grande centro industrial a concentração de mercúrio na atmosfera pode atingir até $1 \mu\text{g de Hg/m}^3$ (75).

O destino do mercúrio existente na atmosfera é ainda desconhecido; uma parte, porém, é retirada da atmosfera pelas chuvas e carregada para a superfície terrestre, permanecendo, sobretudo, nas coleções de água.

Contudo, boa parte do mercúrio existente nas águas não teve origem na atmosfera e as indústrias de cloro-alcalis são as principais contaminadoras das águas. Conforme o U.S. DEPARTMENT OF HEALTH EDUCATION AND WELFARE (75), nos Estados Unidos, após a proibição destas indústrias lançarem seus afluentes às águas, sem tratamento prévio, estima-se que demorará cerca de 100 anos para que os níveis de mercúrio existentes em vários rios voltem ao valor existente antes das instalações destas indústrias.

A presença de mercúrio nas águas, mesmo em pequenas quantidades, representa grande problema ecológico devido à bio-concentração, ou seja, a concentração de mercúrio aumenta nos organismos animais com a passagem através da cadeia alimentar, devido ao depósito do metal em vários tecidos vivos. Assim, os organismos situados mais para o final da cadeia alimentar apresentam uma concentração mais elevada e por vezes perigosa para o próprio animal ou para os que deste se alimentam, originando sérios problemas de saúde pública, podendo intoxicar comunidades inteiras (76), além dos prejuízos econômicos que daí possam advir.

Em Minamata, Japão, um indústria de cloreto de vinila lançou mercúrio às águas da baía, provavelmente na forma de metil mercúrio, e em consequência o teor deste material nos peixes foi consideravelmente elevado, provocando 121 casos de intoxicação entre os habitantes da região, com vários óbitos (14).

Vinte anos após o episódio de Minamata, fato semelhante ocorreu no Lago Saint Clair no Canadá, levando as autoridades a restringirem a pesca na região e estabelecer programas de controle dos despejos industriais (68). Problema semelhante está surgindo no Brasil, atualmente, na região de Alagados em Salvador - Bahia.

Outro risco de intoxicação coletiva pelo mercúrio é o representado pelo emprego de organomercuriais como fungicidas para revestimento de sementes estocadas e destinadas a plantio, e não à alimentação. Apesar de todas as medidas preventivas como embalagem especial, coloração diferente do grão e controle de distribuição, tem-se relatado lamentáveis episódios de intoxicação fatal de famílias inteiras que consumiram alimentos elaborados com sementes revestidas com o fungicida mercurial (16). Não podemos nos esquecer que pássaros e roedores também poderão se alimentar dessas sementes, o que pode acarretar distúrbios ecológicos em uma região, como na Suécia em 1960 (68).

2.2. Efeitos sobre o homem

Como vimos em itens anteriores, o mercúrio pode apresentar-se no meio ambiente sob várias formas, porém no seu estado de vapor é que apresenta maior risco de intoxicação profissional, motivo pelo qual esta forma merecerá maior atenção nesse estudo.

2.2.1. Penetração, absorção e distribuição

Do ponto de vista da Saúde Ocupacional, o mercúrio poderá penetrar no organismo humano, principalmente, por três vias: Oral, Cutânea e Respiratória.

Embora não esteja perfeitamente conhecido o mecanismo de penetração e absorção por via oral ou digestiva, sabemos que esta se faz muito mais significativamente quando o mercúrio se encontra na forma metálica ou como compostos orgânicos não ionizados (46).

CLARKSON (14) trabalhando com ratos alimentados com mercúrio radioativo, encontrou que a distribuição deste na forma de cloreto de mercúrio é bem mais complexa que a do metil cloreto de mercúrio, sendo que este em uma análise compartimental dá uma distribuição de segunda ordem com uma absorção gastrointestinal de cerca de 98%. Encontrou ainda que a absorção do mercúrio ionizado, na forma de cloreto de mercúrio, por via digestiva está em torno de 1 a 2%.

Verifica-se, assim, que há possibilidade de absorção de mercúrio por via oral, porém a dificuldade de ingestão acidental e o controle desta via fazem com que não represente grande problema prático do ponto de vista de intoxicação profissional. Salienta-se, no entanto, que a via oral poderá contribuir para uma doença profissional quando o mercúrio, e principalmente seus compostos, se apresente na forma de aerossuspensões, como neblina ou poeira; as partículas poderão ficar retidas na cavidade oronasal através da respiração e, posteriormente, serem deglutidas se não houver cuidados de higiene pessoal. Claro está que neste caso a penetração e absorção poderão ser bem mais signi

ficativas por via respiratória.

Por via cutânea, a penetração e absorção do mercúrio será mais decisiva quando este se encontrar na forma de organo-mercurial, ou outros compostos como o fulminato de mercúrio - $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ (41), pois nessa forma possuem um maior grau de lipossolubilidade, e, portanto, maior facilidade de penetração através de membranas e tecidos.

O mercúrio metálico também poderá penetrar por via cutânea, porém com eficiência bem menor (71). A penetração por esta via poderá ser aumentada com o auxílio de veículos apropriados, como foi o caso de pomadas mercuriais utilizadas a partir do século XVI que empregavam o mercúrio metálico e o cloreto de amin-mercúrio HgNH_2Cl no combate à sífilis (2, 55).

A via respiratória é a mais importante via de penetração e absorção do mercúrio pelo organismo do trabalhador, com vários fatores contribuindo para isto. Em primeiro lugar há grande dificuldade de controle da concentração do mercúrio na atmosfera do local de trabalho e de impedir sua penetração nas vias aéreas do pessoal exposto. Em segundo lugar ressalta-se a facilidade com que o mercúrio na forma de vapor pode ser absorvido através da membrana alvéolo-capilar, como será discutido mais adiante.

Um indivíduo adulto pode respirar cerca de 4 metros cúbicos de ar por dia de trabalho - 8 horas-, o que lhe proporcionará uma absorção de quantidade relativamente alta de mercúrio. Uma concentração de 0,1 mg de Hg/m^3 de atmosfera num ambiente de trabalho é considerada satisfatória, não produzindo uma incidência significativa de sinais e sintomas de intoxicação. Tal

concentração, porém, considerada como máxima média ponderada, oferece pouca ou nenhuma margem de segurança e por este motivo, a partir de 1971, o limite de tolerância (TLV) fixado anualmente pela ACGIH - AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENT HYGIENISTS (3) - foi reduzido para 0,05 mg de Hg/m³.

A União Soviética, mais meticulosa na busca de sinais e sintomas precoces, fixou o seu limite de tolerância para vapor de mercúrio em 0,01 mg de Hg/m³ (3, 39, 81).

Segundo HENDERSON & HAGGARD (28), o mercúrio, em forma de vapor, ao chegar às vias respiratórias profundas dissolve-se na umidade lá existente e em seguida é transportado para a corrente sanguínea. A solução formada na umidade pulmonar é uma solução bastante diluída e provavelmente obedece às leis que regem a dissolução de um gás num líquido. A passagem do mercúrio da atmosfera para a corrente sanguínea depende da solubilidade do mercúrio no líquido, além de fatores fisiológicos como ventilação e perfusão pulmonar. Uma vez em solução o mercúrio passa para a forma ionizada Hg⁺⁺ e assim liga-se a proteínas e, juntamente com essas, é absorvido, ou seja atravessa a membrana alvéolo-capilar. O mercúrio passando para o lado interno da membrana favorece uma maior dissolução deste no lado externo.

Ainda segundo HENDERSON & HAGGARD (28), praticamente todo o mercúrio existente em uma atmosfera de até 250 µg de Hg/m³ pode ser absorvido por via respiratória.

Autores de trabalhos mais recentes divergem quanto ao mecanismo e a valores de absorção.

BERLIN (10) afirma que 75 a 85% do vapor de

mercúrio existente na atmosfera é absorvido pelo homem em exposições prolongadas a 50 a 350 μg de Hg/m^3 , com rápida absorção deste pela membrana alvéolo-capilar por difusão na forma de mercúrio metálico.

MAGOS (46), trabalhando com isótopo radioativo, conclue que o mercúrio metálico é transportado em solução nos lipídeos sanguíneos e se difunde, rapidamente, através das membranas lipídicas e celulares, como do sistema nervoso central, sendo oxidado posteriormente. Com injeção intravenosa de mercúrio na forma não ionizada em ratos, verificou que ocorre uma rápida difusão e cerca de 20% do injetado é eliminado através do pulmão em 30 segundos, e uma alta concentração é logo atingida no cérebro. Com mercúrio na forma de cloreto obteve uma eliminação pulmonar de cerca de 2% do injetado, em torno de um décimo da quantidade eliminada com mercúrio metálico. Resultados semelhantes foram obtidos por BERLIM et Al. (11).

Observa-se então que é facilitada a difusão e absorção do mercúrio, na forma não ionizada, através de membranas e tecidos biológicos, devido à sua lipossolubilidade e ausência de cargas elétricas. Após a chegada à corrente sanguínea é iniciada a oxidação de Hg^0 para Hg^{++} , o que explica suas características de distribuição e depósito, como veremos a seguir.

Segundo LAUWERYS (41) o mercúrio quando provindo de sais orgânicos ao atingir o sangue fica ligado a proteínas plasmáticas e o originado de compostos orgânicos se fixa, sobretudo, aos eritrócitos.

Em relação a ligações plasmáticas, CEMBER et Al. (12) encontraram que o cloreto de mercúrio, quando injetado intravenosamente, terá uma

ligação aos eritrócitos de cerca de 75% e às proteínas plasmáticas de 25%. Utilizando doses de 1,2 mg de Hg por kilograma, verificaram que com o passar do tempo há modificação na distribuição para 25% ligado aos eritrócitos e 75% ligado às proteínas plasmáticas. Com doses menores, contudo, esta variação não ocorre.

Estes resultados diferem dos obtidos por LUNDGREN (45) que encontrou relação de 1,3 para 1,0 de mercúrio existente no sangue total e na fração plasmática.

Conforme a forma química em que se encontra o mercúrio poderá depositar-se em diversos tipos de tecido; quanto às quantidades depositadas em cada órgão ou tecido, em relação a uma dose, vários trabalhos foram já realizados (1, 9, 33, 51, 69, 76) havendo ainda dúvidas a respeito, pois algumas pesquisas foram realizadas com animais e os resultados nem sempre são perfeitamente extrapoláveis para o homem; em outras, as dosagens foram realizadas post-mortem e outras ainda limitam-se a alguns órgãos, apenas. Agravando este aspecto há a contaminação ambiental por mercúrio que em alguns casos pode representar problemas para a comparação de resultados.

Com relação a meia vida biológica, não se dispõe de muitos dados; CLARKSON (14) cita uma meia vida biológica de 8 dias para o metil mercúrio, enquanto que AL-SHAHRISTANI & SHINAB (1) encontraram valores que vão de 35 a 120 dias, com uma média de 72 dias.

Sabe-se que o mercúrio metálico possui uma afinidade cerca de dez vezes maior para os tecidos do sistema nervoso, principalmente para o cérebro, e que o mercúrio ionizado é encontrado em muito maior proporção nos rins e fígado.

MAGOS (46) trabalhando com ratos, e após injeções de $0,1 \mu\text{g}$ de mercúrio metálico, encontrou que o coeficiente entre as concentrações atingidas no cérebro e no sangue aumentam com o tempo, indicando uma retenção por parte do cérebro e há o aparecimento de 18,6% da dose no ar expirado em apenas 30 segundos. Injetando cloreto de mercúrio, o referido coeficiente diminui com o tempo e aos 30 segundos temos ainda 44,9% da dose no sangue.

O mercúrio no sistema nervoso, segundo LAUWERYS (41), situa-se sobretudo nas células da substância cinzenta, e as células da glia possuem pouca afinidade pelo metal.

Para exposição ambiental a longo prazo, BODY & MOTTET (51) encontraram quantidades maiores de mercúrio depositadas no fígado e rins, sendo que 29% das amostras de rim da população urbana e rural revelaram valores acima de $0,75 \mu\text{g}$ de Hg/grama de tecido. Encontraram, também, que o rim apesar de tido por vários autores como bom indicador de depósito de mercúrio no organismo, é dentre os órgãos estudados (rim, fígado, coração, músculo, sangue, baço, pulmão, pâncreas, cérebro, cerebelo, medula espinhal, pele, tireoide e timo) o que maior variação de resultados apresentou.

Além de sistema nervoso, rins e fígado, o mercúrio deposita-se significativamente nas membranas do trato gastro-intestinal e glândulas salivares. Na forma ionizada pode acumular-se na placenta, servindo esta como barreira de proteção do feto (58). Poderá ainda ser encontrado em quantidades mensuráveis nos cabelos, o que pode representar valor para a avaliação da exposição (1, 20).

O mercúrio depositado em vários tecidos parece não aumentar em concentração com a idade,

indicando que em uma exposição ambiental de pouca intensidade a quantidade de mercúrio absorvida não excede a capacidade de eliminação do organismo (51).

2.2.2. Ação Tóxica

A ação tóxica do mercúrio se faz, principalmente, pela ação do ion Hg^{++} que possui existência efêmera em meio biológico pois logo a seguir à sua formação, que se realiza ao nível dos eritrócitos, o ion liga-se com relativa facilidade aos grupamentos sulfidrilas, -SH de proteínas ou de seus grupamentos prostéticos. Pode ligar-se a radicais SH isolados ou próximos, fazendo a interligação de duas cadeias ou ainda deformando a molécula, alterando sua estrutura terciária.

Se estas proteínas ou polipeptídeos ligados ao metal forem estruturais, como a queratina do cabelo ou das unhas, a lesão sofrida pelo organismo será mínima; porém se forem grupos prostéticos de enzimas haverá alteração da atividade desta, podendo até originar um bloqueio total de sua ação.

O mercúrio ligado a estrutura da membrana celular pode originar alterações na permeabilidade desta para certos nutrientes. (58).

Conforme relata OSTLUND (53) o dimetil mercúrio não possui ação, ao passo que o metil mercúrio é biologicamente ativo, sendo convertido em ion mercúrico para em seguida exercer sua ação. O grupamento metila possui a propriedade de facilitar a difusão do mercúrio através de membranas biológicas aumentando, assim, a sua periculosidade.

O cloreto de metil mercúrio inibe a dissociação da desidrogenase glutâmica e, em decorrência, há uma diminuição da especificidade da enzima para os ácidos monocarboxílicos (alanina por exemplo) e aumento da especificidade para os ácidos dicarboxílicos (glutamato, por exemplo) o que desvia o glutamato para o ciclo dos ácidos tricarboxílicos com consequente falta de glutamina no metabolismo de amino ácidos e aumento da quantidade de alanina (38). Neste sentido está o trabalho de OLIVEIRA (52) que encontrou um aumento de excreção urinária de amino ácidos monocarboxílicos em pessoal exposto.

Têm-se a seguir um esquema de interação entre o glutamato, a desidrogenase glutâmica e o ciclo dos ácidos tricarboxílicos, modificado de LARNER (38).

E_1 - desidrogenase glutâmica não dissociada

E_2 - glutamino sintetase

E_3 - desidrogenase glutâmica dissociada

Cl-Hg-CH_3 - cloreto de metil mercúrio

A ação tóxica do mercúrio se manifesta sobre tudo nas células do sistema nervoso, originando o quadro clínico característico do mercurialismo, com tremores das mãos e eretismo, que é um comportamento anormal e introvertido, tendo sido observado em chapeleiros, de onde a expressão, em língua inglesa, "as mad as a hatter" (29).

Devido a sua preferência pelo tecido renal origina lesão renal característica, e além de possuir caráter teratogênico (83), o mercúrio origina alterações na mucosa oral, e mais raramente dermatites de contato.

Conhece-se grande número de enzimas que, em experimentação in vitro, tem sua atividade dependente dos grupamentos SH, e sofrem uma redução da sua atividade pela adição de ions Hg^{++} e uma volta a atividade normal pela adição de excesso de cisteína ou outro amino ácido contendo grupamentos SH. Várias pesquisas tem sido feitas no sentido de se detectar alterações enzimáticas como meio de controle de pessoal exposto a mercúrio, a exemplo do que se faz com expostos a chumbo.

WADA (77) não encontrou correlação significativa entre exposição a vapor de mercúrio e a diminuição da atividade da delta ALA desidrase, encontrando contudo, uma diminuição da atividade da acetil colinesterase, que diminui principalmente a partir de uma excreção urinária de 200 μg de Hg de creatinina. Há, porém, pouca correlação entre a exposição e a atividade da enzima.

Por outro lado SCHULZ (65), estudando absorção de mercúrio através da ingestão de peixes com correlação estatística encontraram correlação estatística entre

a diminuição da atividade delta ALA desidrase e o aumento dos níveis de chumbo e mercúrio das células sanguíneas.

LAUWERYS (39) trabalhando com expostos a uma atmosfera de concentrações médias abaixo do limite de tolerância de $0,05 \text{ mg de Hg/m}^3$, não encontrou alterações significativas em cromatogramas de amino ácidos e eletroforese de proteínas em urina e soro, respectivamente. Foram detectadas contudo, nestas mesmas condições vãrias alterações: Aumento de teor de mercúrio no sangue e na urina; Aumento de atividade da galactosidade e catalase plasmática e diminuição da atividade da acetil colinesterase eritrocitária.

2.2.3. Detoxicação e Excreção

Contrariamente ao que ocorre com o chumbo-tetra-etila a desmetilação (ionização) do dimetil mercúrio provava uma redução de ação tóxica (24) visto que o ion assim formado não tem a mesma afinidade por tecidos nervosos, como a forma não ionizada, alterando assim a sua distribuição pelo organismo.

A maioria dos metais prefere combinar-se com o oxigênio que com o enxôfre, casos particulares são os dos ions: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{++} , As^{+++} e Sb^{+++} que preferem a ligação com o enxôfre, o que explica a aplicação de dimercaprol (dimercapto propanol ou British Anti Lewisita - BAL) como antídoto em envenenamentos por alguns destes metais (2).

Em um envenenamento agudo o mercúrio que passa para a corrente sanguínea é aí, ou em varios órgãos, oxidado a ion Hg^{++} que pode ser complexado com o dimercaprol; já em envenena -

mentos a longo prazo o dimercaprol não tem ação, uma vez que o ion mercúrio não está mais livre devido a grande facilidade de ligar-se a vários radicais (41). Segundo GAGE (19) o mercúrio depositado no sistema nervoso pode ser complexado com mais facilidade que o depositado em outros órgãos.

A intensidade da ação tóxica pode ser diminuída através de ligações com proteínas plasmáticas ou por depósito em vários órgãos como já foi comentado anteriormente, ou ainda devido ao aumento da resistência do organismo, como no caso da esfoliação dos túbulos renais, que diminui com o decorrer dos dias e mantidas as condições de dose, resistência esta que diminui com a suspensão da dose, conforme relata BALAZS (5).

A excreção é outro fator importante para a detoxicação, pois desta maneira há um controle da concentração sanguínea de mercúrio. A excreção é feita preferencialmente pela urina, suor e bile ; podendo ainda aparecer no ar expirado, saliva, cabelos e unhas.

Segundo CIKRT (13) $6,8 \pm 3,1\%$ da dose de mercúrio é excretada pela urina em 24 horas, contrastando com os valores obtidos com cobre, manganês e chumbo de 1,3 0,015 e 1,31%. Ainda conforme o mesmo autor, a excreção biliar acumulada em 24 horas corresponde a $3,8 \pm 2,1\%$ da dose administrada e $1,6 \pm 0,9\%$ aparecem nas fezes. Vemos então que há possibilidade do mercúrio ser reabsorvido pelo trato gastro intestinal e realizar o ciclo enterohepático.

A eliminação do mercúrio poderá ser efetuada de forma considerável através do suor. LOVEJOY et Al. (42) relatam a correlação entre esta excreção e a exposição ocupacional na produ

ção de cloro-alkalis e sugerem que a sudorese seja o tratamento inicial preferido para os casos em que haja alto nível de mercúrio urinário.

Verifica-se que o mercúrio pode ser eliminado do organismo pela urina, suor, bile e saliva, principalmente sob a forma de Hg^{++} ou HgR^+ forma ionizada. Aparecerá no ar expirado como Hg^0 , principalmente, - forma de vapor - e ainda nos cabelos e unhas como HgPr - ligado a radicais protéicos.

Podemos esquematizar o esplanado nos itens 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 no quadro a seguir.

Legenda:

Hg^0 - Mercúrio com estado de oxidação zero - forma metálica

Hg^{++} - Ion Mercúrico

HgR_2 - Mercúrio ligado a 2 radicais orgânicos

Hg^+R - Mercúrio ligado a 1 radical orgânico

$HgPr$ - Mercúrio ligado a proteína

2.2.4. Avaliação da Intoxicação Profissional

Para diagnosticar e avaliar uma intoxicação profissional por mercúrio, poderemos lançar mãos de exames clínicos e laboratoriais. Nos exames clínicos buscam-se os principais sintomas do mercurialismo, ou seja, alterações do sistema nervoso, do globo ocular, da mucosa bucal e alterações renais. Tais exames, dentro de uma filosofia preventiva, deverão ser realizados no exame médico pré admissional e no exame médico periódico (43, 44).

Não nos deteremos em detalhes de clínica médica por fugir à nossa formação básica e ao escopo do presente trabalho.

Através de exames laboratoriais determina-se o nível de mercúrio em diversos tecidos ou fluidos orgânicos, ou buscam-se alterações bioquímicas produzidas pela ação tóxica do metal.

Pode-se inicialmente tentar avaliar a intoxicação profissional através da determinação do nível de mercúrio na urina. Nota-se, contudo, que do ponto de vista de saúde pública, há uma correlação entre a exposição a mercúrio e aumento de nível deste na urina. Porém, se tomarmos um caso isoladamente tal fato não se observa obrigatoriamente, podendo ter pouco ou nenhum significado (8, 30).

O nível de mercúrio na urina sofre grande variação no decorrer das 24 horas do dia, como já foi demonstrado por vários trabalhos como o de BELL (8) e o de JACOBS et Al. (30), não havendo, portanto, correlação entre níveis de amostras isoladas de urina e estado do paciente. A amostra isolada não terá valor mesmo se corrigida a gravidade específica, para poder contornar esse problema, BELL (8) sugere a utilização de amostra de urina de 16 horas, tendo en-

contrado correlação entre o nível de mercúrio nestas amostras de urina e as concentrações ambientais.

Por outro lado, TAYLOR & MARKS (72) relatam 4 casos de intoxicação por mercúrio em pessoal exposto em indústria de termômetros e relacionados com um nível urinário de 46 a 67 μg de Hg por urina de 24 horas. O que contrasta com os valores de até 600 μg de Hg por urina em expostos sem sintomas de intoxicação relatados por WALLACH (78).

Verifica-se, portanto, que é tarefa bastante difícil fixar um limite de tolerância biológica, baseado na excreção urinária de mercúrio. JACOBS, et Al. (30) em levantamento realizado com amostras de urina de várias partes do mundo encontrou, em pessoal não exposto, 20% das amostras com alguma quantidade de mercúrio. Embora encontradas concentrações maiores que 100 μg de Hg/l, raramente passavam de 50 μg . Os mesmos autores concordam que não é possível fixar-se um limite de tolerância biológica baseado no nível de mercúrio urinário e que "o uso empírico de níveis arbitrários em programas de controle são resultado de imposições e restrições desnecessárias".

Existem vários parâmetros que influenciam a correlação entre a concentração de mercúrio no ambiente de trabalho e a sua concentração na urina do pessoal exposto.

Segundo GAGE (19) a flutuação dos valores encontrada em amostras de urina deve-se, principalmente, ao fato de o nível de mercúrio urinário estar relacionado com a quantidade deste metal existente no rim como depósito, e não a existente na corrente sanguínea. Deste modo, o mercúrio urinário poderá no máximo indicar o risco de um dano renal e não uma intoxicação.

sistêmica; sendo de valor para o diagnóstico da intoxicação profissional quando outros sinais e sintomas também estiverem presentes.

Uma outra possível explicação para a flutuação dos valores encontrados na urina pode ser de ordem laboratorial pois, como já foi referido, a mesma amostra poderá ter resultados diferentes se analisadas por laboratórios diferentes. Segundo LAUWERYS (40) estas diferenças seriam devidas mais a fatores intralaboratoriais que propriamente ao método empregado ou à experiência do laboratório com aquele tipo de análise.

Outro problema ainda é a instabilidade de soluções muito diluídas de mercúrio, como é o caso da urina, e segundo GREENWOOD & CLARKSON (23) a amostra deve ser colhida em frasco de vidro pyrex, plástico polycarbonato ou teflon e bem fechado, pois estes materiais são os que menos retêm o mercúrio da solução. TRUJILLO et Al. (74) testando vários processos de preservação de amostras de urina para dosagem de mercúrio, conclue que além de guardar em frascos pyrex seja utilizado o persulfato de potássio como conservante já que este possui ação oxidante, o que evita a redução do íon mercúrico por bactérias com sua posterior volatilização ou retenção nas paredes do frasco.

HENDERSON et Al. (27), dosando, separadamente o mercúrio, na forma metálica, na forma iônica e o mercúrio total, em urina de pessoal potencialmente exposto a mercúrio em indústria de cloro-alcalis, concluem que os três tipos de análises podem melhor avaliar a extensão da exposição que simplesmente uma dosagem de mercúrio total. Concluem ainda que, conquanto o organismo tenha tempo de oxidar e ligar organicamente os íons e provocar essencialmente uma ex

creção na forma de mercúrio ligado a radicais, a exposição parece estar dentro de uma margem de segurança, pois o risco de uma intoxicação estaria muito mais relacionado com a excreção do metal na forma elementar ou iônica.

Quanto ao limite de tolerância biológica em relação à excreção urinária do mercúrio, WADA (77), estudando a ação do mercúrio sobre a atividade das enzimas δ ALA desidrase e acetil colinesterase, sujere o limite de 200 μ g de Hg/g de creatinina para pessoal exposto a vapor de mercúrio.

TAYLOR & MARKS (72) são mais exigentes pois através de estudo epidemiológico concluem que indivíduos com níveis urinários acima de 20 μ g de Hg/g de creatinina devam receber atenção médica especial, mesmo na ausência de sintomas, devendo ser tomadas medidas de proteção e higiene, ou até mesmo serem afastados da função.

Poder-se-ia tentar diagnosticar a intoxicação profissional através da dosagem sanguínea de mercúrio, porém de acordo com GOLDWATER et Al. (22) o mercúrio no sangue pode não ser detectável mesmo em indivíduos expostos, havendo correlação, apenas para grupos de indivíduos, não sendo, porém, constante quando se trata de indivíduos isolados, além disso, os citados autores não encontraram evidência de que o nível sanguíneo de mercúrio aumente com o incremento da exposição, nem que exista um ponto crítico acima do qual os sintomas possam ser esperados.

Observa-se então que a falta de dados que possibilitem uma perfeita interpretação e comparação dos resultados, e o fato da coleta e a análise de amostras de sangue apresentarem certa dificuldade, impedem uma utilização rotineira da dosagem sanguínea de mercúrio para a avaliação da intoxicação profissional.

Uma outra forma de diagnóstico laboratorial poderia ser a determinação do teor de mercúrio na saliva, cabelos ou mesmo suor do pessoal exposto. Tais determinações, porém, encontram dificuldades de ordem prática, do ponto de vista da análise em si e, principalmente, da coleta do material, mormente em se tratando de suor conforme relata LOVEJOY et Al. (42).

A tentativa de diagnosticar a intoxicação profissional através da determinação de níveis de mercúrio em material biológico, além das dificuldades práticas já referidas, encontram dificuldades de interpretação dos resultados obtidos, uma vez que nem sempre é possível haver correlação entre efeito e níveis de mercúrio, como é o caso do trabalho de LADD et Al. (37) que encontrou valores relativamente baixos no pessoal exposto e com sintomas de intoxicação mercurial, valores estes semelhantes aos encontrados em pessoal exposto, porém sem sintomas.

Portanto, outra maneira de avaliar a intoxicação profissional seria não a determinação da concentração de mercúrio em meio biológico, mas sim a avaliação dos efeitos deste sobre o organismo humano. Assim, como já foi mencionado no item 2.2.2., tenta-se estabelecer como meio de avaliação da intoxicação mercurial a determinação de alterações das atividades enzimáticas, como da delta ALA desidrase e da acetil coli - nesterase, não se tendo chegado, até o momento, a uma conclusão prática.

RUSTAM et Al. (62) sugerem uma avaliação eletrrofisiológica da atividade muscular do pessoal exposto a metil mercúrio (epidemia de mercurialismo no Iraque em 1972 e 1973). Os autores não chegaram a estabelecer método de diagnóstico para a intoxicação, porém, encontraram deficiência muscular em 20% da população afeta

da, dado este que contrasta com os 0,005% de incidência de miastenia gravis na população total.

Pelo exposto, verifica-se que diferentemente ao que ocorre com a intoxicação por chumbo como se observa no trabalho de Salgado (63), há grande dificuldade ainda para a avaliação da intoxicação profissional por mercúrio e de se determinar um limite de tolerância biológica, o que nos leva a acreditar que a melhor alternativa para contornarmos o problema será um controle da resposta do organismo, porém acompanhado de um controle da dose, ou possível dose a que o trabalhador estiver exposto, pois é sabido que aumentando-se a exposição - dose - aumenta-se o risco de intoxicação profissional - resposta.

Observa-se então que em primeiro lugar deve-se estabelecer medidas de controle do meio ambiente, ou relativas ao trabalhador, visando a redução máxima da dose a que estará exposto, e consequentemente do risco de uma intoxicação profissional.

2.3. Medidas Preventivas contra o Risco de Intoxicação Profissional

Com a finalidade de eliminar ou reduzir o risco de uma intoxicação profissional por mercúrio controlando assim a dose absorvida pelo trabalhador, instituem-se medidas de proteção que impessam o contato do metal com o organismo humano.

Inicialmente deve ser dada preferência a medidas de caráter coletivo, visto que estas independem do trabalhador para que surtam seus efeitos. Como medida inicial deve ser considerada a possibilidade de substituição do mercúrio por outro metal ou substância de menor toxicidade ou menor periculosidade, como por exemplo a modificação do processo de douração com amál

gama para um processo eletrolítico. Nem sempre, porém, tal substituição é viável, como é o caso da fabricação de termômetros, barômetros, compostos de mercúrio e inúmeras outras atividades. Assim, o contacto com o mercúrio poderá ocorrer mas, se a exposição ao metal for esporádica e de pouca duração, pouco ou nenhum problema trará ao trabalhador; casos estes que podem ser prevenidos apenas com uma boa ventilação natural do local de trabalho. Por outro lado, se a atividade desenvolvida com o mercúrio for contínua, ou mesmo descontínua, mas com contaminação ambiental por resíduos do metal, será indicado um sistema de ventilação artificial que irá diluir, ou retirar, o contaminante da atmosfera local.

Em certos casos apenas a mudança da técnica de trabalho pode contribuir, significativamente, para a redução da concentração do mercúrio na atmosfera, como é o caso de recipientes contendo mercúrio deixados abertos e em contacto com a atmosfera. Isto acontece com facilidade em locais de trabalho, e mesmo laboratórios, cujos responsáveis deveriam ter conhecimento do risco a que seus auxiliares estão expostos.

O armazenamento correto do mercúrio é uma importante medida de prevenção à exposição ao metal, devendo ser guardado em frascos de ferro, vidro reforçado ou plástico, inquebráveis e bem fechados e em pequenas quantidades para facilidade e segurança no transporte. Estes frascos devem ser depositados sobre uma bandeja, também inquebrável, de forma a reter possíveis vazamentos.

Em alguns tipos de operação, ou estando o mercúrio mal acondicionado, poderá ocorrer derramamento; as gotículas deverão ser recolhidas imediatamente, utilizando-se para isso uma bomba de vácuo de grande poder de sucção e provida de filtro adequado para evitar o espalhamento dos vapores, ou, ainda, com vácuo produzido por um sistema de trompas d'água. A limpeza com jato de ar comprimido não é recomendada. Mesmo após a

limpeza cuidadosa com vácuo, não teremos certeza de apanhar todo o mercúrio derramado, para contornar este problema, o piso de um local de trabalho, que utiliza mercúrio,deverá contar com uma superfície íntegra e a mais lisa possível, o que facilita a remoção das gotículas.

Na eventualidade de espalhamento de mercúrio em um piso, poderemos remover o resíduo quimicamente, através do espalhamento, sobre a superfície,de enxôfre ou zinco em pó, o que provoca uma oxidação do mercúrio, impedindo a formação de vapores e aumentando a solubilidade em água, facilitando a sua remoção por lavagem simples (73).

Se um local de trabalho receber constantes cargas de mercúrio e não houver uma forma de impedir os respingos, como no caso da calibração de manômetros e outros instrumentos de precisão, podemos nos valer de um piso apropriado que, além de contínuo e liso, será coberto com uma camada de água e sobre esta uma grade que servirá de piso. Assim, o mercúrio ao cair atravessará a grade e ficará submerso na água, o que impede a liberação de vapores, podendo, inclusive, ser recolhido (29).

Os resíduos industriais são também fontes de mercúrio que poderão contaminar tanto o meio ambiente externo como o local de trabalho. Deve-se dar tratamento adequado a estes resíduos, existindo recomendações detalhadas para as várias formas de contaminação, elaboradas por um grupo de trabalho da Organização Mundial de Saúde (80).

Sabe-se, contudo, que apesar das várias medidas tomadas na fonte, a contaminação atmosférica não será sempre nula, persistindo em muitos casos o risco de intoxicação profissional. Nesta Situação empregam-se medidas de caráter individual, iniciando-se por adequada seleção do pessoal exposto, impedindo o contato de um indivíduo hipersusceptível com o mercúrio, ou afastando o trabalhador aos primeiros sinais ou sinto-

mas da intoxicação. Paralelamente são incrementadas as medidas de higiene pessoal e educação sanitária, bem como de correta utilização de equipamentos individuais de proteção.

Não havendo, em grande número de atividades, medidas de proteção que garantam uma eficiência de cem por cento, abolindo efetivamente o risco de intoxicação profissional por vapores de mercúrio, resta avaliar o risco a que estão expostos os trabalhadores através da avaliação ambiental de vapores de mercúrio, o que além de fornecer os níveis de mercúrio a que possivelmente estão expostos os trabalhadores, indicará a eficiência das medidas de controle de caráter coletivo, a necessidade de utilização de equipamentos individuais de proteção, ou ainda para relacionar-se uma possível dose com a presença de sinais e sintomas.

2.4. Avaliação Ambiental

Conforme foi visto no item anterior há necessidade de avaliar a concentração de vapores de mercúrio no ambiente de trabalho para efeito de controle da atmosfera deste ambiente e uma efetiva proteção dos trabalhadores.

Para proceder-se a uma avaliação de uma atmosfera, deve-se inicialmente saber sob qual forma o mercúrio poderá ser encontrado disperso no ar, além de, num estudo prévio ter-se determinado as posições e a quantidade de pontos a serem avaliados, o volume de atmosfera a ser amostrado e o tempo ou períodos de amostragem.

As formas que o mercúrio poderá assumir na atmosfera podem ser conhecidas pelo estudo do processo de utilização do metal, verificando quais as possíveis formas físicas ou químicas que podem ser encontradas, ou originadas, e quais as probabilidades que tem de

se dispersarem na atmosfera.

Os pontos de amostragem, ou avaliação direta, poderão ser fixos, escolhendo-se para isso pontos em que efetivamente há pessoas expostas. O número total destes pontos vai variar segundo o fluxograma de trabalho, número de pessoas expostas e seus respectivos postos de trabalho e, ainda, das posições das possíveis fontes de contaminações e das condições climáticas do ambiente, principalmente ventilação. O número de pontos de amostragem aumenta a medida que necessitamos contornar a influência de cada fator acima referido.

Estes pontos poderão ainda serem móveis, ou seja, poderemos adaptar um equipamento portátil no próprio trabalhador, o que elimina o problema de determinarmos o número e posições de amostragem, e estaremos determinando, exatamente, o que se deseja, que é a quantidade de mercúrio possivelmente absorvida pelo trabalhador.

Em relação ao volume amostrado, é claro que, quanto maior for, melhor será a avaliação do ambiente. Existem, porém, limitações de ordem prática pois é difícil a amostragem acurada de grandes volumes de atmosfera; além disso, há que se considerar que o objetivo é se determinar o risco de intoxicação profissional e não sabemos com certeza, quase absoluta, a quantidade de mercúrio dispersa num ambiente. Assim, o volume amostrado pode variar de equipamento para outro mas procura-se amostrar cerca de 4 metros cúbicos por 8 horas, que é aproximadamente o volume de ar respirado por um trabalhador em condições normais.

Para determinar a concentração de mercúrio na atmosfera, o higienista industrial poderá valer-se de vários métodos ou processos de trabalho. A avaliação direta é aquela em que o resultado é obtido diretamente no local, através de análise da própria atmosfera. A avaliação indireta se faz quando separamos o mercúrio da atmosfera por um processo de captação adequado,

e o enviamos ao laboratório onde se obtém o resultado através de processo analítico.

A avaliação poderá, ainda, ser de natureza instantânea, ou contínua, conforme a amostragem. Segundo KATZ (34) uma amostragem de 30 minutos, ou menos, será de curta duração e será de longa duração se permitir uma amostragem constante do ambiente, fornecendo um gráfico com a variação da concentração durante o período, ou um único valor médio da concentração.

Uma amostragem instantânea pode nos fornecer dados importantes em determinadas ocasiões, porém, como desejamos avaliar o risco de intoxicação profissional em ambientes com concentrações relativamente pequenas de mercúrio, e lembrando o fato de que o mercúrio atingindo a corrente sanguínea terá uma meia vida biológica de vários dias, verificamos que a exposição a níveis flutuantes poderá acarretar concentrações aditivas no organismo do trabalhador, se este não dispuser de tempo suficiente para a eliminação. De acordo com este raciocínio, ROACH (59) sugere que a amostragem tenha a duração de, pelo menos, 2 jornadas de trabalho.

A avaliação do ambiente deve, portanto, obedecer a um programa contínuo e relacionar o ambiente e o trabalhador. Determinando, assim, uma média da concentração ambiental, ponderada pelo tempo de exposição do pessoal (MTP - Média Ponderada pelo Tempo ou TWA-Time Weighted Average) (6, 7), o que significa que dentro de certos limites poderemos ter um indivíduo exposto por curto espaço de tempo a altas concentrações, seguido de períodos de exposição a baixas concentrações, ou ausência de exposição, sendo claro que o ideal seria manter o ambiente, sempre, a uma concentração abaixo do limite de tolerância.

Poderíamos, ainda, planejar uma avaliação ambiental na qual se faça uma amostragem e dosagem a cada minuto, pois teríamos grande número de informações de

como se comporta a concentração de mercúrio na atmosfera. Do ponto de vista prático, porém, tal avaliação é bastante complexa, com a maioria dos processos disponíveis, sendo praticável apenas com detetores portáteis de mercúrio, que funcionam com luz ultra violeta e providos de registrador. Por outro lado, sabemos que o mercúrio não tem toxicidade aguda do ponto de vista da exposição ambiental, ou sejam concentrações acima do limite de tolerância (cerca de 3 vezes) por alguns minutos, seguidas de correspondente exposição abaixo, são tão seguras quanto exposições dentro da faixa do próprio limite de tolerância (3).

Outro fator a ser considerado é que o trabalhador poderá estar exposto não só ao mercúrio encontrado no ambiente geral, mas também em um micro-ambiente, criado pelas suas próprias condições de trabalho. Já foi referido que os tecidos utilizados na vestimenta normal dos trabalhadores praticamente não absorvem vapores de mercúrio, não representando perigo por este fato, porém, não podemos esquecer que os trabalhadores nem sempre possuem hábitos higiênicos satisfatórios e suas botas, sapatos, bolsos, luvas, etc., podem ser excelentes depósitos de gotículas de mercúrio o que cria um micro-ambiente diferente e mais perigoso que o ambiente geral.

Eventualmente um outro local de trabalho ou local acessório poderá estar influenciando na quantidade total de mercúrio absorvida pelo trabalhador durante a sua jornada de trabalho. Devemos então, sempre que possível, pensar dinamicamente na avaliação de um ambiente.

São estudados a seguir vários processos de avaliação ambiental para vapor de mercúrio.

2.4.1. Métodos de Avaliação Direta

Em levantamentos preliminares, onde interessa saber quais as possíveis substâncias presentes na atmosfera e a faixa de concentração existente pode-se utilizar tubos detetores, disponíveis comercialmente e que são constituídos de reativos específicos dispersos em suportes sólidos, geralmente sílica gel, acondicionados em tubos de vidro com cerca de 15 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro. Com o uso de uma bomba manual faz-se passar um volume conhecido de atmosfera, por exemplo 100 ml, através do tubo o que produz uma mancha de coloração característica na camada com reativo, e cujo comprimento será proporcional à quantidade de mercúrio existente na atmosfera. Se por um lado estes equipamentos apresentam a grande vantagem de serem práticos, por outro, apresentam a desvantagem de nos fornecerem resultados instantâneos e nem sempre com a sensibilidade e precisão necessárias.

Outros equipamentos existem que podem fazer avaliações diretas, são baseados no fenômeno da absorção atômica, ou seja, o mercúrio no seu estado de vapor absorve energia de um feixe luminoso de 235 nm de comprimento de onda. Tais equipamentos podem ser portáteis e faz-se uma avaliação direta do ambiente através da passagem do ar pelo aparelho, avaliação esta que poderá ser instantânea ou contínua. Estes equipamentos são bastantes práticos e apresentam sensibilidade e precisão satisfatórias, porém além do elevado custo, principalmente em nosso meio, a acuidade poderá ser comprometida, pois sofrem a influência de campos magnéticos elevados, comumente encontrados em indústrias, conforme relatam BELL et Al. (6). Comprometen-

do ainda a acuidade destes equipamentos existe ainda o fato de que outras substâncias muito utilizadas industrialmente podem absorver o mesmo comprimento de onda, como tivemos oportunidade de observar. Entre outras, citam-se: benzeno, clorofórmio, acetona e fumaça de cigarro: que originam grande interferência registrando o instrumento elevada concentração de mercúrio. A acuidade destes equipamentos varia em função da temperatura, e a leitura não é linear a altas concentrações (escala logarítmica). Ainda há o problema de resposta imediata o que dificulta uma avaliação de média ponderada pelo tempo a não ser com auxílio de sofisticados acessórios. E finalmente não são adequados para amostragem pessoal contínua.

2.4.2. Métodos de Avaliação Indireta

Com a finalidade de se realizar uma avaliação o mais sensível precisa e acurada possível, podemos lançar mão de processos indiretos, captando o mercúrio da atmosfera e dosando-o em laboratório, onde podemos contar com mais recursos analíticos. Para isto o higienista industrial lança mão de vários processos de captação e de análise.

Se o mercúrio se apresentar na forma de poeira, dentre os vários processos de captação desta forma de aerodispersóide a filtração é o indicado na maioria dos casos, e consiste em se fazer passar a atmosfera contaminada através de uma membrana de fibra de vidro, celulose ou produtos similares que retenham partículas até um valor conhecido de diâmetros.

O vapor de mercúrio de uma atmosfera pode ser captado por dois processos básicos: absor-

ção e adsorção, ou ainda por amostragem de um dado volume de atmosfera.

A absorção é o processo pelo qual se faz passar uma quantidade da atmosfera por um borbulha dor contendo líquido e para aumentar a eficiência de captação, este líquido é sempre uma solução oxidante que promoverá a oxidação do mercúrio do estado metálico para ionizado, o que aumenta a sua solubilidade em água e diminue a perda por evaporação.

A adsorção consiste na passagem da atmosfera contaminada por um adsorvente sólido que retém os vapores de mercúrio, por adsorção simples.

Com o propósito de captar vapores de mercúrio vários são os processos empregados, estando os principais reunidos na tabela nº 3.

TABELA Nº 3
CAPTAÇÃO DE VAPORES DE MERCÚRIO

tipo de captação	meio	Ref. Bibliográfica
Adsorção	lã de prata	6
	cristais de Iodo	31, 84
	dióxido de manganês	54
	hopcalita	57
	carvão ativo	4, 25, 50, 64
Absorção	permanganato de potássio em ácido	17, 25, 32, 75
	Iodo - Iodeto	31, 38, 55
	brometo de iodo	35
Sacos plásticos	- - -	36

Os processos de captação de vapores de mercúrio utilizando lã de prata, cristais de iodo ou dióxido de manganês apresentam dificuldades

des práticas para a sua utilização, como equipamento e reagentes especiais e complexidade de operação, não sendo possível sua utilização rotineira pelo menos em nosso meio.

Os demais processos são estudados a seguir.

2.4.2.1. Captação de vapores de mercúrio com hopcalita

A captação de vapores de mercúrio utilizando-se de tubos de vidro contendo hopcalita é descrita no trabalho de RATHJE, et Al. (57), sendo a hopcalita composta de uma mistura de dióxido de manganês e óxido de cobre em grânulos de 20 malhas aproximadamente (47).

A captação se faz de maneira simples, posicionando-se o tubo de vidro próximo à zona respiratória do trabalhador e ligado a uma bomba aspirante portátil adaptada à sua cintura com uma vazão em torno de 1 lpm. Podem-se utilizar bombas de laboratório porém em pontos fixos, ou eventualmente acompanhando os movimentos do trabalhador através de um tubo de aspiração suficientemente longo. Este processo é utilizado para vapores, havendo simultaneamente poeira podemos captá-la antepondo ao tubo com hopcalita um filtro membrana ou outro equipamento para a sua retenção.

2.4.2.2. Captação de vapores de mercúrio com Carvão Ativo

SCARINGELLI et Al. (64) descrevem um processo de captação com carvão ativo bastante simples: fazem-se tubos de vidro com carvão ativo 20/40 malhas, através do qual se passa um volume conhecido de atmosfera. O processo analítico porém, apesar de empregar absorção atômica sem chama emprega uma passagem intermediária em amálgama de prata e posterior aquecimento a 300°C o que dificulta o processo. Além de funcionar bem na faixa de $0,15$ a $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; recorda-se que o Limite de Tolerância (ACGIH, 1974) é de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

MOFFITT & KUPEL (50) empregam o carvão ativo impregnado, mas não se referem com o que, somente que foram fornecidos por Barnabey Cheney Co. Columbus, Ohio. A impregnação não deve ser com iodo como se verifica em outros trabalhos citados mais adiante, pois os autores recomendam uma ativação do carvão de 600 a 800°C antes de uso, o que eliminaria o iodo. Os tubos de carvão ativo segundo estes autores são utilizados tanto para a captação de vapores de mercúrio da atmosfera como para dosagem em material biológico do qual é liberado e posteriormente retido no tubo com carvão ativo. Com este processo os autores determinam todas as formas de mercúrio no ambiente. O único inconveniente do método é a utilização de equipamento muito especializado para a análise.

Segundo MANTELL (47) o carvão ativo puro, não retém vapores de mercúrio, porém com uma impregnação de 5% de iodo o torna capaz de reter estes vapores, sendo utilizado em máscaras protetoras (4) ou mesmo aspergido em áreas contaminadas por mercúrio.

HANSON (25) também preconiza o uso de carvão ativo impregnado com iodo para a captação de vapores ou material particulado de mercúrio, fazendo a "dessorção" com aquecimento.

2.4.2.3. Captação de Vapores de Mercúrio Com Permanganato de Potássio em Meio Ácido

Este tipo de captação, descrito por vários autores, consiste basicamente em se fazer passar a atmosfera que se deseja avaliar por um borbulhador ou impinger contendo uma solução de permanganato em meio de ácido sulfúrico, passando anteriormente por um filtro membrana.

Diferentemente dos dois processos anteriores que são baseados na adsorção dos vapores, este processo baseia-se na absorção e a presença do agente oxidante provoca uma oxidação do mercúrio da forma de Hg^0 para Hg^{++} , sendo esta última forma solúvel em água, sendo aí então retida.

Após a captação a amostra poderá ser analisada com facilidade por qualquer processo pois trata-se de uma solução.

A eficiência deste processo ainda

está por ser determinada (75).

2.4.2.4. Captação de Vapores de Mercúrio Com Solução de Iôdo e Iodeto

Processo semelhante ao descrito acima, utilizando-se, como oxidante uma solução de iôdo e iodeto. Trata-se de processo relativamente fácil de se preparar e operar.

Alguns autores sugerem a captação em impinger no lugar de um borbulha - dor o que faz com que seja retido também o material particulado existente na atmosfera.

2.4.2.5. Captação de Vapores de Mercúrio Com Brometo de Iôdo

KOTHNY (35) propõe a captação do vapor de mercúrio com uma solução de brometo de iôdo, preparada a partir da mistura de iodeto de sódio, bromato de potássio, brometo de sódio e ácido clorídrico, após a captação de mercúrio é complexado com bissulfito de sódio o que origina o complexo dissulfito mercurato di-iodo que é estável à oxidação.

2.4.2.6. Análise do Material Captado

Após a captação o problema da avaliação ambiental pode ser reduzido a um problema de análise química ou físico-química, pois de uma maneira ou

de outra pode-se transformar parte do mercúrio do ambiente em uma quantidade deste dissolvida ou adsorvida em um determinado meio e cuja concentração se deve determinar.

Se houver possibilidade de levarmos o mercúrio para uma solução, e eliminar os interferentes, a dosagem poderá ser feita por colorimetria, ou seja, provocar-se a coloração com di-tizona (25), ou com sulfito de sódio e sulfato de cobre (31), ou ainda com cristal violeta quando a captação for com brometo de iôdo (35); Após a coloração, é feita leitura em espectrofotômetro, onde a coloração será comparada com uma série de padrões.

Poderá ainda ser utilizado o método de absorção atômica com chama, no qual a amostra a ser analisada é levada diretamente a chama, por processo de microamostragem, que estando interposta à fonte luminosa e ao fototubo, provoca uma absorção de um comprimento de onda específico que o sistema eletrônico do equipamento registrará. (50).

Outra forma de dosagem do mercúrio em uma solução é pelo método de absorção atômica sem chama, utilizado por vários pesquisadores. Este método foi descrito inicialmente em 1968 por RATCH & OTT (26) e consta basicamente em se tratar uma amostra com solução aquosa e ácida de cloreto estânico, o que reduz o mercúrio do seu estado de Hg^{++} para Hg^0 , dentro de um frasco borbulhador conectado ao aparelho, for-

mando um circuito fechado o que retém todo o vapor de mercúrio produzido no borbulhador, neste sistema existe uma célula interposta a uma lâmpada ultra violeta emitindo luz com 235 mm e um fototubo. No circuito fechado o mercúrio passa para o estado de vapor e é conduzido a saturar o sistema. Quanto maior for a concentração de vapor de mercúrio no sistema fechado, menor será a intensidade de luz que chega ao fototubo, o que é indicado num mostrador ou registrador. A sensibilidade do método permite dosar quantidades menores que uma parte por bilhão (ppb) em solução.

Os demais processos de análise são viáveis, porém, uns apresentam pouca sensibilidade, outros facilidade de contaminação, ou ainda utilizam reativos dificilmente encontrados comercialmente, ou equipamentos altamente sofisticados.

3. OBJETIVO E PLANO DE TRABALHO

Conforme o esplanado nos itens anteriores, verifica-se a dificuldade e a divergência quanto à avaliação da intoxicação profissional por mercúrio, baseada na dosagem do mercúrio em meio biológico ou das alterações metabólicas provocadas por este metal. Verifica-se então a necessidade de complementar um programa de saúde ocupacional com a avaliação do risco de ocorrência da intoxicação o que se faz através da avaliação ambiental, que teria utilidade tanto na avaliação do risco de intoxicação como na avaliação das medidas de controle ambiental introduzidas.

Ao planejar uma avaliação ambiental de vapores de mercúrio o higienista industrial depara-se com vários processos que poderiam ser indicados para a sua tarefa conforme item 2.4. Assim o objetivo da presente dissertação é determinar qual processo melhor se aplica na prática, através de um estudo comparativo entre eles, fixando-se o processo de análise no de absorção atômica sem chama e variando-se os processos de captação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Produção de Uma Atmosfera de Concentração Conhecida de Vapores de Mercúrio

A fim de se realizar um estudo comparativo entre processos de captação de vapores de mercúrio há necessidade de se estabelecer uma atmosfera padrão onde se conheça exatamente o teor de mercúrio presente, é então proposto um equipamento, descrito a seguir, com a finalidade de produzir uma atmosfera padrão que poderá ser amostrada por vários processos:

Esquema nº 1

- 1 - Fonte de nitrogênio ou ar comprimido
- 2 - Frasco com pressão positiva em relação ao ambiente
- 3 - Gerador de vapor de mercúrio
- 4 - Frasco diluidor
- 5 - Torneira de três saídas
- 6 - Elemento de captação
- 7 - Bomba aspirante com medidor de vazão

Utiliza-se nitrogênio ou ar comprimido em cilindros a fim de evitar-se possíveis contaminações provenientes do laboratório.

O ar é levado a um frasco onde se mantém a uma pressão ligeiramente superior a do meio ambiente e de onde é aspirado passando por um gerador de vapor de mercúrio, que consta de um frasco borbulhador contendo 75 ml de uma solução padrão de mercúrio à qual é adicionada, em momento oportuno uma alicota de 5 ml de cloreto estanoso, o que provoca uma redução do mercúrio em solução para mercúrio metálico e que por borbulhamento origina uma corrente de vapor de mercúrio que é aspirada para um frasco de 20 l com a finalidade de diluir os vapores evitando-se assim picos de concentração que poderiam não ser eficientemente coletados.

A seguir o frasco diluidor coloca-se o elemento de captação, tendo contudo um desvio que proporciona uma aspiração direta pela bomba, facilitando assim a operação de calibração da vazão, sendo fechado o desvio simultaneamente ao início do borbulhamento no gerador e a adição de cloreto estanoso.

Desta maneira, fazendo-se passar um volume total de atmosfera de duas a três vezes o volume do frasco diluidor teremos passado pelo elemento de captação praticamente todo o mercúrio existente na solução padrão inicial, calculando-se, então, com facilidade a concentração teórica e a obtida pelo processo de captação e análise.

4.2. Captação de Vapores de Mercúrio

Utilizando o equipamento descrito acima para a produção de vapores de mercúrio, foram realizadas várias captações, segundo os processos abaixo, já descritos no item 2.4.2.

- 1 - permanganato de potássio em meio ácido
- 2 - solução de iôdo
- 3 - hopcalita
- 4 - carvão ativo

O processo com brometo de iôdo foi abandonado devido a dificuldades de obtenção dos reagentes isentos-mercúrio.

As técnicas empregadas foram as seguintes:

Para a captação com permanganato de potássio, fora, utilizados dois borbulhadores em série, de vidro pyrex e dispersor de vidro sintetizado, com capacidade de 30 ml contendo cada um 5ml de solução de permanganato de potássio 0,5 N e 5 ml de ácido sulfúrico 2,0 N. A vazão foi ajustada para 2 litros por minuto. Após a captação uma alíquota apropriada da solução do borbulhador, é transferida para um balão de 200 ml com adaptação para o mesmo tipo de borbulhador utilizado na captação, e feita uma diluição para 100 ml. A este balão é adicionado 5 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina a 1,5% para reduzir o excesso de permanganato e a seguir, com o borbulhador já conectado ao espectrofotômetro, adiciona-se 5 ml de solução de cloreto estanoso a 25% em ácido clorídrico a 50% e faz-se a leitura (75).

A captação com solução de iôdo obedeceu basicamente ao mesmo esquema utilizando-se no borbulhador 10ml de uma solução de iôdo 0,25% de iodeto de potássio a 3% segundo JACOBS (31).

A captação com hopcalita foi realizada segundo a técnica descrita por RATHJE (57), utilizando-se hopcalita fornecida pela Mine Safety Applyancies Co., foram preenchidas duas secções de tubos de vidro de diâmetro interno de cerca de 2 mm com aproximadamente 0,5g de hopcalita em cada secção, separadas por um tufo de lã de vidro, e estas analisadas separadamente. A eluição foi feita em ácido nítrico a 50% em quatro porções de 10 ml, diluindo-se a seguir em balão volumétrico a 100 ml, desta solução uma alíquota é transferida para um balão de 200 ml provido de borbulhador e conectado ao analisador de mercúrio, adiciona-se 5 ml de solução de cloreto estanoso a 25% em ácido clorídrico a 50% e faz-se a leitura.

A captação com carvão ativo foi realizada por processo semelhante ao descrito acima utilizando-se porém carvão ativo de 20/40 malhas com impregnação de iôdo a 5% conforme MANTELL (47) utilizando-se uma e-luição com ácido nítrico a 10%.

4.3. Análise do Material Captado

As análises de mercúrio foram efetuadas com equipamento Perkin-Elmer / Coleman, modelo MAS-50 - mercury Analyser System que utiliza basicamente o processo de absorção atômica sem chama descrito por HATCH & OTT. (26).

Para cálculo das concentrações de vapores de mercúrio na atmosfera criada no laboratório foram levadas em conta as diluições feitas durante o processo de captação e análise, a quantidade de solução padrão adicionada no gerador de vapor e o volume total de atmosfera captado.

Foi utilizada solução Tritisol Merck - solução padrão de mercúrio para espectrofotometria, tanto para calibração do instrumento como para produção de vapores.

5. RESULTADOS

Utilizando 2,64 μg de mercúrio no gerador e passando-se 20 litros de atmosfera a uma vazão de 2 litros por minuto, obteve-se uma concentração de 132 μg de vapores de mercúrio por metro cúbico, foram realizadas avaliações segundo os quatro processos descritos no item 4 e encontrados os valores constantes da tabela abaixo.

TABELA Nº 4

Concentrações de vapores de mercúrio determinadas por quatro processos diferentes na saída de equipamento gerando uma concentração de 132 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

nº da amostra	volume captado (litros)	Processo de captação utilizado			
		Permanganato de potássio $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Iôdo iodeto $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Hopcalita $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Carvão ativo $\mu\text{g}/\text{m}^3$
01	20	131,0	25,0	96,0	16,5
02	20	127,5	12,5	116,5	10,0
03	20	126,5	18,0	105,0	8,5
04	20	138,0	18,0	126,5	0,5
05	20	131,0	18,0	87,5	0,5
06	20	140,0	12,5	93,5	9,5
07	20	130,0	12,5	86,5	9,0
08	20	136,5	8,5	94,0	12,5
09	20	132,5	13,0	89,5	10,0
10	20	122,5	16,5	89,0	8,0
11	20	126,0	38,0	91,0	15,0
12	20	125,0	25,0	113,5	10,5
13	20	120,0	35,0	107,0	12,0
14	20	137,5	22,0	90,0	9,0
15	20	139,5	30,0	123,0	11,5
16	20	120,5	40,0	90,5	10,0
17	20	120,0	39,5	94,5	8,5
18	20	122,5	29,0	96,0	10,5
19	20	125,0	25,0	89,0	11,0
20	20	128,0	28,5	86,5	7,5
Média		129,00	21,85	98,25	9,52
Desvio Padrão		6,48	9,45	11,58	3,70
Coef. de Variação		0,32	4,15	1,36	1,43
Eficiência (%)		97,70	16,55	74,43	7,21

Valores médios e respectivos desvios padrão das concentrações de vapor de mercúrio determinadas por quatro processos diferentes de amostragem, a partir de uma fonte produzindo $132 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Gráfico nº 1

Concentração
em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

- 1 - Absorção com permanganato de potássio
- 2 - Absorção com iôdo e iodeto
- 3 - Adsorção com hopcalita
- 4 - Adsorção com carvão ativo

6. DISCUSSÃO

Considerando os resultados obtidos, verifica-se que o equipamento proposto para a produção de vapores de mercúrio funciona satisfatoriamente, uma vez que a média das avaliações utilizando permanganato de potássio atingiram uma eficiência de 97,7% em relação ao padrão adicionado.

Outros processos de produção de uma atmosfera padrão poderiam e foram considerados, inicialmente poderíamos elaborar uma câmara de vários metros cúbicos, na qual se faz evaporar uma quantidade conhecida de mercúrio metálico, conforme descreve MAYS et Al. (48).

Uma câmara deste tipo porém apresenta dificuldades de ordem prática, como por exemplo seu tamanho, a limpeza, e o consumo de muito tempo para a preparação de um ambiente, além de precisarmos ter certeza de que todo mercúrio líquido já tenha sido evaporado e disperso homogeneamente no seu interior.

STETTINER (70) descreve um reservatório para produção de concentrações conhecidas de vapores; não é aplicável, porém, à produção de vapores de Hg visto a dificuldades de trabalhar com pequenos volumes, e pesar pequenas quantidades de mercúrio metálico da ordem de 1 μ g que seria evaporado pela corrente de ar que entra para um frasco de atmosfera rarefeita.

Tentou-se produzir uma corrente de ar que contivesse uma concentração conhecida de mercúrio, através de um processo bastante simples, consistindo de uma bomba aspirante, equipamento de captação, um evaporador, e uma fonte de nitrogênio ou ar comprimido, conforme esquema nº 2.

Esquema nº 2

- 1 - fonte de nitrogênio;
- 2 - frasco com pressão positiva em relação ao ambiente;
- 3 - evaporador com mercúrio em excesso;
- 4 - torneira de 3 saídas
- 5 - elemento de captação de vapores de mercúrio;
- 6 - bomba aspirante com medidor de vazão.

O nitrogênio ou o ar é levado a um frasco onde se mantém uma pressão ligeiramente maior que a ambiente e de onde é aspirado para um evaporador que promoverá a evaporação do mercúrio nele existente, o vapor de mercúrio assim formado é levado diretamente ao elemento de captação ou desviado indo diretamente para a bomba e escapando para o meio externo.

Este desvio se faz necessário afim de ajustar-se as vazões e a seguir introduzir o elemento de captação.

Algumas dificuldades, porém, ocorreram, por exemplo a de se manter constante a temperatura do evaporador e de todo o conjunto, pois pequenas oscilações nesta já provocavam alterações na concentração, e se o mercúrio estiver a temperatura inferior ao nitrogênio haverá condensação de água sobre a superfície o que bloqueia a produção de vapores de mercúrio. Além disso há o problema de se manter uma vazão pré determinada, e ao ligarmos um dispositivo de captação deve-se acertar a vazão exata para cada um individualmente, o que pode provocar erros, pois até que seja fixada a vazão

pode ter passado um volume maior ou menor que o desejado alterando o resultado.

Algum problema ainda é representado pela determinação teórica da concentração de vapor de mercúrio para uma determinada vazão. A pressão de vapor para uma dada temperatura é encontrada facilmente na literatura, porém, a superfície de mercúrio exposta deve ser medida com exatidão e deve ser em torno de 1 cm^2 o que é relativamente difícil se recordarmos que devido a sua tensão superficial e elevada densidade o mercúrio "não molha as paredes de um frasco" formando um menisco convergente. Determinada a superfície, a pressão de vapor, e a vazão, poderemos saber quanto mercúrio é lançado na corrente de nitrogênio por unidade de volume, o que se faz porém através de cálculos relativamente complexos.

Em vista das dificuldades acima descritas foi então proposto o processo descrito no item 4.1.

Quanto aos resultados obtidos os processos que utilizam solução de iodo e carvão ativo apresentaram eficiência bastante baixa, e o processo com hopcalita uma eficiência maior, porém ainda em cerca de 75%. Tal fato poderia ser atribuído inicialmente a uma baixa produção de vapores de mercúrio por parte do equipamento gerador. Esta hipótese porém, não é confirmada tendo em vista os resultados obtidos com a captação de permanganato. Poderíamos ainda imaginar que a eficiência do processo com permanganato estivesse acima dos 100% o que nos levaria a crer que os demais processos estivessem então mais próximos do valor do padrão porém, em teste em branco com captação e análise exatamente iguais, apenas com ausência de padrão de mercúrio, obteve-se resultado praticamente igual a zero. Sendo inclusive o teste em branco realizado periodicamente para efeito de detectar possível contaminação.

Outra hipótese que poderia ser levantada a fim de explicar os baixos resultados obtidos seria uma possível interferência no processo de análise adotado. As substâncias existentes nos processos e que poderiam estar interferindo são: óxido de manganês, óxido de cobre, iodo, iodeto de po

tássio e carvão. Segundo MOELLER (49) estas substâncias em solução ácida envolvem potenciais de óxido-redução menores que o do cloreto estanoso, o que significa que poderíamos estar perdendo cloreto estanoso reduzindo outras substâncias além do mercúrio o que nos daria um resultado analítico inferior ao real devido a uma liberação parcial do mercúrio em solução. O cloreto estanoso, porém, é adicionado em excesso o que deve por si contornar este problema. Contudo para testar a hipótese levantada, foram feitas algumas amostragens utilizando maiores quantidades de solução redutora de cloreto estanoso, o que deveria originar resultados analíticos ao menos ligeiramente maiores, o que não é verificado.

Em uma investigação posterior seria interessante verificar se seriam obtidos os mesmos resultados baixos com análise por absorção atômica com chama onde se utilizaria um processo de microamostragem, levando-se o material captado diretamente à chama, o que evitaria a fase de eluição, e a retirada do mercúrio da solução de análise por redução e aeração, que podem não estar sendo totais.

O processo de adsorção em carvão ativo foi o que menor eficiência apresentou, fato este que chama-nos a atenção, visto ser o carvão ativo utilizado em vários processos, inclusive como filtros adsorventes em máscaras para proteção individual.

Em uma tentativa de verificarmos se a concentração do ácido nítrico utilizado na eluição de mercúrio do carvão ativo estivesse interferindo, foram realizadas eluições com concentrações crescentes até 100% e feitas ainda eluições com ácido clorídrico e com água, não tendo sido detectada grande variação nos resultados, sendo que a eluição com ácido nítrico a 10% apresentou resultados ligeiramente maiores, para uma mesma quantidade de padrão.

Os baixos resultados obtidos com carvão ativo concordam com os obtidos por RATHJE et Al. (57) porém, estes mesmos autores afirmam ter obtido eficiências de até 99,9% com o processo de adsorção em hopcalita, o que não está de acor-

do com o resultado obtido por nós de cerca de 75%.

Conforme ressalta-se no gráfico nº 1, verifica-se que dos quatro processos estudados o que possui média mais próxima do valor do padrão é o que utiliza absorção em permanganato de potássio, sendo portanto o mais acurado. Este processo apresenta ainda o menor desvio padrão e coeficiente de variação sendo portanto também o mais preciso dos métodos estudados.

Os processos por adsorção em hopcalita e em carvão ativado, praticamente se igualam em termos de precisão pois apresentaram coeficientes de variação praticamente iguais (1,36 e 1,43) porém, em termos de acuidade, verifica-se que o processo com hopcalita está bem mais próximo do valor do padrão.

7. CONCLUSÕES

Pelos dados levantados através de pesquisa bibliográfica e pelos resultados obtidos em ensaios de laboratório, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- I - Há necessidade de maiores e mais aprofundados estudos em torno das ações e interações do mercúrio no meio ambiente, e nos organismos vivos para efeito de controle das alterações ecológicas, da exposição ocupacional e estabelecimento de métodos simples e práticos de diagnóstico laboratorial, avaliação e controle da intoxicação profissional causada pelo mercúrio.
- II - Para efeito de um programa de Saúde Ocupacional, além das medidas preventivas de ordem prática e de engenharia, há necessidade de controle da concentração de vapores de mercúrio no ambiente, cujos níveis são de utilidade para o médico que saberá o risco de intoxicação a que o trabalhador está ou esteve sujeito, ou ainda para o engenheiro que terá uma avaliação da eficiência das medidas de segurança implantadas.
- III- O sistema proposto para a produção de vapores de mercúrio com a finalidade de aferir métodos diferentes de captação, funciona satisfatoriamente.
- IV - Dentre os processos de captação estudados o que utiliza absorção em solução de permanganato de potássio em meio ácido é o de escolha, visto apresentar uma eficiência de aproximadamente 97,7% e um coeficiente de variação de 0,32.
- V - Se por imposição prática houver necessidade de utilização de um processo de adsorção - amostragem pessoal contínua - o processo que utiliza hopcalita poderá ser escolhido apesar de sua eficiência ter sido determinada em cerca de 74,4%.

- VI - O processo que utiliza carvão ativo como adsorvente deve merecer maiores estudos quanto à eluição e análise do mercúrio captado, bem como do efeito protetor dos filtros que empregam este material.

RESUMO

O mercúrio, devido a suas propriedades físicas e químicas peculiares, é utilizado em grande número de atividades humanas, representando assim uma parcela significativa na economia de diversos países. Por outro lado, o mercúrio possui propriedades tóxicas e que associadas à periculosidade dos seus vapores ou a dos resíduos industriais, representa considerável risco à saúde do trabalhador e dos moradores das adjacências de indústrias que lidam com este metal.

O mercúrio pode apresentar-se no meio ambiente sob várias formas, sendo que na forma metálica é que representa maior problema de saúde ocupacional, devido a formação de vapores - inodoros e incolores - que possuem grande facilidade de penetração e absorção por via respiratória. Assim o mercúrio na forma de vapor mereceu maior atenção neste estudo.

Não se têm até o presente completamente esclarecido o mecanismo da ação tóxica do mercúrio no organismo humano, havendo ainda algumas contradições e divergências na interpretação de resultados laboratoriais de pesquisa do metal em urina, sangue, cabelos e outros meios biológicos, ou ainda das determinações de alterações metabólicas produzidas pela ação do mercúrio no organismo humano.

Uma avaliação do risco de intoxicação profissional por vapores de mercúrio, representada pela determinação dos níveis de vapor de mercúrio num ambiente de trabalho, além da avaliação do risco em si, auxilia o médico no diagnóstico da intoxicação, bem como o engenheiro a testar a eficiência das medidas preventivas existentes.

Ao planejar uma avaliação ambiental de vapores de mercúrio o higienista industrial depara-se na bibliografia especializada, com processos diversos de captação e análise e sem indicação da eficiência na grande maioria. Foi então realizado um estudo comparativo entre os processos mais viáveis, dois deles utilizando absorção em solução ácida de permanganato de potássio e solução de iodo e outros dois utilizando adsorção com carvão ativo e com hopcalita.

Para efeito de realização do estudo acima referido fez-se necessária a construção de equipamento que fornecesse uma atmosfera padrão de vapores de mercúrio - proposto e descrito no presente trabalho - foi fixado igualmente o processo analítico, tendo sido escolhido o de absorção atômica sem chama devido à sua alta sensibilidade, acuidade e precisão.

As concentrações produzidas foram ligeiramente superiores à preconizada pela ACGIH como limite de tolerância e o processo que maior confiabilidade apresentou foi o que utiliza solução ácida de permanganato de potássio sendo o de maior acuidade e precisão.

SUMMARY

Due to its peculiar physical and chemical properties, mercury is applied in a great number of human activities and represents a significative portion of the economy of several countries. On the other hand mercury has some toxic properties that, when associated to its hazardous vapours or to industrial wastes becomes a considerable risk to the health of workers from industries that deal with it or the neighbourhood dwellers.

Mercury can be found under several forms: the metallic one is the main problem to occupational health, specially when there is occurrence of mercury vapour - inodorous and uncoulored - easily absorbed by the respiratory tract. Thus, mercury vapour deserved our attention in this paper.

The toxic action of mercury in human beings is not completely known yet for there are still some contradictions and divergencies about the interpretation of laboratorial findings of the metal in urine blood, hair and other biological samples as well as about the establishment of a threshold limit for metabolic alterations caused by the mercury in human organism.

An evaluation of professional intoxication risk due to mercury vapour by measuring its level in a work area will help the physician to diagnosticate the intoxication and the engineer to test the efficacy of the existing preventive measures.

When planning an environmental evaluation of the mercury vapour, the industrial hygienist can find different processes of collection and analysis in the specialized bibliography, most of them without any evidence of its effectiveness. A comparative study was then carried out on the most useful processes, two of them applying absorption in acid solution of potassium permanganate and iodine solution, and the two others making use of adsorption with active charcoal and hopcalite.

To fulfil the above mentioned study, it was necessary to build up an equipment that could provide a standard atmosphere of

mercury vapour (proposed and described here). The analytic process of flameless atomic absorption was chosen due to its high sensibility and accuracy.

The concentrations produced were slightly superior to the ones professed by the ACGIH as the threshold limit, and it was found that the most reliable process was the acid solution of potassium permanganate, for its accuracy and efficiency.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-SHAHRISTANI, H. & SHIHAB, K.M. - Variation of Biological Half-Life of Methylmercury in Man Arch Environ Health 28: 342-344, june 1974
2. ALBERT, A. - Seletive Toxicity. The physico-chemical basis of therapy - 5a. ed. Chapman and Hall, London 1973
3. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENT INDUSTRIAL HYGIENISTS, Documentation for Tresholds Limits Values. 1971
4. AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION and the AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS JOINT COMMITTEE ON RESPIRATORS. - Table of Sorbents for Contaminants Listed in ACGIH 1970 THRESHOLDS LIMIT VALUES Am. Ind. Hyg. Ass. J. 32: 404, june 1971
5. BALAZS, T. - Development of Tissue Resistance to Toxic Effets of Chemicals - Toxicology, 2: 247-255, 1974
6. BELL, Z. G. et al. Mercury Exposure Evaluations and their Correlation With Urine Mercury Excretions - 1 J. Occup. Med. 15: 340-2, april 1973
7. BELL, Z. G. et al. Mercury Exposure Evaluations and their Correlation With Urine Mercury Excretions - 2 J. Occup. Med. 15: 420-22, may 1973
8. BELL, Z. G. et al. Mercury Exposure Evaluations and their Correlation With Urine Mercury Excretions - 3 J. Occup. Med. 15: 501-08, june 1973

9. BERGSTRAND, A. FREIBERG, L. & ODEBLAD, E. - Localization of Mercury in the Kidneys after Sub-cutaneous Administration
AMA Arch. Ind. Health 17: 253-56, march 1958
10. BERLIN, M. et al - Uptake and Retention of Mercury in the Mouse Brain - Arch. Environ. Health 12: 33-42, jan. 1966
11. BERLIN, M. et al - The Uptake of Mercury in the Brains of Mammals Exposed to Mercury Vapor and to Mercuric Salts
Arch Environ. Health 18: 719-29, may 1969
12. CEMBER, H. et al - Distribution of Mercury Among Blood Fractions and Serum Proteins - Am. J. Hyg. Ass. J. 29: 233-37, may 1968
13. CIKRT, M. - Biliary Excretion of ^{203}Hg , ^{64}Cu , ^{52}Mn , and ^{210}Pb in the Rat. - Brit. J. Industr. Med. 29: 74-80, 1972
14. CLARKSON, T. W. - Epidemiological and Experimental Aspects of Lead and Mercury Contamination of Food - Fd Cosmet. Toxicol. 9: 229-43, 1971
15. DANZIGER, S. J. POSSICK, P. A. - Metallic Mercury Exposure in Scientific Glassware Manufacturing Plants - J. Occup. Med. 15: 15-20, jan. 1973
16. DERBAN, L. K. A. - Outbreak of Food Poisoning Due to Alkyl-Mercury Fungicide, - Arch. Environ. Health, 28: 49-52, jan. 1974
17. DREW, R. G. & KING, E. - The Determination of Atmospheric Mercury Trapped in Permanganate Solutions: A modified Method - Journal of the Society for Analytical Chemistry, 82: 461-67, july 1957

18. ELKINS, H. B. - The Chemistry of Industrial Toxicology - 2a. ed.
John Welley & Sons, New York 1961
19. GAGE, J. C. - The Distribution and Excretion of Inhaled Mercury
Vapour - Brit. J. Industr. Med. 18: 287-94, 1961
20. GIOVANOLI - JAKUBCZAK, T. & BERG, G. C. - Measurement of Mercury
in Human Hair - Arch.Environ.Health, 28: 139-44, March 1974
21. GOLDWATER, L. J. et al. - Mercury Exposure in a University
Laboratory - AMA Arch Ind.Health, 14: 245-49, 1955
22. GOLDWATER, L. J. et al. - Absorption and Excretion of Mercury
in Man VII - Arch.Environ.Health 9: 735-41, dec.1964
23. GREENWOOD, U. R. & CLARKSON, T. W. - Storage of Mercury at
Submolar Concentrations . Am. Ind. Hyg. Ass. J., 31:250,
march, april, 1970
24. HAMMOND, P. B. - Metabolism and Metabolic Action of Lead and
Other Heavy Metals-Clin. Toxicol. 6/3: 353-65, 1973
25. HANSON, N. W. REILLY, D. A. and STAG, H. E. editors - The
Determination of Toxic Substances in Air - Heffer,
Cambridge 1965
26. HATCH, W. R. & OTT, W. L. - Determination of Sub Microgram
Quantities of Mercury by Atomic Absortion Spectrofotometry.
Analytical Chemistry, 40: 2085-87, dec.1968

27. HENDERSON, R. et cols. - Analyses for Total, Ionic, and Elemental Mercury in Urine as a Basis for a Biological Standard. - Am. Ind. Hyg. Ass. J. 35: 576-80, Sept. 1974
28. HENDERSON, Y. & HAGGARD, H. W. - Noxious Gases, New York, Reinhold, 1960
29. HUNTER, D. - The Diseases of Occupations - 4a. ed. The English University Press, London, 1970
30. JACOBS, M. B. et al - Absorption and Excretion of Mercury in Man VI - Arch. Environ. Health, 9: 454-463, oct. 1964
31. JACOBS, M. B. - The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons - New York, Interscience Publishers, 1967
32. JONES, A. T. & LONGLEY, E. O. - Mercury Exposure in a Jewelry Molding Process - Arch. Environ. Health, 13: 769-75, dec. 1966
33. JOSELOW, M. M. & LOURIA, D. B. & BROWDER, A. A. - Mercurialism: Environmental and Occupational Aspects. - Annals of Internal Medicine - 76: 119-130, jan 1972
34. KATZ, M. - Measurement of air pollutants - Guide to Selection of Methods. World Health organization - Geneva 1969
35. KOTHNY, E. L. - A micromethod for Mercury - Am. Ind. Hyg. Ass. J. 31: 466, july, august 1970
36. KRAUSE, L. A. et al. - The Analysis of Mercury in Urine, Blood, Water and Air - in Mays et al - Mercury Poisoning I - USS Information Corporation, New York 1973

37. LADD, A. C., et al. e cols. - Absorption and Excretion of Mercury in Miners.-J. Occup. Med. 8: 127-31, 1966
38. LARNER JOSEPH - Metabolismo Intermediário e sua regulação - Judith Kloetzel trad. São Paulo, Edgard Blucher - Ed. Universidade de São Paulo, 1974
39. LAUWERYS, R. et al. - Occupational Exposure to Mercury Vapors and Biological Action. Arch.Environ.Health, 27: 65-68, aug. 1973
40. LAUWERYS, R. et al. - Intercomparison Program os Lead, Mercury, and Cadmium Analysis in Blood, Urine, and Aqueous Solutions. Clin. Chem. 21/4: 551-7, 1975
41. LAUWERYS, R. & LAVENNE, F. - Precis de Toxicologie Industrielle et des Intoxications Professionnelles - Gembloux, Duculot, 1972
42. LOVEJOY, H. B. et al. - Mercury Exposure Evaluations and their Correlation with Urine Mercury Excretions - 4 -J. Occup. Med. 15: 590-01, july 1973
43. LOVEJOY, H. B. et al. - Mercury Exposure Evaluations and their Correlation with Urine Mercury Excretions - 5 -J. Occup. Med. 15: 647-48, aug. 1973
44. LOVEJOY, H. B. & BELL, Z. C. - Mercury Exposure Evaluations and their Correlation with Urine Mercury Excretions: 6 J. Occup. Med., 15: 964-6, Dec. 1973
45. LUNDGREN apud U.S. DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION, AND WELFARE- Criteria for a Recommended Standard. ...Occupational Exposure to Inorganic Mercury, 1973

46. MAGOS, L. - Uptake of Mercury by the Brain - Brit. J. Ind.Med.
25: 315-18, 1968
47. MANTELL, C. L. - Adsorption - Mc Graw - Hill, New York, 2a.
ed. 1951
48. MAYS, E. et al. - Determinations of Mercury in Air at University
Facilities - In Mays et al - Mercury Poisoning I - USS
Information Corporation, New York, 1973
49. MOELLER, T. - Química Inorgânica - Editorial Reverté, Barcelona,
1961, 3a. ed.
50. MOFFITT, A. E. & KUPEL, R. - A Rapid Method Employing Charcoal
and Atomic Absorption Spectrophotometry for the determination
of Mercury. Amer.Ind.Hyg.Ass.J. 32: 614-620, sépt. 1971
51. MOTTET, N. K. & BODY, R. L. - Mercury Burden of Human Autopsy
Organs and Tissues - Arch.Environ.Health, 29: 18-24, july 1974
52. OLIVEIRA, S. M. O. - Exposição ao Chumbo e Mercúrio e Alteração
de Alguns Amino-ácidos Urinários -Dissertação apresentada à
Faculdade de Saúde Pública - USP - São Paulo, 1974
53. OSTLUND. apud MOTTET, N. K. & BODY, R. L. - Mercury Burden of
Human Autopsy Organs and Tissues - Arch.Environ.Health 29:
18-24, july 1974
54. PAKTER, M. K. - A New Method for Determination of Mercury in
Air - in Mays e All - Mercury Poisoning I - USS Informations
Corporation, New York, 1973
55. PATTY, F. A. Editor - Industrial Hygiene and Toxicology - 2a. ed.
New York, Van Nostrand Reinhold, 1969

56. RATHJE, A. O. - Evaluation of Adsorption of Mercury Vapor on Various Types of Cloth. - Am.Ind.Hyg.Ass. J. 35: 359-61 june 1974
57. RATHJE, A. O. et al. - Personal Monitoring Technique for Mercury Vapor in Air and Determination by Flameless Atomic Absorption. Am.Ind.Hyg.Ass. J. 35: 571-75, sept. 1974
58. REPORT OF AN INTERNATIONAL COMMITTEE (Stockholm, nov. 1968) - Maximum Allowable Concentrations of Mercury Compounds. Arch. Environ. Health, 19: 891-905, 1969
59. ROACH, S. A. - A More Rational Basis for Sampling Programs Am.Ind.Hyg.Ass. J. 27: 01-12, jan/feb. 1966
60. RUBEN, S. - Manual de Elementos Químicos - Ed. Edgard Blucher - USP, São Paulo, 1970
61. RUPP, N. W. & PAFFENBARGER, G. C. - Significance to Health of Mercury Used in Dental Practice: a review. in Mays et al Mercury Poisoning I - USS Information Corporation, New York, 1973
62. RUSTAM, H. et al. Evidence for a Neuromuscular Disorder in Methylmercury Poisoning. Arch. Environ. Health, 30: 190-5, 1975
63. SALGADO, P. E. T. - Controle e Diagnóstico Laboratorial da Intoxicação pelo Chumbo - Dissertação Apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP, 1976.
64. SCARINGELLI, F. P. et al. - Determination of Total Mercury in Air by Charcoal Adsorption and Ultraviolet Spectrophotometry- Analytical Chemistry, 46 nº 2: 278-83, 1974

65. SCHUTZ, A. & SKERFVING, S. - Blood cell Delta Aminolevulinic Acid Dehydratase Activity in Human Exposed to Methylmercury
Scand. J. Work Environ. & Health 1 (1975) 54-59
66. SHANDAR, A. & SIMSON, R. E. - Occupational Exposure to Inorganic Mercury - A review of Medical Surveillance Experience over a Ten-Year Period - The Medical Journal of Australia: 1005-08, Nov. 1971
67. SIMONIN, C. Medicine du Travail - Paris, Librairie Maloine, 1956
68. SOLDANO, B. A. et al. - Air-Borne Organo-Mercury Emissions With Emphasis on Central Sewage Facilities - Atmospheric Environmental, 9: 941-4, 1975
69. STEIN, P. C. et al. - Mercury in Man - Arch. Environ. Health, 29: 25-27, july 1974
70. STETTINER, H. M. A. - Reservatório para Fornecer Séries de Amostras de Ar de Composição Constante. Rev. Saúde Pública. São Paulo 4: 207-09, dez. 1970
71. STOFEN, D. - Dental Amalgam - A Poison in our Mouth? Toxicology 2: 355-08, 1974
72. TAYLOR, A. & MARKS, V. - Measurement of Urinary Mercury Excretion by Atomic Absorption in Health and Disease - Brit. J. Ind. Med. 30: 293-96, 1973
73. The General Safety Committee of the Manufacturing Chemists Association - Inc. editors - Guide For Safety in the Chemical Laboratory. 2a. ed. Von Nostrand Company, INC. New York

74. TRUJILLO, P. et al. - The Preservation and Storage of Urine Samples for the Determination of Mercury - Am.Ind.Hyg.Ass.J. 35: 257-61, 1974
75. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION, AND WELFARE - Criteria for a Recommended Standard. ...Occupational Exposure to Inorganic Mercury, 1973
76. VOSTAI, J. J. & CLARKSON, T. W. - Mercury as an Environmental Hazard - J. Occup. Med. 15: 649-656, aug. 1973
77. WADA, A. et al. - Response to a Low Concentration of Mercury Vapor - Relation to Human Porphyrin Metabolism. Arch.Environ. Health. 19: 485-88, 1969
78. WALLACH, L. - Aspiration of Elemental Mercury - Evidence of Absorption without Toxicity. New England Journal Of Medicine 287: 178-179, 1972
79. WEAST, R. C. editor - Handbook of Chemistry and Physics - Cleveland the Chemical Rubber Co. 1967
80. WHO - Methods for Safe Storage, Transport and Destruction/Recovery of Organomercurials and Mercury Contaminated Waste - Report on a Working Group. Copenhagen, 1975
81. WHO - Methods Used in the USSR for Establishing Biologically Safe Levels of Toxic Substances - Geneva, 1975
82. WILLIAMS, H. L. et al. - A Survey of Mercury Vapor Hazards in Hospitals - Am.Ind.Hyg.Ass.J. 29: 186-8, 1968

83. YAGER, J. W. - Congenital Malformations and Environmental Influence: The Occupational Environment of Laboratory Workers. J. Occup. Med. 15, n° 9: 724-728, sept. 1973
84. ZHITKOVA, A. S. - Some Methods for Detection and Estimation of Poisonous Gases and Vapors in the Air. International Book Co. Pittsburg - USA, 1936