

Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvanicas por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas



MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de
galvânicas por meio das relações entre as avaliações
ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas

Presidente da República
Luiz Inácio Lula da Silva
Ministro do Trabalho e Emprego
Carlos Lupi

FUNDACENTRO
Presidente
Eduardo Azeredo Costa
Diretor Executivo substituto
Hilbert Pfaltzgraff Ferreira
Diretor Técnico
Jófilo Moreira Lima Júnior
Diretor de Administração e Finanças
Hilbert Pfaltzgraff Ferreira

Carlos Sérgio da Silva

Um estudo crítico sobre a saúde dos
trabalhadores de galvanicas, por meio das
relações entre as avaliações ambientais,
biológicas e otorrinolaringológicas

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo.*

Orientadora: Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira

2ª edição

São Paulo

**MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO**



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

2010

Qualquer parte desta publicação pode ser reproduzida, desde que citada a fonte.
Disponível também em: www.fundacentro.gov.br

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Serviço de Documentação e Biblioteca - SDB / Fundacentro
São Paulo / SP
Erika Alves dos Santos CRB-8/7110

Silva, Carlos Sérgio da.

Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvânicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas / Carlos Sérgio da Silva. – 2. ed. – São Paulo : Fundacentro, 2010.

168 p. : il. color. ; 23 cm.

Originalmente apresentado como tese do autor (doutorado–Universidade de São Paulo).

ISBN 978-85-98117-55-3

1. Galvanização – Risco profissional. 2. Indústria galvânica – Riscos para a saúde. 3. Indústria galvânica – Higiene ocupacional. I. Título.

CIS
Hyehg Yhai

CDU
621.793:613.6

Ficha Técnica

Coordenação editorial: Glaucia Fernandes
Revisão de textos: Karina Penariol Sanches
Projeto gráfico miolo e criação da capa: Marila G. Destro Apolinário

*Aos meus pais, pelo exemplo de vida que nos deram.
À Regina e ao Apoena pelo apoio e carinho de todo o momento.
Às minhas irmãs Cida, Nilza e Neusa pelo constante incentivo.*

Agradecimentos

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira pela orientação, confiança e apoio.

A Sônia Bombardi, Iracema Fagá, Robson Spinelli e Cristiane Queiróz pelo apoio, incentivo e paciência.

Aos meus cunhados e sogros pelo carinho.

À equipe do projeto “Segurança e Higiene em Galvânicas” sem a qual não seria possível realizar este trabalho.

À Signe pela generosidade e apoio.

Ao João Apolinário e Amarildo pelo companheirismo, pelos bons... e difíceis momentos do trabalho de campo.

A Agda, Moira e Myrian pelo aprendizado humanístico.

Ao Marco Antônio Bussacos pela estatística... paciência.

À Janaína pela amizade, profissionalismo e contribuição inestimável neste trabalho.

A Gricia Grossi e Thomas, pela amizade, carinho e apoio.

A Luiza Maria, Gilmar, Maria Lusía, Ana Maria, pelo incentivo, amizade e pelas idéias.

À Arline pela generosidade, amizade e o incentivo na execução deste trabalho.

À Mary, Roberto e família, pela amizade e apoio.

À Dna. Almeirinda, Creo e Rosali pela colaboração que sempre me prestaram.

Ao Edison, Fernando Sérgio, Bernadete, Maria Helena, Vânia, Vanda, e os “outros amigos” pelo carinho e paciência.

À todos os colegas da Fundacentro que de alguma maneira colaboraram com este trabalho.

À Maria Luiza Xavier de Brito e Moira Martins de Andrade pela revisão final.

À Moema Rodrigues dos Santos pela revisão das referências bibliográficas.

Ao Cristiano Amaral pelo escaneamento das fotos.

Ao Alessandro Amaral pela editoração e... paciência.

A Ronildo pelas idéias brilhantes da apresentação e pelo bom humor.

À Comissão de Pós-Graduação da Fundacentro.

A Fundacentro e ao CAPES pelo auxílio técnico - financeiro, sem os quais este trabalho não teria se realizado.

Lista de Figuras

Figura 1	Fluxograma de processo galvânico	33
Figura 2	Cela eletrolítica de deposição metálica	34
Figura 3	Avaliação ambiental - processo de anodização	115
Figura 4	Resultados da rinoscopia dos trabalhadores do processo de anodização	115
Figura 5	Avaliação ambiental e biológica - processo de cromo duro	118
Figura 6	Resultados da rinoscopia dos trabalhadores de cromo duro	118
Figura 7	Avaliação ambiental e biológica - processo de cromo decorativo	123
Figura 8	Avaliação ambiental e biológica dos niqueladores - processo de cromo decorativo	123
Figura 9	Resultados da rinoscopia dos trabalhadores de cromo decorativo	124
Figura 10	Avaliação ambiental e biológica - processo de zincagem	128
Figura 11	Resultados da rinoscopia dos trabalhadores do processo de zincagem	128
Figura 12	Avaliação ambiental e biológica - cromadores de processo	134
Figura 13	Resultados da rinoscopia dos trabalhadores de processos diversos	135
Figura 14	Resultados gerais da rinoscopia	135
Figura 15	Prevalência de lesões médias e avançadas por empresas	136

Lista de Tabelas

Tabela 1	Cromo e seus derivados - uso e características	48
Tabela 2	Níquel e seus derivados - uso e características	57

Tabela 3	Zinco e seus derivados - uso e características	62
Tabela 4	Cobre e seus derivados - uso e características	65
Tabela 5	Uso e características dos ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico	67
Tabela 6	Concentração de cromo, níquel e zinco em pessoas não-expostas ocupacionalmente	85/86
Tabela 7	Exposição ocupacional ao cromo em diferentes indústrias	86/87
Tabela 8	Exposição ocupacional a níquel em diferentes indústrias	88
Tabela 9	Exposição ocupacional ao zinco em diferentes indústrias	88
Tabela 10	Comparação dos limites de tolerância de exposição de alguns países - Valores em mg/m ³	89
Tabela 11	Faixa etária	111
Tabela 12	Tempo de serviço	111
Tabela 13	Tabagismo	111
Tabela 14	Número de trabalhadores avaliados clinicamente por tipo de processo galvânico	112
Tabela 15	Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo das anodizações	113
Tabela 16	Avaliação ambiental e médica do processo de anodização	114
Tabela 17	Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo de cromo duro	116
Tabela 18	Avaliação ambiental, biológica e médica do processo de cromo duro	117
Tabela 19	Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo de cromo decorativo	119
Tabela 20	Avaliação ambiental, biológica e médica do processo de cromo decorativo	121
Tabela 21	Avaliação biológica dos niqueladores do processo de cromo decorativo	122
Tabela 22	Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo de zincagem	124

Tabela 23	Avaliação ambiental, biológica e médica do processo produtivo de zincagem	126/127
Tabela 24	Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo de processos diversos	129
Tabela 25	Avaliação ambiental, biológica e médica em processos diversos	131/132

Lista de Fotografias

Foto 1	Polidor e seu ambiente de trabalho	28
Foto 2	Decapagem com ácido clorídrico	31
Foto 3	Chuveiro de segurança	32
Foto 4	Peça cromando	42

Abreviaturas

ACGIH	American Conference of Governamental Industrial Hygienists
APDC	Ditiocarbamato pirrolidina de amônia
AAS	Espectrofotometria de absorção atômica
CEREST	Centro de Referência de Saúde do Trabalhador de São Paulo
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CV	Coeficiente de Variação
DPC	Difenilcarbazida
DRT/SP	Delegacia Regional do Trabalho de São Paulo

E°	Potencial padrão
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EAA-FG	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
Fundacentro	Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho – MTb
IARC	Internacional Agency for Research on Cancer
IBMP	Índice Biológico Máximo Permitido
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
IPCS	International Programme on Chemical Safety
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
L.T.	Limite de Tolerância
L.T.B	Limite de Tolerância Biológico
MIK	Metilisobutilcetona
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
O/E	Observado/Esperado
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão
PVC	Policloreto de Vinila
S.M.R	Standardized Mortality Ratio
TCA	Ácido Tricloro Acético
TCE	Tricloroetanol
TRI	Tricloroetileno
µm	Micron
V.L.E	Ventilação Local Exaustora

Sumário

Resumo	17
Abstract	19
1 Objetivos	21
2 Introdução	23
2.1 Por quê a opção pelo processo galvânico	23
2.2 Avaliação preliminar	23
2.3 Critérios utilizados na escolha das galvânicas a serem avaliadas	24
2.4 Concentrações dos contaminantes químicos existentes no ambiente de trabalho e a investigação otorrinolaringológica	24
3 Processos Galvânicos	25
3.1 Um pouco da história do revestimento de materiais	25
3.2 Etapas de um processo galvânico	26
3.2.1 Pré-tratamento mecânico	27
3.2.2 Pré-tratamento químico	28
3.2.3 Processo de eletrodeposição	32
3.3 Os processos galvânicos avaliados	37
3.3.1 Anodização	37
3.3.2 Cromo decorativo	38
3.3.3 Cromo duro	43
3.3.4 Zincagem	43
3.3.5 Processos diversos	46

4	Principais Substâncias Utilizadas nos Processos de Tratamento de Superfície	47
4.1	Cromo e seus compostos	47
4.1.1	Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do cromo	47
4.1.2	Cinética e biotransformação	48
4.1.3	Danos à saúde	51
4.2	Níquel e seus compostos	56
4.2.1	Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do níquel	56
4.2.2	Cinética e biotransformação	57
4.2.3	Danos à saúde	58
4.3	Zinco e seus compostos	61
4.3.1	Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do zinco	61
4.3.2	Cinética e biotransformação	63
4.3.3	Danos à saúde	63
4.4	Cobre e seus compostos	64
4.4.1	Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do cobre	64
4.4.2	Cinética e biotransformação	65
4.5	Ácidos fortes	66
4.5.1	Propriedades físicas e químicas e uso dos principais ácidos inorgânicos minerais	66
4.5.2	Absorção, distribuição, metabolismo e excreção	67
4.5.3	Danos a saúde	68
4.6	Outros compostos importantes utilizados no processo galvânico	70
4.6.1	Tricloroetileno	70
4.6.2	Tetracloroetileno ou percloroetileno	71
4.6.3	Cianeto	71
5	Considerações sobre a Avaliação Ambiental e Biológica	73
5.1	Avaliação ambiental	73
5.1.1	Estratégia de amostragem	73
5.1.2	Duração da coleta da amostra	74
5.1.3	Coleta das amostras	75
5.1.4	Métodos analíticos	76
5.2	Avaliação biológica	78
5.2.1	Coleta, armazenagem e tratamento do material	80
5.2.2	Métodos analíticos	81

5.3	Níveis de cromo, níquel e zinco na população não-exposta e exposta ocupacionalmente	85
5.4	Limite de tolerância (L.T.) e limite de tolerância biológico (L.T.B.)	89
6	Parte Experimental	91
6.1	Conteúdo	91
6.1.1	Amostras de ar	91
6.1.2	Amostras de urina	91
6.2	Materiais	92
6.2.1	Acessórios	92
6.2.2	Vidraria	92
6.2.3	Equipamentos	92
6.2.4	Reagentes	92
6.2.5	Limpeza do material	93
6.3	Métodos analíticos	93
6.3.1	Tratamento dos filtros contendo amostra do ar do ambiente de trabalho	93
6.3.2	Tratamento da urina	94
6.3.3	Técnicas instrumentais utilizadas	94
6.4	Cálculos e estatística	101
6.5	Avaliação otorrinolaringológica	101
7	Resultados	103
7.1	Métodos analíticos	103
7.1.1	Comparação entre duas técnicas analíticas: Absorção Atômica com Forno de Grafite e ICP	103
7.2	Análise estatística dos resultados ambientais e biológicos	105
7.2.1	Correlação linear	105
7.2.2	Diferença entre resultado da urina final e inicial	107
7.2.3	Regressão múltipla linear	108
7.3	Avaliação quantitativa dos contaminantes no ar e no fluido biológico (urina) do trabalhador relacionada com a avaliação otorrinolaringológica	110
7.3.1	Características da população trabalhadora avaliada	110
7.3.2	Comparação das indústrias com o mesmo processo galvânico	112

8	Discussões e conclusões	137
8.1	Métodos analíticos	137
8.2	A investigação ambiente de trabalho e a relação entre os resultados ambientais, biológicos e otorrinolaringológicos	139
8.3	Limite de tolerância - parâmetro seguro para preservar a saúde dos trabalhadores?	143
9	Propostas de continuidade do trabalho	147
10	Propostas de mudanças	149
11	Referências bibliográficas	151
Anexo I	Projetos segurança e higiene em galvânicas	163

Resumo

Avaliação ambiental, biológica e otorrinolaringológica realizada em 461 trabalhadores de 22 galvanicas com diferentes processos de tratamento de superfície: anodização, cromo duro, cromo decorativo, zincagem e processos diversos.

O ar do ambiente de trabalho foi coletado individualmente e em pontos fixos, durante a semana de trabalho, para se avaliarem névoas sulfúricas e clorídricas, além daquelas referentes a cromo, níquel e zinco.

Amostras de urina dos trabalhadores, foram coletadas no início e final do período de trabalho, para se determinar a concentração de Cr-U, Ni-U e Zn-U.

Utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite para determinação de Cr-U e Ni-U; o Zn-ar, Ni-ar e o Zn-U foram determinados pela mesma técnica, mas utilizando-se na atomização do analito, a chama. Os limites de detecção foram semelhantes aos encontrados na literatura internacional.

Os resultados ambientais situaram-se, na sua maioria, bem abaixo dos limites de tolerância estabelecido pela legislação brasileira e internacional, ressaltando-se que, dos contaminantes avaliados, existem LTs apenas para o cromo e névoas clorídricas enquanto que limite biológico apenas para o Cr-U.

Os resultados otorrinolaringológicos dos trabalhadores foram surpreendentes, considerando-se todos os processos avaliados: 35,5% de lesões médias e avançadas nas vias aéreas superiores e 40,1% de lesões iniciais e inespecíficas.

Estes resultados relacionados com os obtidos nas avaliações ambientais e biológicas dão-nos a certeza de que os limites de tolerância não são parâmetros seguros para proteger a saúde do trabalhador.

Abstract

*E*nvironmental, biological, and otolaryngology evaluations were carried out on 461 workers from 22 electroplaters with different processes for the treatment of surfaces.

Air from the working, environment was collected both individually and from fixed points, during the working week, for evaluation of sulphuric and hydrochloric acid mists, as well as for mists of chrome, nickel and zinc.

Samples of workers' urine were collected at the beginning and end of the work shift in order to determine the concentrations of U-Cr, U-Ni and U-Zn.

Electrothermal atomic absorption spectrometry was used to determine air-Cr, U-Cr, and U-Ni; air-Zn, air-Ni and U-Zn were determined using the atomic absorption spectrometry. The detection limits were similar to those found in the international literature.

The environmental and biological results were in most cases below the limits set by the Brazilian and International legislation. Note that, of the contaminants evaluated, TLs are available for only chrome and hydrochloric acid mists and Biological Limits for only U-Cr. The otolaryngology results for the workers were surprising, taking into account all of the processes evaluated: 35.5% with medium and advanced lesions of the upper respiratory tract, and 40.1% with initial or non-specific lesions.

These results, taken together with those obtained in the environmental and biological evaluations show that the tolerance limits are not safe parameters to protect workers' health.

1

Objetivos

*E*studar o ambiente de trabalho das galvânicas a partir das avaliações ambientais relacionadas com as avaliações biológicas e otorrinolaringológicas dos trabalhadores.

Verificar possíveis correlações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas.

Questionar os limites de tolerância como parâmetro de proteção à saúde dos trabalhadores.

Propor ações para a melhoria do ambiente de trabalho das galvânicas.

2

Introdução

2.1 Por quê a opção pelo processo galvânico

O processo galvânico é, em termos de saúde ocupacional, um dos que mais apresentam riscos ao trabalhador, sejam riscos físicos - choques elétricos, umidade, temperatura ambiente elevada etc., sejam riscos químicos - exposição a névoas ácidas, básicas, vapores e névoas contendo contaminantes metálicos, cianetos.

Por se tratar de um ambiente de trabalho bastante adverso do ponto de vista de Saúde Ocupacional, inicialmente tínhamos o Projeto Cromo-desenvolvido para esse mesmo tipo de atividade industrial - e realizamos, junto com o Programa de Saúde do Trabalhador da Zona Norte, avaliação biológica e médica, de dezessete cromadores simultaneamente a avaliação ambiental em oito galvânicas¹.

O presente trabalho está inserido no projeto “Segurança e Higiene em Galvânicas”, continuação do projeto Cromo (anexo um).

O intuito foi estudar os principais contaminantes e os mais usados nos processos galvânicos, tais como cromo, níquel, zinco e névoas ácidas, por intermédio de avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas, e ainda verificar as possíveis correlações entre essas avaliações e as condições de trabalho.

2.2 Avaliação preliminar

A primeira etapa do projeto constou da aplicação de um questionário técnico-administrativo em 103 galvânicas de São Paulo e região de Osasco. Essa amostra foi estabelecida estatisticamente a partir de uma população de 181 galvânicas (cadastro industrial do Serviço Social da Indústria). As galvânicas foram classificadas em: pequenas-até dez trabalhadores; médias de dez a cinquenta trabalhadores e grande - acima de cinquenta trabalhadores (classificação utilizada pelo Sindicato dos Meta-

lúrgicos de Osasco, um dos parceiros do Projeto “Segurança e Higiene em Galvânicas”). Essa etapa terminou em novembro do 1993 e foi ampliada para todas as galvânicas de Osasco, atingindo um total de 123.

2.3 Critérios utilizados na escolha das galvânicas a serem avaliadas

A partir desses dados escolhemos vinte e duas galvânicas divididas nos processos de: anodização que trabalham só com peças de alumínio, zincagem, niquelação, cromo decorativo, cromo duro e processos diversos, para efetuarmos os estudos citados anteriormente. Como critérios para a escolha dessas galvânicas estabeleceram-se tamanho da indústria, empresas consideradas boas ou ruins do ponto de vista da saúde do trabalhador, número de empregados expostos, processos manuais, semi-automatizados ou automatizados e com ou sem sistema de ventilação local exaustora.

2.4 Concentrações dos contaminantes químicos existentes no ambiente de trabalho e a investigação otorrinolaringológica

As concentrações dos poluentes existentes no ar do ambiente de trabalho das galvânicas-névoas ácidas nos processos de decapagem e anodização; névoas alcalinas e cianídricas nos processos de desengraxe eletrolítico, de zinco e de cobre alcalino; vapores e névoas de metais pesados como cobre, zinco e níquel e as névoas provenientes dos banhos de cromo - ácido crômico e nos fluidos biológicos dos trabalhadores (principalmente urina) relacionadas com os danos causados nas vias aéreas dos trabalhadores, na pele, nos olhos e em outros órgãos foram de fundamental importância para as intervenções que estamos propondo no ambiente de trabalho a fim de torná-lo saudável.

Um dos aspectos fundamentais foi à investigação, por meio dos exames médicos otorrinolaringológicos incluindo a endoscopia nasal com a utilização de fibra ótica (este equipamento permite registrar em vídeo as lesões causadas pelos contaminantes químicos) para avaliar lesões nas vias aéreas superiores que em um exame de rotina não seria possível detectar e a relação dessas lesões com o tipo de contaminantes avaliado, função do trabalhador e tipo de processo galvânico.

3

A Processos Galvânicos

3.1 Um pouco da história do revestimento de materiais

Segundo Bertorelle², revestimentos de materiais metálicos e cerâmicos por metais datam de 3.000 anos, já que foram encontrados em escavações de cemitérios romanos, vasos decorados com laminas de chumbo e objetos cerâmicos com traços metálicos. Além disso, conta Heródoto que, por volta de 530 a.C., Policrate di Samo enganou os espartanos pagando-os com moedas recobertas com chumbo dourado.

Era comum, já na época do império romano, recobrir disco de cobre com prata e ouro. O processo era de fusão dos metais nobres, recobrindo o disco de cobre.

Em escavações realizadas perto de Bagdá, encontraram-se objetos de decoração da Pérsia antiga dourados e prateados em meio a uma rudimentar bateria galvânica. “A qual constava de um vaso de argila de 14,0 cm de altura, com diâmetro de 3,3 cm. Dentro havia um cilindro formado de uma lâmina de cobre puro de 10,0 cm de altura e 2,6 cm de diâmetro; a parte inferior do cilindro era fechada por uma placa de cobre redonda e na parte inferior havia uma camada de 3 mm de resina. No alto o cilindro era fechado com uma tampa de resina ligada a uma barra de ferro redonda”. Essa descoberta fantástica de uma rudimentar bateria galvânica ocorreu há mais de 3.000 anos, antes da primeira eletrodeposição de metais, já sob o prisma científico que foi realizado em 1800 por Luigi Valentino Brugnatelli, colaborador de Alexandre Volta, inventor da pilha.

Brugnatelli pode ser considerado o fundador da galvanotécnica, já que efetuou várias deposições de prata, cobre, zinco e desenvolveu métodos com complexos metálicos amoniacaais.

É importante ressaltar que, de 1831 a 1834, Michael Faraday³ estabeleceu as leis de eletrólise, tendo introduzido o vocabulário básico da

eletroquímica utilizando pela primeira vez os termos ânodos cátodo, íon, eletrólito e eletrólise.

Em 1838, na Rússia, Moritz Hermann von Jacobi inventou a galvanoplastia, que é o ramo galvânico de eletrodeposição metálica sobre molde.

O primeiro uso industrial da galvanotécnica foi em 1865, por Isaac Adams que niquelou grande quantidade de material ferroso. De lá para cá, a evolução dos processos galvânicos foi enorme, com adição de uma série de produtos que melhoraram significativamente a qualidade dos banhos e do revestimento metálico.

Vários nomes foram utilizados para processos específicos de eletrodeposição:

- galvanostegia - recebimento de um objeto metálico com uma fina camada de outro metal.
- galvanoplastia - eletrodeposição de metal sobre um molde.

No Brasil, apesar de não ser o mais adequado, é muito utilizado o termo galvanoplastia para os processos de eletrodeposição, como também o de processo galvânico.

Os técnicos ligados ao revestimento de materiais com a finalidade de proteger contra a corrosão, embelezar as peças e aumentar a resistência ao atrito, usam o termo tratamento de superfície, porém ele não se restringe aos processos de eletrodeposição: incluem pintura, cementação, deposição com metal fundido etc.

Utilizaremos, processos galvânicos ou galvânica, quando estivermos nos referindo a uma indústria de eletrodeposição que avaliamos.

As informações técnicas a seguir foram baseadas principalmente em três livros: *Trattato di Galvanotecnica*², *Modern Electroplating*⁴ e *Galvanotécnica Prática* e em nossa experiência de mais de dez anos nesse processo industrial, além do que as formulações dos banhos e os aditivos utilizados são amplamente conhecidos dos técnicos e engenheiros que trabalham nessa atividade industrial.

3.2 Etapas de um processo galvânico

É necessário conhecermos o processo galvânico, mas interessa-nos abordá-los, em especial no que se refere à toxicidade dos produtos utilizados. Primeiramente, discutiremos os aspectos gerais de um processo galvânico para abordarmos em seguida quais os tipos dos mesmos que estudamos. Geralmente as peças provenientes de um processo de estamparia chegam às galvânicas com rebarbas, oxidadas, com graxa ou óleo. A fim de que haja eletrodeposição perfeita sobre a superfície metálica,

elas devem estar limpas e lisas e, para isso, são submetidas a um pré-tratamento que ocorre em duas etapas: o pré-tratamento mecânico e o pré-tratamento químico.

3.2.1 Pré-tratamento mecânico

O objetivo dessa etapa é tornar a superfície das peças a serem submetidas ao processo de eletrodeposição lisas e homogêneas, sem sulcos, sem rebarbas; para isso e dependendo do tipo de material, que pode ser o metal e suas ligas, ou mesmo material plástico, as peças podem passar pelo:

- esmerilhamento - em que se removem as rebarbas com esmeril, onde é usado normalmente carbeto de silício.
- tamboreamento - em um tambor giratório, as rebarbas de peças pequenas são removidas pelo atrito com pedras artificiais ou porcelanizadas.
- riscamento - em que se alisa e limpa a superfície das peças com escovas de aço ou de fibra. A superfície é dita fosqueada, sendo idêntica a uma superfície metálica submetida ao jateamento de areia.

A limpeza da superfície também pode ser feita por jateamento de areia ou esferas de vidro.

- polimento - quando se aplainam superfícies não planas.

Utilizam-se no polimento: óxido do alumínio e óxido de cromo III, para metais duros e aço; mistura de óxido de cálcio e magnésio, para ligas de níquel e óxido férrico para acabamento do metais nobres.

Nessa primeira etapa, todo o trabalho é manual, e é grande a quantidade de material particulado proveniente principalmente do polimento, havendo necessidade de um sistema de exaustão com malhas filtrantes.

Infelizmente, na grande maioria das empresas, os esmeris e as politrizes não possuem grade protetora para proteger os trabalhadores de possíveis acidentes; encontramos trabalhadores que tiveram braços e maxilar quebrados. Além disso, também é comum não existir nas politrizes sistema de exaustão para a captação dos materiais particulados existentes nessa etapa.

A Foto 1 retrata uma situação de trabalho comum nas empresas avaliadas e nas 123 galvanicas visitadas (etapa de investigação preliminar). As condições ergonômicas, com bancos inadequados, em que, na maioria das vezes, os trabalhadores ficam curvados o dia inteiro para executar a tarefa, são fatores prejudiciais a sua saúde.



Foto 1 Polidor e seu ambiente de trabalho

3.2.2 Pré-tratamento químico

As peças são a partir do pré-tratamento químico presas em ganchos. São colocadas em uma haste de metal denominada barramento, que é de cobre ou latão, presa horizontalmente no meio dos tanques que contêm as soluções eletrolíticas. Os tanques normalmente são de ferro revestidos com polipropileno ou cloreto de polivinila.

No pré-tratamento químico, o desengraxamento remove as sujeiras e a decapagem remove as camadas de óxido.

3.2.2.1 Desengraxamento

Pode ser:

a) de imersão ou químico - remove principalmente graxas e óleos.

Utilizam-se:

- solventes orgânicos: gasolina, tri e tetracloroetileno (percloroetileno);
- solventes emulsificantes bifásicos (mistura de solventes orgânicos clorados e água);
- soluções alcalinas com composição média de: hidróxido de sódio (38 g/l) carbonato de sódio (25 g/l), fosfato trisódico (6,0 g/l).

O banho de imersão tem temperatura média de 80°C e este banho é usado para desengraxe de peças de ferro.

b) eletrolítico - tem a finalidade de deixar a peça, após ser submetida ao desengraxamento por imersão, perfeitamente limpa para produzir uma deposição metálica de boa aderência e sem manchas.

Composição do banho de desengraxe eletrolítico para materiais ferrosos:

- hidróxido de sódio (30 g/l)
- fosfato trisódico (40 g/l)
- carbonato de sódio (30 g/l)
- gluconato de sódio - ação quelante

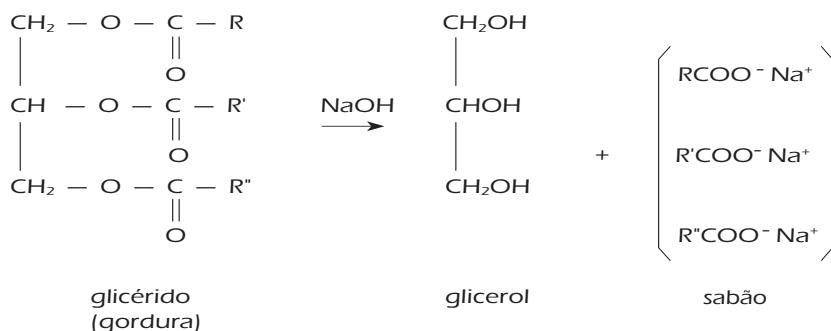
A temperatura do banho é ao redor de 80°C e a densidade de corrente é de 7 a 10 A/dm, tanto no desengraxe catódico como anódico.

Algumas vezes utiliza-se uma mistura de hidróxido de sódio e cianeto de sódio.

Nesse processo eletrolítico forma-se no cátodo, pela redução das moléculas de água, gás hidrogênio e íon hidroxila, que tem ação desengraxante, aumentando o poder de limpeza da solução eletrolítica. O processo de limpeza é aumentado pela agitação do banho causado pela geração de moléculas de hidrogênio no cátodo. Infelizmente, o gás hidrogênio formado é o principal responsável por dispersar para o meio ambiente na forma de névoa as soluções contidas nos banhos, se não houver um sistema de ventilação local exaustora nos tanques de desengraxe.

O desengraxe catódico é o mais utilizado, porque forma o dobro de gás hidrogênio em relação ao oxigênio formado no desengraxe anódico, além de formar junto a peça os íons hidroxila OH⁻ que renovam o poder desengraxante.

Reação genérica no desengraxe alcalino⁶:



3.2.2.2 Decapagem

Pode ser:

a) alcalina eletrolítica - muito importante para eliminar resíduos do esmerilhamento, bem como de pastas abrasivas e de polimento. Também é usado para peças constituídas de ligas que possam ser danificadas na decapagem ácida.

Utilizam-se:

- soluções alcalinas de hidróxido, fostatos e carbonatos
- substâncias complexantes

Dentre as substâncias utilizadas na decapagem alcalina e em outras etapas do processo galvânico, gluconato de sódio é bastante utilizado. Por ser um complexante de inúmeros íons metálicos, dentre eles o ferro e o cobre, é muito utilizado na desoxidação dos metais, atuando também como desengraxante. Então o tratamento com esse produto tem dupla função: desengraxe e decapagem. Segundo Bertorelle², na complexação em pH igual a 8, uma molécula do complexante se liga a um íon metálico, e o poder complexante aumenta com o aumento do pH.

b) ácida - usada para remoção de casca de fundição de peças que contém carepa (óxidos formados em tratamento térmico ou em laminação), óxidos formados em pontos de solda ou óxidos formados pela oxidação da peça metálica com oxigênio do ar atmosférico.

Utilizam-se:

- ácido clorídrico: muito empregado, possui grande velocidade de decapagem em baixas temperaturas. A concentração utilizada pode variar de 15 a 50% em volume, dependendo da oxidação do metal-base. Usa-se 1,4-butandiol, como inibidor do ataque ácido ao metal-base. Os inibidores permitem a remoção dos óxidos pelo ácido sem o ataque ao metal-base. O mecanismo provável de atuação dos inibidores, segundo Bertorelle², é que os mesmos são absorvidos pela superfície metálica, impedindo o ataque ácido à superfície metálica, reagindo apenas com o óxido formado na superfície metálica.
- ácido sulfúrico: usado em pré-decapagem de peças que contém carepa ou pontos de solda onde se acumulam óxidos metálicos. Normalmente usa-se uma concentração de 10% em volume.
- ácido nítrico: empregado normalmente em peças de aço, níquel e cromo. Durante a decapagem há liberação de gases nitrosos que são tóxicos.
- ácido fluorídrico: utilizado em peças que contém casca de fundição com sílica. Utilizam-se concentrações de até 3% em volume.
- ácido fosfórico: utilizado em pré-tratamento de peças soldadas, pelo seu grande poder de dissolução dos óxidos formados nos pontos de solda. Trabalha-se com concentrações de até 15% em volume.

As reações genéricas que ocorrem tomando o ferro como metal-base são:



metal-base

No processo de decapagem, o gás hidrogênio formado difunde-se na base metálica, podendo tornar o metal quebradiço. Aquecendo-se as peças posteriormente, em torno de 200°C, esse gás é eliminado.

O hidrogênio é o principal responsável por arrastar para o ambiente soluções dos banhos na forma de névoa, se não houver nos tanques ventilação local exaustora.

A Foto 2 mostra a etapa de decapagem com ácido clorídrico, existe no tanque ventilação local exaustora do tipo multifresta. Ela sendo eficiente, evita que as névoas de ácido clorídrico contaminem o trabalhador. As pesquisas realizadas pelo IARC⁸ mostram que névoas e vapores de ácido minerais são responsáveis pelo aumento de carcinomas em populações expostas em diferentes processos que utilizam esses ácidos.



Foto 2 Decapagem com ácido clorídrico

A Foto 3 mostra um chuveiro de segurança no setor de decapagem, no qual se trabalha com ácidos minerais bastante concentrados; em caso de acidente, o chuveiro é de fundamental importância nos primeiros socorros à vítima. Raramente ele foi encontrado nas galvanicas avaliadas e nas da etapa da investigação preliminar (123 visitadas).



Foto 3 Chuveiro de segurança

3.2.3 Processo de eletrodeposição

Após a etapa do pré-tratamento, inicia-se a etapa da eletrodeposição das camadas metálicas. É importante ressaltar que as gancheras com as peças são mergulhadas em tanques com água de lavagem, localizados entre os banhos de desengraxamento, decapagem e eletrodeposição.

A Figura 1 mostra o fluxograma do processo de cromação, no qual a deposição eletrolítica dos metais sobre o metal base é feita na seguinte ordem: cobre (banho de cobre alcalino e em seguida de cobre ácido), níquel e cromo. (vide item 3.3.2).

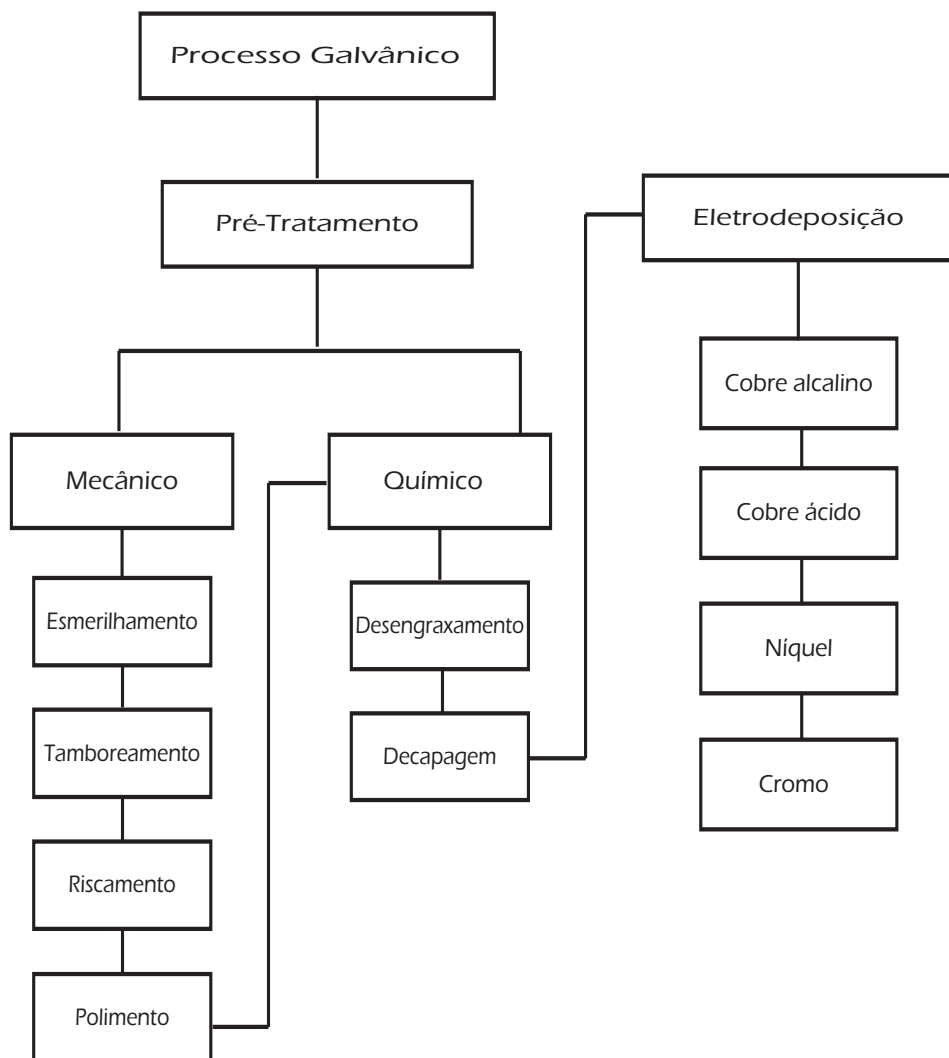
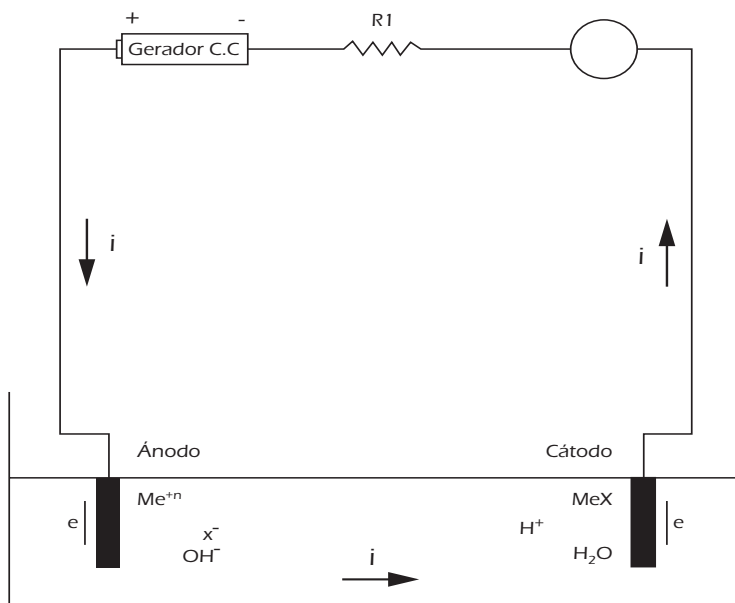


Figura 1 Fluxograma do processo galvanico (cromo decorativo)

3.2.3.1 A cela galvanica

O esquema da Figura 2 representa uma cela eletrolitica de um banho galvanico, em que temos um circuito elétrico constituído de:

- gerador de corrente contínua
- amperímetro (medidor de corrente elétrica)
- voltímetro (medidor de diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo)



Legenda:

i = corrente

e = elétron

c.c = corrente continua

x^{-} = SO_4^{-2} , Cl^{-} , NO_3^{-} , ClO_4^{-} , BF_4^{-}

Me^{+n} = íons metálicos

Me = metal

A = Amperímetro

R = Resistência

Figura 2 Cella eletrolítica de deposição metálica

Os componentes fundamentais da cela galvânica são:

a) o ânodo - eletrodo onde ocorrem as oxidações. Pode ser solúvel ou insolúvel.

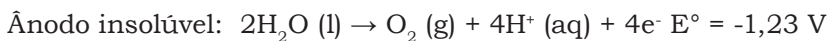
Os insolúveis são usados nos processos de desengraxamento e decapagem eletrolítica, além de serem utilizados na eletrodeposição do cromo e de metais nobres. Os principais eletrodos são de chumbo, aço ou grafite.

Os solúveis são usados nos outros banhos de eletrodeposição para manter constante a concentração do íon metálico que constitui o banho.

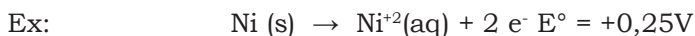
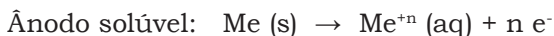
Os ânodos são constituídos do metal que se quer depositar sobre a peça, ou de uma liga metálica, ou do metal com fósforo.

Os potenciais anódicos e catódicos foram extraídos do livro “The oxidation states of the elements and their potentials”⁷.

Reações genéricas que podem ocorrer no ânodo:



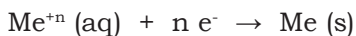
O ânodo de chumbo oxida o Cr-III a Cr- VI no banho de cromo.



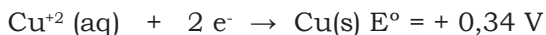
b) o cátodo (polo negativo) é o eletrodo onde ocorrem as reduções, funcionando as peças contidas na gancheira como cátodo;

c) soluções eletrolíticas são constituídas principalmente de sais metálicos ou íons metálicos completados, que serão reduzidos a metal e se depositarão sobre a peça (metal base).

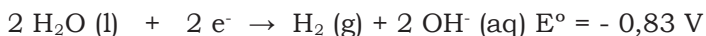
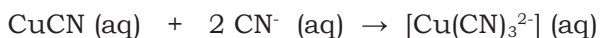
Reações genéricas que podem ocorrer no cátodo:



Exemplo:



Ou:



3.2.3.2 Fatores importantes do processo de eletrodeposição

A massa depositada (camada metálica) sobre uma superfície metálica ou de plástico obedece às leis do Faraday, mas a quantidade do depósito metálico depende de muitos fatores, entre eles a densidade de corrente (A/dm^2).

Para se ter uma deposição mais rápida, seria importante utilizar uma densidade de corrente alta, mas, com uma densidade de corrente catódica mais baixa, obtém-se depósitos mais uniformes e, em alguns casos, menos porosos.

Por outro lado, tanto a corrente catódica como a anódica nem sempre têm um rendimento de 100% para os processos específicos ocorridos neste eletrodos. Em virtude desse fato, ocorrem reações secundárias no cátodo (normalmente com produção de hidrogênio pela redução das moléculas da água ou dos íons hidrogênio) e no ânodo (normalmente com produção de oxigênio pela oxidação das moléculas da água), e estes gases arrastam para o ambiente de trabalho, na forma de névoa, as

soluções eletrolíticas contidas nos banhos, quando não há um sistema de ventilação local exaustora adequado nos tanques eletrolíticos. Essas névoas podem provocar lesões principalmente nas vias aéreas superiores dos trabalhadores, ou câncer pulmonar, quando provenientes de banhos de níquel, cromo e ácidos minerais.

Para cada solução eletrolítica contida nos tanques, necessita-se de uma diferença de potencial específica. Normalmente, usa-se uma diferença de potencial mais alta que a necessária para superar a sobretensão inicial do processo, mas diversas condições físicas e químicas contribuem para a boa qualidade da deposição.

A sobretensão^{2,4} de um elemento sobre um dado eletrodo é a diferença entre o valor do potencial efetivamente necessário à deposição do elemento ou a descarga desse elemento sobre o eletrodo e o valor do potencial teórico do eletrodo considerado.

Os banhos normalmente funcionam com:

- **temperatura acima de 40°C** - contribui para o aumento da condutividade da solução e reduz a sobretensão, permitindo com isto o uso de densidade de corrente mais alta. No processo de anodização, trabalha-se com temperatura de aproximadamente 20°C.
- **agitação** - permite a homogeneização de solução, reduzindo a polarização de concentração, podendo-se utilizar densidades de corrente mais altas com tensões iguais.
- **alta concentração dos eletrólitos** - o aumento da atividade dos íons conduz a um aumento da condutividade e diminui a sobretensão catódica.
- **controle do pH** - usam-se, na maioria das vezes, tampões para manter constante a concentração hidrogeniônica. Em alguns banhos, essa concentração tem de ser suficientemente alta para evitar precipitações de sais e hidróxidos, hidrólises e formação de colóides. Nos banhos cianídricos, a concentração hidrogeniônica precisa ser baixa para evitar a liberação de gás cianídrico, que é altamente tóxico e, letal dependendo da concentração.

Utilizam-se aditivos como abrillantadores, niveladores e tensoativos, pois possuem ação umectante, favorecendo a penetração da solução nas microporosidades. Esses aditivos contribuem, de algum modo, para a melhoria da qualidade da deposição metálica.

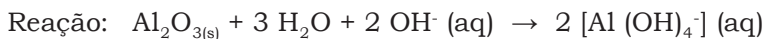
Alguns aditivos evitam a formação de filmes apassivadores sobre o ânodo, já que os filmes impedem a dissolução homogênea do eletrodo, provocando a produção de gases indesejáveis.

3.3 Os processos galvanicos avaliados

3.3.1 Anodização

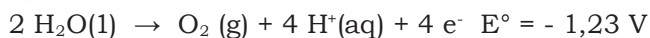
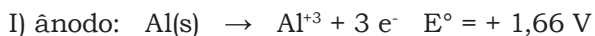
A anodização é utilizada principalmente para peças de alumínio que funcionarão como ânodo (polo positivo), ao contrário dos outros banhos eletrolíticos, nos quais as peças atuarão como cátodo (polo negativo). Na anodização, o cátodo é de alumínio ou chumbo. As peças, antes do processo de anodização, são:

- **polidas** - com feltro, abrasivo ou pasta;
- **desengraxadas** - com tetracloroetileno (percloroetileno) ou tricloroetileno;
- **decapadas** - com hidróxido de sódio de 5 a 20%, dependendo da espessura da peça, a temperatura de 80°C. Nessa etapa, o Al_2O_3 formado no processo de oxidação com o oxigênio do ar, reage com os íons hidroxila, formando aluminato:



- **ativadas** - colocadas em espera em banhos de ácido nítrico HNO_3 ;
- **micropolidas** - com as peças imersas num banho denominado químico, que é uma mistura de ácido nítrico a 31%, ácido sulfúrico a 21% e ácido fosfórico a 48%, utilizada em alguns tipos de peças de alumínio que serão anodizadas. Essa etapa demora de um a três minutos, dependendo da característica da peça que será anodizada.
- **anodizadas** - as gancheiras com as peças são postas em barramentos de alumínio em tanques contendo ácido sulfúrico de 17 a 30%, submetidas a voltagem que pode variar de 15 a 20 V e a densidade de corrente de 0,5 a 2,5 A/dm² (corrente contínua), durante vinte e cinco a trinta minutos, à uma temperatura média de 20°C. Forma-se uma camada dura do óxido de alumínio altamente resistente. Não se trabalha em temperaturas mais altas porque há um aumento na velocidade de redissolução do Al_2O_3 , provocando também a formação de camada porosa e pouco resistente à corrosão.

Reações que ocorrem:



Formação de óxido de alumínio hidratado:



Bertorelle² afirma que, segundo alguns autores, esse processo não se dá diretamente. Ocorre reação entre o íon Al^{+3} e o íon hidroxila, formando-se hidróxido de alumínio, que posteriormente se desidrata, permanecendo somente o óxido de alumínio, altamente resistente, com poros que permitem a coloração da peça após a anodização.

II) cátodo: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ $E^\circ = -0,83\text{V}$

O gás hidrogênio formado arrasta para o ambiente, na forma de névoa, a solução de ácido sulfúrico, se não houver no tanque um sistema de ventilação local exaustora.

- **Colorimento** - as peças de alumínio, depois de serem anodizadas e por apresentarem poros no seu retículo cristalino, podem ser coloridas com anilina ou mesmo por processo eletrolítico, utilizando-se corrente alternada e banhos com soluções que contenham sais de cobre, níquel, prata e cobalto. As cores obtidas dependem da concentração e do tipo de íon existente no banho, como: amarelo a marrom - com nitrato de prata; preto - com sulfato de cobalto; azul escuro - com sulfato de cobalto e ácido bórico; azul - com sulfato de níquel e ácido sulfúrico; vermelho com sulfato de cobre e ácido sulfúrico etc. Nos poros forma-se óxido do íon metálico utilizado no colorimento. Quando no processo utiliza-se corrente contínua e soluções dos íons metálicos citados, o colorimento é através do efeito de eletroforese e de eletrodeposição.
- **selagem** - consiste em submeter as peças anodizadas e coloridas a um banho com água quente desmineralizada ou vapor d'água, com a finalidade de se vedarem os poros do retículo cristalino do óxido formado, evitando-se a adsorção de contaminantes e a perda de corantes. Normalmente a selagem demora trinta minutos.

Nos banhos de anodização são usados outros eletrólitos, além do ácido sulfúrico, como o ácido oxálico, o ácido crômico e a mistura dos ácidos sulfúrico e crômico, assim como outros parâmetros operacionais. Isso dependerá do uso da peça de alumínio.

3.3.2 Cromo decorativo

O cromo decorativo é utilizado para embelezar as peças que receberão uma camada final de cromo.

O processo de eletrodeposição do cromo é antecedido pela deposição, no metal-base, de camadas de cobre e níquel.

As etapas da eletrodeposição neste caso, são:

- banho de cobre alcalino ou cianídrico
- banho de cobre ácido
- banho de niquelação
- banho de cromo

3.3.2.1 Banho de cobre alcalino ou cianídrico

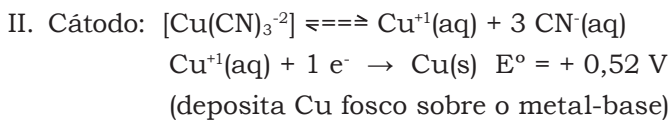
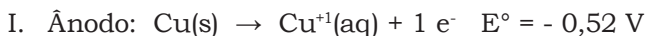
O íon cianeto, CN^- , é um ótimo complexante, formando complexos muito estáveis e mantendo baixíssima a concentração do íon metálico livre em solução. Conseqüentemente, a atividade iônica é alterada e o potencial-padrão requerido para a redução do metal também. A deposição do cobre sobre o metal-base ocorre com perfeita aderência e o depósito é de ótima qualidade. Além disso, pelo seu poder complexante, pela hidrólise do cianeto e pela adição de outros sais básicos, o pH do banho fica entre 12 e 13. Os íons que aparecem como impurezas ou são complexados pelo cianeto ou se depositam na forma de hidróxido. Por causa do pH bastante básico, esse tipo de banho possui alto poder desengraxante.

Um exemplo de composição utilizada em banhos de cobre cianídrico:

- 25 g/l de cianeto de cobre I CuCN
- 35 g/l de cianeto de sódio NaCN
- 5 g/l de carbonato de sódio Na_2CO_3
- 0,1 g/l de tiosulfato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

O cianeto de cobre I é insolúvel, mas, como temos alta concentração de íon cianeto livre pela dissolução de cianeto de sódio no banho, forma-se complexo do cobre I com o cianeto. O carbonato de sódio atua como tampão, mantendo o pH do banho, e a função do tiosulfato de sódio é auxiliar na produção de um depósito fino de cobre.

Principais reações que ocorrem:



Esse banho trabalha em temperatura de 20°C, com densidade de corrente de 0,2 a 0,6 A/dm², potencial de 2 a 3 volts e rendimento de corrente de aproximadamente 60%.

3.3.2.2 Banho de cobre ácido

O banho de cobre ácido não pode ser utilizado diretamente quando o metal-base é ferro, pois forma depósito poroso, ocorrendo a deposição química. O cobre do banho ácido forma bons depósitos sobre cobre, níquel e chumbo, mas, quando o metal-base é zinco ou ferro, deve-se antes depositar cobre por meio do banho de cobre alcalino.

Cilindros de aço inoxidável utilizados na indústria gráfica recebem a deposição de cobre em banho de cobre ácido e, posteriormente, são cromados (cromo duro).

Uma composição usual do banho de cobre ácido é:

- 200 g/l de sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- 80 g/l H_2SO_4

Trabalha-se em temperatura de aproximadamente 22°C , com densidade de corrente de 3 a 5 A/dm². Em geral, usa-se nesse banho sulfato de amônio e sulfato de sódio, que melhoram o poder penetrante e a granulometria da camada depositada. A insuflação de ar, ou a agitação do cátodo auxilia a oxidação do cobre I a cobre II (em razão de redução incompleta do cobre II).

Reações que ocorrem:

I) Ânodo: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ $E^\circ = -0,34 \text{ V}$

II) Catodo: $\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ $E^\circ = + 0,34 \text{ V}$

(deposita Cu sobre o cobre-camaca brilhante)

Existem também banhos de fluoborato de cobre, que trabalham com altas densidade de corrente e pH ao redor de 2.

3.3.2.3 Banho de níquel

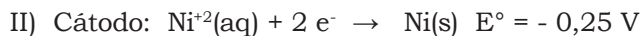
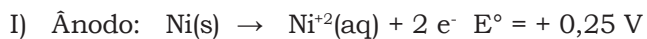
Há diversos tipos de banho de níquel, como niquelação opaca, brilhante, banhos rápidos e lentos, dependendo da utilização final da peça a ser niquelada. Algumas, como no caso do processo de cromo decorativo, ainda irão receber uma camada de cromo, mas há outros processos em que o níquel é a camada final, depositando-se sobre o cobre. Quando o níquel é a camada final, dependendo da espessura da camada, ela possuirá boa resistência à abrasão e, outras vezes, terá finalidade decorativa.

Uma composição bastante comum de banho de níquel ácido é:

- 120 g/l de sulfato de níquel NiSO_4
- 35 g/l de cloreto de níquel NiCl_2
- 30 g/l de ácido bórico H_3BO_3
- 10 g/l de sulfato do magnésio MgSO_4
- 10 g/l de sulfato do amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

O ácido bórico funciona como tampão. São usados também ácido cítrico e ácido tartárico. O sulfato de magnésio e de amônio, são usados para melhorar a ductilidade do depósito. Os íons cloreto (além do cloreto de níquel, usa-se cloreto de sódio ou de potássio) têm a finalidade de melhorar a qualidade do depósito de níquel, bem como aumentar a corrosão do ânodo, já que ele é apassivado pela formação de óxido de níquel.

Reações que ocorrem:



(deposita níquel sobre o cobre)

Trabalha-se em faixa de temperatura de 18 a 30°C, com pH de aproximadamente 5,8 (com pH= 6,5 já precipita hidróxido de níquel) e com densidade de corrente do 0,3 a 0,7 A/dm².

É usado também banho do níquel amoniacal (na forma de tetraamín níquel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$), que forma um depósito de granulometria muito fina, mas é uma eletrodeposição muito lenta por causa da baixa densidade do corrente. Há também banhos de fluoboratos de níquel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, mas são banhos de maior custo.

3.3.2.4 Banho do cromo

O banho do cromo é constituído de óxido de cromo (VI) em ácido sulfúrico, formando ácido crômico. Na verdade nessa solução há ainda íons complexos de cromo e aproximadamente 3% de íons de cromo III, que se forma no processo de redução do Cr VI a Cr metal. Uma alta concentração desse íon dificulta a deposição do cromo na peça submetida ao processo galvânico. O íon sulfato funciona como catalisador do processo de cromação e o íon fluoreto tem esse mesmo papel quando utilizados fluorcromatos.

No processo de cromação, 85% aproximadamente da corrente catódica produz hidrogênio, que, com o oxigênio produzido no ânodo, arrasta para o ambiente, quando não há sistema de ventilação local exaustora adequado, ácido crômico na forma de névoa. Os outros 15% da corrente são responsáveis pela redução do cromo VI a cromo metálico, que se deposita sobre as peças a serem cromadas.

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

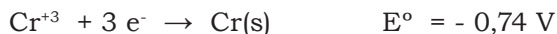
A espessura da camada de cromo depositada vai de 0,2 a 0,5 µm, dependendo da densidade de corrente e do tempo de cromação. que é normalmente de 2 a 10 minutos.

Reações que ocorrem:

I) Ânodo insolúvel (Pb/Sb):



II) Cátodo:



O processo de cromação provavelmente ocorre conforme as seguintes etapas:

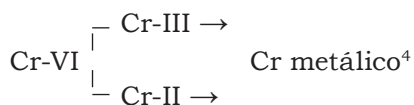


Foto 4 Peça cromando

A Foto 4 representa a etapa de cromação, mostrando dois cromadores sem avental e os tanques com V.L.E. lateral, mas os dutos do sistema estão rompidos, havendo necessidade dos cromadores usarem máscaras. As peças são colocadas nos tanques, por meio de ponte rolante.

3.3.3 Cromo duro

É utilizado para peças, normalmente de aço, que necessitam ter grande resistência ao atrito. Emprega-se densidade de corrente de 25 a 75 A/dm² e banhos com concentração de 250 a 350 g/l de óxido de cromo VI em ácido sulfúrico, com teor de sulfato de 1 a 1,2% em relação ao óxido de cromo. A temperatura média do banho é de 55°C, utilizando-se diferença de potencial de 6,0 a 10,0 volts.

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

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

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

É importante ressaltar que as peças submetidas a esse tipo de banho normalmente não passam pelas etapas de cobreação e níquelção. Os cilindros de impressão utilizados nas indústrias gráficas são submetidos a cobreação ácida e, em seguida, ao cromo duro.

3.3.4 Zincagem

O zinco é muito utilizado nos processos galvânicos porque, além de seu alto poder antioxidante, ele tem preço mais baixo que o cobre, níquel, cádmio e cromo. Após a zincagem, as peças, na maioria das vezes, passam pelo processo de cromatização – processo-não eletrolítico, em que são mergulhadas em solução de cromato de sódio, formando-se uma película protetora de cromo-cromato, com aumento da resistência à corrosão. Dependendo da concentração do banho cromatizante, que influi na resistência a corrosão, as peças ficam azuis, verde oliva, pretas ou amarelas.

Há dois tipos de zincagem:

- a eletrolítica (ácida e alcalina)
- a térmica ou a fogo ou galvanização

Na zincagem eletrolítica, controlam-se a espessura e homogeneidade da camada depositada pela densidade de corrente utilizada (A/dm²).

A zincagem térmica (a fogo ou galvanização) é mais usada em peças grandes, onde não há necessidade de um controle rígido da camada depositada (botijões de gás, pontes etc.).

3.3.4.1 Zincagem eletrolítica cianídrica

A zincagem eletrolítica cianídrica é a mais utilizada. Ela tem ótimo poder de penetração, formando um depósito compacto, do granulometria fina e do bom aspecto. Em razão do alto poder complexante do cianeto, é um banho isento de impurezas, seja pela complexação dos íons metálicos estranhos ao processo, seja pela formação de hidróxidos insolúveis que se depositam. Além disso, como já dissemos, esse tipo de banho tem ótimo poder desengraxante (pH muito básico), ocorrendo depósito de zinco em peças que porventura não tenham sido suficientemente limpas na etapa de desengraxe.

A composição de um dos banhos mais utilizados é:

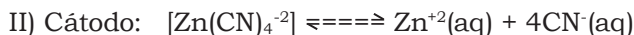
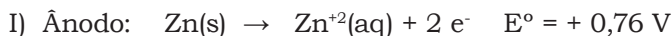
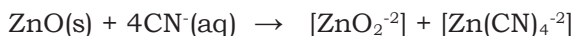
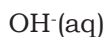
- 32 g/l do óxido de zinco ZnO
- 56 g/l do cianeto do sódio NaCN
- 10 g/l do hidróxido de sódio NaOH

Esse banho trabalha com temperatura de aproximadamente 40° C, o pH ao redor de 13, voltagem de 3 a 4 volts e densidade de corrente de 1 a 2 A/dm². O rendimento de corrente é de aproximadamente 85%.

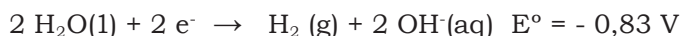
Há também redução da água no cátodo, com formação de hidrogênio no cátodo, que arrasta para o ambiente de trabalho a solução cianídrica contida no banho, houver sistema de ventilação local exaustora. Além disso, o hidrogênio, por difusão, penetra nas peças, tornando-as quebradiças. A fim de eliminá-lo, posteriormente as peças são colocadas em estufas, para a desidrogenação.

As zincagens eletrolíticas que avaliamos apresentaram, um consumo de 18 a 20 ton/ano de cianeto de sódio.

Reações que ocorrem:



(o Zn deposita sobre o metal base)



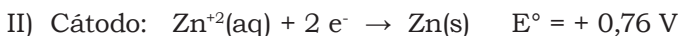
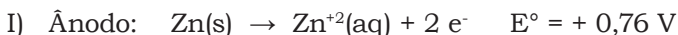
3.3.4.2 Zincagem eletrolítica ácida

Em relação à toxicidade, a vantagem deste banho em relação ao banho cianídrico é enorme, mas tecnicamente há necessidade de que as peças estejam perfeitamente limpas, ao contrário do que ocorre no banho cianídrico. Para montar um banho ácido, seu custo é aproximadamente cinco vezes maior que o do cianídrico, mas ele possui maior rendimento de corrente, tendo também condutividade mais elevada, que favorece a utilização de maior densidade de corrente.

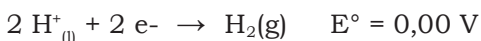
Uma composição usual para esse banho é a seguinte:

- 240 a 410 g/l de sulfato de zinco heptahidratado $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- ácido sulfúrico 0,01 a 0,02 N para pH entre 3,5-4,6
- ácido bórico H_3BO_3

Este banho trabalha a temperatura de 30°C e sob agitação, fazendo, esses dois parâmetros, com que aumente a velocidade de deposição e a solubilidade do ânodo. O ácido bórico funciona como tampão. O ânodo, neste banho, tem de ter alta porcentagem de pureza (99,99%), já que o pH desse banho não é favorável à eliminação de impurezas, podendo estas interferir na qualidade da camada de zinco depositada.



(o Zn deposita sobre o metal base)



3.3.4.3 Zincagem térmica ou galvanização

Segundo Bertorelle², o termo galvanização é muito utilizado na zincagem térmica ou a fogo sendo particularmente adotado nos países anglo-saxônicos e de língua espanhola, e ele deriva do fato de que o ferro e o zinco formam uma liga entre eles, conhecida como “par galvânico”.

Trabalha-se a temperatura de 450°C e há grande perigo de ocorrerem respingos de zinco fundido nos trabalhadores, no momento em que as peças são colocadas dentro do tacho.

Os respingos são acompanhados de explosões causadas por choque térmico, em razão de a peça vir molhada, porque anteriormente é imersa em banho de cloreto de amônio. Para proteger o trabalhador, são necessários anteparos e alarmes que soem no momento em que as peças são submersas no tacho contendo zinco fundido. Há processos de zincagem de fitas e arames que são enclausurados, não havendo perigo de queimaduras, mas que necessitam de sistema de proteção para evitar que o trabalhador que desembaraça manualmente os arames seja puxado para dentro do sistema e esmagado na boca de alimentação.

3.3.5 Processos diversos

Foram avaliadas empresas que possuíam:

- zincagem e niquelação
- cromo duro e níquel químico
- zincagem e cromo decorativo
- zincagem, cromo decorativo, latão
- zincagem, cromo decorativo, cadmiação, estanhagem, douração, prateação

Avaliaram-se, nesses processos, os contaminantes: névoas ácidas (clorídricas e sulfúricas), cobre, zinco, níquel e cromo.

Entre os processos avaliados e que não foram descritos anteriormente, é importante ressaltar o banho de níquel químico e o de latão.

O banho de níquel químico é um processo não-eletrolítico, no qual a redução do níquel II a níquel metal é feita com hipofosfito de sódio, com grande produção de hidrogênio, que arrasta a solução do banho para o ambiente na forma de névoa, se não houver um sistema de ventilação local exaustora. A temperatura do banho situa-se entre 70 e 80°C.

O banho de latão é um banho cianídrico com sais de zinco e cobre e a deposição simultânea dos dois íons depende do potencial de deposição. Normalmente utiliza-se, nos banhos com eletrólito de alto rendimento, os seguintes parâmetros experimentais: densidade de corrente entre 2,5 e 15 A/dm², temperatura entre 70 e 95°C, pH entre 12 e 13. O rendimento catódico chega a 95%, com o aumento da temperatura, e decresce, com o aumento da densidade de corrente.

4

Principais Substâncias Utilizadas nos Processos de Tratamento de Superfície

Estaremos abordando neste capítulo de forma mais abrangente os contaminantes que avaliamos: cromo, níquel, zinco e névoas ácidas (sulfúricas, clorídricas e nítricas). De forma mais geral, discorreremos sobre o cobre, cianeto e solventes orgânicos (tri e tetracloroetileno), produtos muito utilizados nos processos galvânicos.

4.1 Cromo e seus compostos

4.1.1 Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do cromo

O cromo é um metal cinza aço^{9,10}, com forma cristalina cúbica, muito resistente a corrosão, de número atômico igual a 24, com massa atômica igual 51,996, com pontos de fusão (°C) igual a 1.857 ± 20 e de ebulição (°C) igual 2.672 ± 20 ¹⁰.

Na natureza e encontrado principalmente no minério cromita⁹ (FeO. Cr₂O₃) portanto na forma trivalente, e a partir desse minério são obtidos os principais produtos do cromo (sais, óxidos, metal, ligas). Nos materiais biológicos encontra-se principalmente na forma trivalente, aparecendo também a forma bivalente, mas é muito instável^{9,10,11,12,13}.

Nas atividades industriais ele encontra-se principalmente nas formas hexavalente, trivalente e elementar. O cromo hexavalente é um poderoso oxidante e, o principal responsável pelos danos à saúde.

Na tabela 1 encontram-se os principais produtos do cromo, suas utilizações e principais características^{9,10,11,12,13,14}.

Tabela 1 Cromo e seus derivados - Uso e características^{9,10,11,12,13,14}

Nome do composto e fórmula	Valência do cromo	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Uso industrial Processos produtivos
ligas ferrosas ferrocromo	zero, III e IV	insolúvel	sólida, fumos metálicos (Cr III e IV)	<ul style="list-style-type: none">• aço inoxidável• construção civil
ligas não ferrosas Cr/Al	zero	insolúvel	sólida	<ul style="list-style-type: none">• construção civil
eletrodos Cr e outros materiais	zero	insolúvel	fumos metálicos – óxidos de Cr III e IV	<ul style="list-style-type: none">• soldagem
anidrido crômico ou “ácido crômico” CrO ₃	VI	67,5g/100 ml a 100°C	solução sulfúrica e névoas	<ul style="list-style-type: none">• banhos galvânicos• inibidor de corrosão
óxido crômico Cr ₂ O ₃	III	insolúvel	sólida - em pó	<ul style="list-style-type: none">• pigmentos• cerâmica refratária• borracha
dióxido de cromo CrO ₂	IV	insolúvel	sólida - pó	<ul style="list-style-type: none">• fitas magnéticas
cromato de chumbo - PbCrO ₄	VI	insolúvel	sólida - pó	<ul style="list-style-type: none">• pigmentos
cromato de zinco ZnCrO ₄	VI	pouco solúvel	sólida - pó	<ul style="list-style-type: none">• tinta antioxidante
dicromato de potássio K ₂ Cr ₂ O ₇	VI	solúvel	sólida - pó	<ul style="list-style-type: none">• preparação de outros compostos de cromo
sulfato de cromo Cr ₂ (SO ₄) ₃ em solução básica	III	muito pouco solúvel	sólida - precipitado e complexos	<ul style="list-style-type: none">• curtume

A solubilidade e a valência do cromo do composto, a forma em que se encontra no ar do ambiente de trabalho (fumos, névoas, vapores e poeiras) e o diâmetro aerodinâmico das partículas inaladas são fatores importantes em termos de danos à saúde, na biotransformação (toxicinética), no acúmulo nos diferentes órgãos (distribuição) e na forma de excreção.

4.1.2 Cinética e biotransformação

4.1.2.1 Micronutriente

Franchini et al. relatam que, segundo Mertz, o cromo III é essencial ao homem, atua no metabolismo da glicose, do colesterol e dos ácidos Graxos¹¹.

4.1.2.2 Absorção

Pensando em termos de exposição ocupacional, a via de absorção do cromo é quase exclusivamente a respiratória mas é importante ressaltar que em virtude das próprias condições de higiene, alimentação e hábitos (fumar, beber água em bebedouro instalado dentro do próprio setor produtivo) em muitas galvânicas que avaliamos, certamente a via digestiva acaba sendo um importante fator a considerar.

A velocidade de absorção dependerá do diâmetro aerodinâmico da partícula, da solubilidade do composto nas membranas celulares e do número de oxidação do cromo no composto. No caso das galvânicas, o ácido crômico pode estar no ar do ambiente de trabalho na forma de névoas, se não houver um sistema eficiente de exaustão. As névoas em geral têm diâmetro que varia de 0,01 a 10 μm , mas medidas efetuadas por Lindberg¹⁵ em uma empresa de cromo duro indicam que os diâmetros aerodinâmico das partículas logo acima do tanque estavam entre 0,1 e 12 μm , no meio da fábrica 2 metros acima do piso, os diâmetros variavam entre 0,1 e 3,4 μm e que uma considerável quantidade de névoas de ácido crômico achava-se na forma de porção respirável (diâmetro menor que 5,0 μm). É importante lembrar que partículas abaixo de 2,0 μm penetram até os alvéolos pulmonares¹⁰, mas que as de maior tamanho são depositadas na mucosa nasal, traquéia e brônquios e expulsas pela ação dos cílios nasais. Como o ácido crômico (cromo hexavalente) é um forte oxidante, provoca irritações, ulcerações e até perfuração do septo nasal, isso atendo-se as vias aéreas superiores.

Os compostos de cromo hexavalente são mais solúveis que os trivalentes e são provavelmente os mais absorvidos^{10,12,16}. O cromo hexavalente passa facilmente através das membranas celulares, é rapidamente reduzido a cromo trivalente dentro das mitocôndrias e dos núcleos das células¹¹, mas o mesmo não acontece com o cromo trivalente. O Cr-III forma ligação com a transferência, uma proteína existente no plasma¹⁷.

Relatos descritos no IPCS¹⁰ e por Langård¹² mostram em estudos com animais que os cromatos com intermediária e alta solubilidade são absorvidos pelos pulmões e ficam nos eritrócitos e em outras células.

Estudos realizados por Baetjer et al¹⁸. em animais, mostram as diferenças de eliminação dos cromatos solúveis e do cloreto de cromo III nos pulmões. O cromo hexavalente foi mais rapidamente transportado dos pulmões para outros tecidos que o cromo III., mas partículas insolúveis são fagocitadas e são liberadas vagarosamente.

Donaldson & Barreras¹⁹ administraram a voluntários, separadamente, doses de cromato de sódio e cloreto de cromo III marcadas isotopicamente com ⁵¹Cr e verificaram que a absorção pelo trato gastrointestinal foi 4 vezes maior do Cr-VI em relação ao Cr-III.

Aitio et al.²⁰ investigando a entrada e a excreção urinária de cromo III em trabalhadores de curtume constataram que a concentração de Cr-III no ambiente era baixa, mas que o cromo estava presente em grandes gotas que não eram coletadas pela técnica de medida de ar utilizada. Essas gotas eram eliminadas pelo trato respiratório superior e absorvidas pelo trato gastrointestinal. Cálculos realizados mostraram que isto explicaria os níveis de excreção urinária.

4.1.2.3 Distribuição e retenção

A valência que o cromo tem nos diferentes compostos absorvidos ocupacionalmente tem papel fundamental na distribuição pelo sangue e na retenção pelos diferentes órgãos¹¹.

O IPCS¹⁰ cita vários estudos realizados em ratos, sendo que Hopkins, em 1965, verificou que o elemento se acumulou nos ossos, baço, testículos e em menor quantidade nos pulmões, cérebro, coração e pâncreas. Já Langård¹² mostra que na administração intra-venosa em ratos, de cloreto de cromo marcado isotopicamente com ⁵¹Cr, que uma grande quantidade de cromo se acumula nos pulmões, fígado e rins, e somente 1/3 da dose administrada permanece na corrente sangüínea depois de uma hora. O “clearance sanguíneo” do cromo hexavalente dos cromatos é muito lento, porque ocorrem ligações irreversíveis dentro das células vermelhas¹⁰.

Teraoka²¹ mostrou que, em trabalhadores expostos ao cromo, os pulmões são importantes depósitos deste elemento, mas que se encontrou alta concentração no baço, fígado, rins e coração.

Morrow²² citado por Franchini¹¹, em testes realizados pela inalação de óxido de cromo III em suspensão mostra que a retenção pulmonar é grande e que a meia vida não foi menor que 200 dias.

4.1.2.4 Excreção

A eliminação do cromo ocorre principalmente pela via urinária.

Tossavainen et al.²³ utilizando modelo cinético estimam que o “clearance urinário” é de 15 a 41 horas para soldadores (meia-vida biológica).

Sargent et al.²⁴ citado por Kiilunen¹⁷, usou um modelo de 4 compartimentos para ajustar dados experimentais de cromo no sangue de pessoas não expostas, e as meia-vida foram 13 minutos, 6,3 horas, 1,9 dias e 8,3 dias.

Tanto pela facilidade de coleta como pelos métodos analíticos desenvolvidos por diferentes pesquisadores no mundo inteiro, analisamos o cromo na urina na forma como é excretado - Cr-III, lembrando que o mesmo é micronutriente, já havendo, portanto, uma pequena quantidade

de cromo residual excretado pela urina (até 5µg/g creatinina - valor de referência brasileiro). É bom ressaltar, que uma pequena quantidade do cromo hexavalente também é excretado, mas em pouco tempo é reduzido a trivalente.

4.1.3 Danos à saúde

Existe uma enorme quantidade de artigos publicados que mostram de forma incontestável os danos a saúde causados pelo cromo, principalmente o cromo hexavalente, tanto dos cromatos insolúveis como dos solúveis, bem como do ácido crômico, e também dos compostos de cromo III. Procuraremos dar uma mostra dessas publicações, dividindo-as a partir dos danos na sua maioria irreversíveis, já que a doença ocupacional vai atingir em especial a classe trabalhadora que, possui nível sócio-econômico mais baixo tendo portanto tem dificuldade de fazer exame de saúde preventivo. Infelizmente é precário o serviço público de saúde, apesar do esforço heróico dos Centros de Referência de Saúde do Trabalhador e o serviço médico das empresas deixa muito a desejar. Além disso, como veremos mais adiante na parte referente aos limites de tolerância, são atribuídos valores a eles que em hipótese alguma protegem a saúde do trabalhador, principalmente quando se trata de compostos comprovadamente cancerígenos^{25,26,27,28,29,30,31,32,33,34}, como o cromo hexavalente, já que na grande maioria da vezes não há nos processos produtivos, principalmente no Brasil, tampouco equipamentos de proteção coletiva (E.P.C.) eficazes, apesar da tecnologia avançada para isso existir como pudemos constatar em visitas em fábricas na Espanha e Alemanha.

4.1.3.1 Carcinogenicidade

Bidstrup e Case²⁵ relataram carcinomas no pulmão de trabalhadores em três indústrias de produção de dicromatos situadas em diferentes locais da Grã Bretanha. O número de trabalhadores em 1949 era 723, com 59 mortes, das quais 12 foram em consequência de câncer pulmonar, cuja expectativa para esse carcinoma era de 3,3.

Enterline²⁶ fez uma revisão da investigação epidemiológica prospectiva do trabalho dos pesquisadores Machle e Gregorous, realizada em sete fábricas de produção de cromatos a partir do minério cromita, no período de 1930-47. O risco relativo de morte por câncer pulmonar era 20 vezes maior para estes trabalhadores em comparação com a população controle (trabalhadores em refinaria de petróleo). Ocorreram 290 mortes por câncer do trato respiratório nos trabalhadores de indústria de cromato para 14 ocorridas no grupo controle, 253 mortes por câncer do pulmão contra 9 do grupo controle e 118 mortes por câncer do aparelho digestivo contra 59 do grupo controle, havendo ainda outros tipos de

câncer, mas sempre em proporção maior nos trabalhadores das indústrias de cromatos.

Langård et al.²⁷ estudando trabalhadores expostos a ferrocromo na Noruega, de 1928 a 1977, verificaram a incidência de câncer em 976 trabalhadores incluídos os aposentados. Encontraram 7 casos de câncer no trato respiratório no grupo exposto ao ferrocromio, quando o esperado (E) era 3,10 (O/E = 2,26). Foram observados (O) 2 casos para um esperado de 6,35 (O/E = 0,31), quando usaram o grupo de referência interna (todos os trabalhadores menos os expostos a ferrocromio).

Satoh et al.²⁸ em estudo realizado com 896 trabalhadores de uma fábrica de compostos de cromo em Tóquio, no período de 1918 a 1975, encontraram 31 casos de morte por câncer do trato respiratório para um esperado de 3,358 (O/E = 9,52), mas considerando os casos de morte por câncer do trato respiratório por faixa de tempo de trabalho encontraram: entre 1 e 10 anos - cinco casos de morte observados para 1,181 esperado; entre 11 e 20 anos - nove casos observados por 1,204; 21 ou mais anos: dezessete casos observados para 0,973 esperado, indicando esses dados excesso de risco.

Langård e Vigander²⁹ verificaram a ocorrência de câncer pulmonar em 133 trabalhadores de uma fábrica de produção de pigmentos - cromato de zinco, na Noruega. O período estudado foi de 1948 a 1972. Foram encontrados 13 casos de câncer, sendo 7 casos de câncer pulmonar. Quatro novos casos de câncer apareceram desde o início do estudo. Fazendo um subcoorte, de 24 trabalhadores com mais de 3 anos de exposição, eles constataram 6 casos de câncer pulmonar para um esperado de 0,135 (referência nacional) ou para 0,08 usando referência local.

Franchini et al.³⁰ estudaram a mortalidade em 178 cromadores italianos no período de 1951-1981. Cento e dezesseis deles trabalhavam em empresa cromo duro e 62 em empresas de cromo decorativo. Constataram mortes por câncer nos cromadores de cromo duro para um período menor que 10 anos - 3 óbitos por câncer pulmonar para 0,6 esperado para a população local; dois casos de câncer gastrointestinal para 1,0 esperado; um caso de câncer de estômago para 0,06 esperado. Em relação aos cromadores do cromo decorativo, constataram um caso de câncer gastrointestinal para 0,26 esperado e um estômago para 0,02 esperado. Para um período de manifestação maior que 10 anos, constataram os seguintes óbitos por câncer: três casos de câncer pulmonar para 0,6 esperado e dois casos de câncer gastrointestinal para 1,0 esperado.

Melkid et al.³¹, estudaram a incidência de câncer entre 4.778 trabalhadores de um estaleiro norueguês, incluindo 783 soldados num estudo de coorte histórico. O período estudado foi de janeiro de 1946 a março de 1977, com operários trabalhando há pelo menos 3 meses. Foram obser-

vados 53 óbitos por câncer pulmonar para 31,3 esperado ($O/E = 1,69$) e 22 câncer nos olhos(provocam cegueira) para 15,2 esperado ($O/E = 1,45$).

Takahashi et al.³² por meio de um estudo de coorte prospectivo em 415 pequenas cromadores do Japão examinaram a mortalidade entre 1.193 trabalhadores, masculinos (626 cromadores e 567 não cromadores) entre 1970 a 1976. Os óbitos por câncer pulmonar foram significativamente maiores que o esperado (16 observados para 8,9 esperado $O/E = 1,79$).

Korallus et al.³³ realizaram um estudo epidemiológico para averiguar a mortalidade por câncer brônquico em trabalhadores alemães de duas fábricas de produção de cromatos. Foram estudados num período de 1958 a 1988 para uma fábrica e de 1964 a 1988 para a outra fábrica um total de 1.417 trabalhador com no mínimo de 1 ano de exposição. O início de cada período correspondia a modificações efetuadas no processo produtivo. De 739 trabalhadores que já trabalhavam nas empresas antes do processo ser modificado, 432 morreram durante o período de observação, 66 por câncer brônquico e razão O/E foi igual a 2,27. Para um grupo coorte de 678 trabalhadores expostos após modificação do processo produtivo a razão O/E foi igual a 1,26, observou-se nove casos de câncer brônquico e a diminuição do índice O/E indicou, segundo os autores, o provável sucesso da modificação do processo produtivo.

A IARC³⁴ relata que de 1930 a 1956, houve maior incidência de câncer pulmonar em trabalhadores de fábricas de produção de cromatos localizadas na Alemanha, Estados Unidos e Inglaterra. Além de alguns trabalhos já citados anteriormente, ela destaca que Mancuso e Hueper, em 1951, constataram que de 33 mortes de trabalhadores de fábricas de cromatos em Ohio -USA, 18,2% em virtude de câncer pulmonar para 1,2% de frequência esperada da população masculina da cidade onde se localiza a fábrica. Briton et al., em 1952, encontraram para esse mesmo tipo de indústria 26 mortes por câncer pulmonar contra a expectativa de 0,9. Observações clínicas realizadas na Alemanha, por Gross e Kolsch em 1943 e Letterer em 1944, mostraram a possível relação de câncer pulmonar em trabalhadores de indústria de pigmentos (cromatos).

4.1.3.2 Outros danos a saúde causados pelo cromo

Atualmente é difícil encontrarmos problemas dermatológicos causados pelo cromo, em razão da utilização dos equipamentos de proteção individual (E.P.I.), como luvas de cano longo, avental e botas de borracha.

No “criteria sobre ácido crômico da NIOSH”³⁵ há relato de avaliação sobre 12 trabalhadores em duas galvanoplastias. Quatro apresentavam coriza, um perfuração de septo nasal e oito trabalhadores que removiam objetos do tanque de cromação apresentavam poucos sintomas nasais,

ulcerações nas mãos e dedos. Mackenzie também relata perfuração de septo nasal ocorrida depois de poucos dias de trabalho em operários que manipulavam dicromatos, em 1884.

Gomes³⁶, estudou no Brasil a incidência de lesões cutâneas e de mucosas em 303 trabalhadores de galvanoplastia expostos ao ácido crômico, mostrando que 24%, e aproximadamente 39% dos trabalhadores tinham perfurações e ulcerações do septo nasal, respectivamente. Mais de 50% dos trabalhadores examinados tinham ulcerações nas mãos, braços e pés.

Mutti et al.³⁷, constataram disfunção renal em soldadores expostos a alta concentração de cromo, caracterizada pela presença das proteínas beta-glucuronidase e lisozima na excreção. Nos soldadores submetidos a concentração menor de cromo não ocorreu disfunção renal.

Langård³⁸ examinando 140 trabalhadores de fábrica de ferrosilício e ferrocromo, observou alterações das funções respiratórias, sendo que respiravam com dificuldade: 39% dos trabalhadores do setor de ferrosilício, 18% do setor de ferrocromo, 30% dos trabalhadores de manutenção desses dois setores contra zero por cento do grupo controle. Constatou, ainda, problemas de tosse, respiração ofegante e bronquite, numa incidência muito maior no grupo exposto do que no grupo controle.

Lindberg³⁹ examinando 104 trabalhadores suecos de galvanicas, no que se refere a função pulmonar e vias aéreas superiores encontrou irritação da mucosa nasal em trabalhadores expostos a concentrações menores que $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ácido crômico. Dos trabalhadores expostos a concentrações entre $2,0$ - $20,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 8 apresentavam ulcerações e 2 deles ainda tinham perfuração do septo nasal. Segundo Lindberg “se a meta é evitar sintomas e atrofias do septo nasal e, conseqüentemente, preservar a saúde do trabalhador, a média poderada pelo tempo não poderia exceder a $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ácido crômico”. É importante ressaltar que o limite de tolerância para o ácido crômico é de $20,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na Suécia.

Verschoor et al.⁴⁰, em estudo realizado com 29 cromadores, 45 soldadores. 18 caldeiros e 71 trabalhadores de um grupo controle, não encontraram nenhuma evidência de alteração na função renal (alteração nos glomérulos) dos cromadores e soldadores, que pudesse ser causada pela exposição ao cromo.

Bolla et al.⁴¹, estudaram 26 trabalhadores de uma galvanica, sendo 9 cromadores e 17 polidores, 7 apresentavam rinite atrófica e 2 perfuração, do septo nasal, dos 17 polidores, 5 apresentavam perfuração do septo nasal, 3 rinite atrófica, 5 rinite subatrófica e 4 rinite hipertrófica. É importante ressaltar que a rinite atrófica e a perfuração do septo nasal, são danos irreversíveis.

Silva¹ avaliou 17 cromadores de 9 cromações, sendo 4 de cromo duro e 5 de cromo decorativo. Os 10 cromadores de cromo duro estavam submetidos a concentrações de ácido crômico na faixa de 4,1 a 72,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (avaliação individual), sendo que: 60% apresentavam o septo nasal perfurado; 20%, ulceração profunda do septo nasal e freqüente sangramento (etapa anterior à perfuração do septo nasal) e 2%, discreta ulceração do septo nasal e irritação na garganta. Os 9 cromadores de cromo decorativo estavam submetidos a concentrações de ácido crômico na faixa de 0,3 a 64,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (avaliação individual), sendo que 2 apresentavam ulceração profunda do septo nasal e freqüente sangramento; 4 discreta ulceração, coceiras no nariz e corrimento nasal e um não foi examinado.

Silva e Vieira Sobrinho⁴² avaliaram 4 cromações no Brasil, uma de cromo duro e três de cromo decorativo, sendo avaliados 9 trabalhadores. Dos 4 cromadores de cromo duro, 3 tiveram o septo nasal perfurado e outro apresentava abundante sangramento nasal. A concentração de cromo no ar na avaliação individual foi de 49,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média ponderada semanal) e nas avaliações fixas as concentrações situaram-se na faixa de 30,0 a 175,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nas empresas de cromo decorativo, 2 cromadores estavam submetidos à concentração de cromo inferior a 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média ponderada semanal), sendo que um sentia queimação na garganta e o outro não foi avaliado; um outro cromador estava submetido a concentração de 9,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e apresentava ulceração no septo nasal; os outros 2 cromadores apresentavam ulcerações no septo nasal e abundante sangramento, as avaliações individuais foram de 2,1 e 64,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente no cromador que colocava a peça para ser cromada e no que retirava a peça apenas a cromação. Nas avaliações fixas, as concentrações médias durante a semana de trabalho foram de 128,0 e 79,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com as bombas colocadas em dois tanques, numa altura de 1,70 m do piso. É importante ressaltar que os dois cromadores eram jovens (18 e 19 anos) tinham respectivamente 20 e 40 dias de trabalho na empresa, e ambos estavam no primeiro emprego. Convém ressaltar também, que o limite de tolerância estabelecido pela legislação brasileira é de 40,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Vyskocil et al.⁴⁴ estudaram a função renal de 52 soldadores de aço inoxidável expostos a cromo e níquel, e os testes realizados não indicaram nenhuma disfunção ou danos tubulares, uma vez que não ocorreu excreção de enzimas e de proteínas de baixo peso molecular. Os autores relatam que Franchini e Mutti³⁸ encontraram alguma evidência de disfunção ou danos tubulares em soldadores, cromadores ou trabalhadores de cromatos.

Lin et al.⁴⁵ examinaram 79 trabalhadores de 7 cromações chinesas para verificar a incidência de perfuração do septo nasal, comparando com um grupo controle de 40 trabalhadores de eletrodeposição de alumínio, 16 cromadores tinham perfuração do septo nasal, 42 apresenta-

vam ulceração do septo nasal e 10 cromadores, úlceras de pele. Nenhum trabalhador do grupo controle apresentou perfuração do septo nasal ou problemas dermatológicos.

Silva et al.⁴⁶ avaliaram 22 cromadores brasileiros expostos a cromo hexavalente, sendo que 17 cromadores tinham lesões avançadas no septo nasal: 41%, isquemia (quando a mucosa nasal se apresenta esbranquiçada em virtude de danos na irrigação sangüínea causada pelos contaminantes químicos), 27%, ulcerações e 9% perfurações.

Lima et al.⁴⁷ realizaram no Estado de São Paulo, em estudo prospectivo em 459 trabalhadores de 22 galvanicas, e em biópsias realizadas em anodizadores, niqueladores e cromadores, os exames histopatológicos de 5 cromadores mostraram erosão, ulceração, infiltração de células inflamadas e mudanças displásticas. Dois cromadores com perfuração do septo nasal desenvolveram essas lesões, entre 6 e 18 meses após ingressarem na cromação.

4.2 Níquel e seus compostos

4.2.1 Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do níquel

O níquel é um metal branco prateado, duro, maleável e dúctil, ferromagnético, de número atômico igual a 28, com massa atômica igual a 58,69, com pontos de fusão igual a 1.453°C e de ebulição igual a 2.732°C⁴⁸.

É encontrado na natureza na forma do minério pentlandita $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$, correspondendo a 0,008% da crosta terrestre. Nos sistemas biológicos, o níquel solúvel pode formar complexos com vários ligantes e se ligar a materiais orgânicos⁴⁸.

O níquel ocorre principalmente com número de oxidação + 2.

O obtenção do metal níquel passa pelas etapas de flotação, separação magnética, calcinação e refinação. Por meio do processo eletrolítico obtém-se níquel de elevada pureza onde também é formado o níquel carbonila, que aquecido se decompõe em níquel finamente dividido e monóxido de carbono⁴⁸.

Cerca de 40% do metal níquel produzido é utilizado na produção de aço, mas ele também é usado na fabricação de outras ligas. No processo de eletrodeposição ou galvânico são consumidos 20% do níquel produzido, principalmente na forma de sulfato de níquel. Também é usado o cloreto de níquel. Nas baterias de níquel-cádmio ele aparece na forma de hidróxido de níquel^{48,49}.

Na Tabela² encontram-se os principais produtos do níquel e sua utilização^{48,49,50,51}.

Tabela 2 Níquel e seus derivados - Uso e características^{48,49,50,51}

Nome do composto e fórmula	Valência do níquel	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Uso industrial Processos produtivos
metal níquel - Ni	zero	insolúvel	sólida	<ul style="list-style-type: none"> • ânodo nas niquilações • como catalisador
aço e outras ligas	zero	insolúvel	sólida	<ul style="list-style-type: none"> • ind. automobilística mecânica/metalúrgica
eletrodo de Ni/Cr e outros materiais	zero	insolúvel	fumos metálicos	<ul style="list-style-type: none"> • soldagem
óxido de níquel - NiO	+2	insolúvel	sólida, poeira, fumos	<ul style="list-style-type: none"> • refinação do níquel
sulfato de níquel - NiSO ₄	+2	insolúvel	solução e névoas	<ul style="list-style-type: none"> • eletrodeposição processo galvânico
cloreto de níquel - NiCl ₂	+2	insolúvel	solução e névoas	<ul style="list-style-type: none"> • eletrodeposição processo galvânico
níquel carbonila - Ni(CO) ₄	+2	insolúvel	líquido volátil	<ul style="list-style-type: none"> • formado no processo de refinação
hidróxido de níquel - Ni(OH) ₂	+2	insolúvel	sólido	<ul style="list-style-type: none"> • bateria de níquel-cádmio

São importantes a forma na qual o composto se encontra no meio ambiente e sua solubilidade no processo de absorção pelo organismo e nos danos à saúde.

4.2.2 Cinética e biotransformação

4.2.2.1 Micronutriente

A albumina é o principal transporte protético para o níquel, sendo que ainda não está bem esclarecidos se o níquel é essencial aos homens ou a outros mamíferos¹⁷, mas Anke et al.⁵³ mostram que o níquel é essencial ao crescimento de animais, e que em estudos realizados com crianças recém-nascidas (grupo controle e o grupo com deficiência de níquel), não se notaram diferenças significativas entre os dois grupos enquanto eram alimentados somente de leite materno, mas depois de aproximadamente 2 meses observaram-se diferenças significativas entre o grupo controle e o grupo deficiente de níquel, quando se utilizaram dietas diferentes.

4.2.2.2 Absorção

A principal via de penetração dos compostos de níquel no organismo na exposição ocupacional é a respiratória, mas em alguns processos ele pode ser ingerido principalmente em função dos hábitos de higiene. A absorção dependerá da solubilidade do composto inalado, do diâmetro aerodinâmico das partículas (a porção respirável é de partículas menores que 5 µm) e da concentração do mesmo no ambiente.

4.2.2.3 Distribuição e retenção

Na monografia da IARC³⁴, há relatos de várias pesquisas sobre a absorção e distribuição do níquel no organismo: Boysen relata que compostos poucos solúveis de níquel são retidos nos pulmões por longos períodos de tempo, encontrando-se elevada concentração no plasma e na urina de trabalhadores aposentados de refinaria de níquel, principalmente nos que trabalharam nos setores de calcinação e fundição. Torjussen & Andersen, em 1979, realizaram biópsias da mucosa nasal de trabalhadores noruegueses de refinaria de níquel, em atividade e em aposentados, em particular dos setores de calcinação e fundição, encontrando alta concentração de níquel. Nos trabalhadores aposentados, o nível de níquel persistiu no mínimo 10 anos, com uma meia-vida de 3,5 anos. Em 1975, registrou-se a mais alta concentração de níquel nos pulmões em trabalhadores expostos a níquel carbonila, com níveis menores deste elemento nos rins, fígado e cérebro (National Research Council). O níquel carbonila é encontrado também no cigarro.

Schroeder⁵³, estima que 75% do níquel inalado é retido no corpo e 25% é expirado, mas que isso dependerá da distribuição do diâmetro aerodinâmico das partículas. Aproximadamente 50% do níquel inalado poderá se depositar na mucosa dos brônquios e 25% no parênquima pulmonar.

A absorção cutânea é desprezível, mas o níquel provoca dermatoses de contato^{17,51,52}.

O níquel acumula-se principalmente nos pulmões, rins e fígado⁴⁸.

4.2.2.4 Excreção

A principal via de excreção do níquel é a urinária. Em estudos realizados com niqueladores, Morrow (1968) apud Franchini²² estimaram a meia-vida biológica de 17 a 39 horas na urina e de 20 a 34 horas no plasma.

4.2.3 Danos à saúde

De todos os compostos de níquel, o que provoca intoxicação aguda mais grave é o níquel carbonila, mas fumos do níquel e compostos solú-

veis de níquel provocam desde dermatoses, rinites, ulcerações e perfurações do septo nasal, câncer nasal e pulmonar^{34,48,49,52,50,51}.

4.2.3.1 Carcinogenicidade

Sunderman⁵⁶ fez uma revisão da carcinogenicidade do níquel de 1975-1980. Relatou a reinvestigação feita por Doll na *causa mortis* de empregados de uma refinaria de níquel no País de Gales, em estudo epidemiológico de coorte de 967 trabalhadores que começaram a trabalhar antes de 1945, mostrou que a morte por câncer nasal chegou a ter uma incidência 600 vezes maior em relação ao índice nacional (entre 1910-1914), e que as mortes por câncer de pulmão chegaram a ter uma incidência 10 vezes maior em relação ao índice nacional (1910-1914 e 1915-1919) e de 1,5 vezes maior no período de 1930-1944, sendo que a diminuição ocorreu entre o O/E na década de 1940 em virtude de medidas de higiene e segurança. Neste mesmo trabalho, havia relatos de estudos similares realizados por Pedersen em trabalhadores de uma refinaria de níquel na Noruega. Nesse estudo coorte de 2.249 trabalhadores, foram observados 20 casos de câncer nasal (O/E= 24,7); 69 casos de câncer pulmonar (O/E= 3,7) e 6 casos de câncer de laringe (O/E=2,8). A incidência desses cânceres foi maior nos trabalhadores dos setores de calcinação, fundição e eletrólise. Relatou também que Nelen et al., em estudo prospectivo da citologia do catarro, realizado em 268 trabalhadores empregados antes de 1963 no setor de sinterização de uma refinaria de níquel no Canadá, encontraram 11 casos de câncer pulmonar e um de laringe, sendo que a técnica utilizada é importante para determinar câncer do trato respiratório de trabalhadores de refinarias de níquel.

A IARC³⁴ relata vários estudos epidemiológicos para avaliar a incidência de câncer entre trabalhadores de refinarias de níquel em diferentes países, onde os trabalhadores estão expostos, dependendo dos setores, a óxidos, a sulfetos e a sais solúveis de níquel. No estudo entre aproximadamente 55.000 trabalhadores (incluindo os aposentados) que trabalharam entre início de 1950 até final de 1976 em diferentes setores (mineração, calcinação, sinterização, fundição) de diferentes fábricas da INCO (The International Nickel Company) em Ontário -Canadá ocorreu a seguinte incidência de morte por câncer entre trabalhadores do setor de sinterização:

- fábrica de Coniston - 8 por câncer pulmonar (SMR = 292 [95% I.C., 126-576]) entre os que sempre trabalharam no setor contra 6 por câncer pulmonar (SMR = 492[95% I.C., 181-1.073]) para aqueles que trabalhavam cinco anos ou mais, sendo que as concentrações médias estimadas (mg/m³) de exposição aos contaminantes foram de 0,1 a 0,5 para o óxido de níquel; 1 a 5 para o sulfeto de níquel, negligenciável para o níquel solúvel e níquel metálico.

- fábrica de Copper Cliff - 63 de câncer pulmonar (SMR= 307 [95% I.C., 238-396]) e 6 por câncer nasal (SMR= 3617 [95% I.C., 1.327-7.885]) entre os que sempre trabalharam no setor de sinterização contra 33 por câncer pulmonar (SMR = 789 [95% I.C., 543-1.109]) e 4 por câncer nasal (SMR = 13.146 [95% I.C., 3.576-33.654]) para aqueles que trabalhavam 5 anos ou mais no mesmo setor, sendo que as concentrações médias estimadas (mg/m³) de exposição aos contaminantes foram de 15 a 35 para o óxido de níquel: 15 a 35 para o sulfeto de níquel, menor que 4 para o níquel solúvel e negligenciável para o níquel metálico.

Nos setores de lixiviação, calcinação e sinterização ocorreu a seguinte incidência de morte por câncer:

- fábrica de Port Colborne - 72 por câncer pulmonar (SMR= 239 [95% I.C., 187-302]) e 19 por câncer nasal (SMR= 7.776 [95% I.C., 4.681-12.144]) entre os que sempre trabalharam no setor contra 38 por câncer pulmonar (SMR = 366 [95% I.C., 259-502]) e 15 por câncer nasal (SMR = 18.750 [95% I.C., 10.500-30.537]) para aqueles que trabalhavam 5 anos ou mais nos setores, sendo que as concentrações médias estimadas (mg/m³) de exposição aos contaminantes entre os anos de 1946 a 1950 foram de 5 a 25 para o óxido de níquel; 3 a 15 para o sulfeto de níquel, menor que 3 para o níquel solúvel e negligenciável para o níquel metálico.

No setor de eletrólise ocorreu a seguinte incidência de morte por câncer:

- fábrica de Port Colborne - 19 por câncer pulmonar (SMR= 88 [95% I.C., 53-137]) entre os que sempre trabalharam no setor contra 10 por câncer pulmonar (SMR = 89) para aqueles que trabalhavam 5 anos ou mais no setor, sendo que as concentrações médias estimadas (mg/m³) de exposição aos contaminantes foram menor que 0,2 para o óxido de níquel; menor que 0,5 para o sulfeto de níquel, menor que 0,3 para o níquel solúvel e menor que 0,5 para o níquel metálico. Em estudos epidemiológicos realizados em refinarias de níquel na Inglaterra e Noruega encontrou-se também alta mortalidade por câncer pulmonar (93) e nasal (26) entre os trabalhadores com 15 ou mais anos de exposição aos mesmos contaminantes citados no estudo anterior.

Após todos esses estudos epidemiológicos, além dos realizados com animais, a IARC chega a conclusão que há suficiente evidência de carcinogenicidade causada pelo sulfato de níquel e a combinação de sulfetos e óxidos de níquel encontrados nas refinarias de níquel, mas não há suficiente evidência de carcinogenicidade para os seres humanos em relação ao níquel metálico e ligas de níquel, concluem que os compostos de níquel são cancerígenos para os seres humanos e que o níquel metálico é possivelmente cancerígeno para os seres humanos, respectivamente grupo 1 e grupo 2 da classificação IARC.

Para completar, Burges (1980) apud Brown⁵⁷ citado no IPCS⁴⁸ realizou estudo epidemiológico com 508 niqueladores da Inglaterra, dividindo o coorte em grupos: niqueladores com menos de um ano de exposição, com mais de um ano de exposição e outros trabalhadores. No grupo dos niqueladores com mais de um ano de exposição ocorreram 4 vezes mais morte por câncer estomacal em relação ao grupo controle. O resultado sugere alta incidência de câncer gástrico entre os niqueladores.

4.2.3.2 Outros danos à saúde causados pelo níquel

Sunderman et al.⁵⁸ relatam caso de 20 trabalhadores de uma galvanica que ingeriram água contaminada com sulfato e cloreto de níquel e apresentaram náuseas, dores e desconforto abdominal, tontura, cansaço, dor de cabeça, diarreia, vômito, tosse e falta de ar.

Há relatos de dermatoses de contato^{17,34,54,55} em mulheres e homens. Uso de bijuterias, cintos etc., que recebem uma camada muito fina de níquel, a qual é atacada pela acidez do suor e do ambiente, transformando-se em níquel II, que provoca as dermatoses. São citados também diversos casos de asma, bronquite e pneumoconiose associadas as poeiras de níquel³⁴.

No IPCS⁴⁸, há relato de 179 casos de envenenamento por níquel carbonila ocorridos na China, onde 25 trabalhadores tiveram leucocitose e, em 27 casos a concentração de níquel urinário situou-se na faixa de 0,003 a 0,66 mg/litro, e a concentração no ar medida não excedeu 50 mg/m³. O níquel carbonila é o composto com maior toxicidade aguda dentre os compostos de níquel, a intoxicação provoca inicialmente náuseas, dor de cabeça, vertigem, irritação das vias aéreas superiores, seguida de pneumonia com dispnéia e cianose. Há relato também de desenvolvimento de pneumoconiose e distúrbios respiratórios em 13 trabalhadores russos expostos a poeira de níquel por períodos de 13 a 21 anos aproximadamente. Problemas respiratórios (asma, fibroses) são também relatados em soldadores expostos a fumos de níquel e cromo e em niqueladores expostos a névoas de sulfato de níquel.

4.3 Zinco e seus compostos

4.3.1 Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do zinco

O zinco é um metal não muito dútil ou maleável à temperatura ambiente, com número atômico igual a 27, massa atômica igual a 65,4 e pontos de fusão e ebulição iguais, respectivamente, a 420°C e 907°C⁵⁹.

É um elemento pouco abundante na natureza, representado 0,012% da crosta terrestre e encontrando-se principalmente nos minérios: esferrelita (ZnS), de onde são extraídos aproximadamente 90% do zinco metálico, minério calamina (ZnSiO₃), carbonato de zinco e óxido de zinco⁵⁹.

A produção anual de zinco foi de 5.500.000 ton em 1972, tendo aumentado 5% ao ano desde 1900⁵⁹.

O zinco é um metal utilizado contra a corrosão, formando uma camada de óxido de zinco sobre a superfície do metal que impede a continuação da corrosão. O zinco e o magnésio são chamados metais de sacrifício ou ânodos de sacrifício, em razão de seu alto potencial de oxidação, sendo utilizados para proteger, contra a corrosão, tubulações de ferro, cascos de navio etc.³

Frutos do mar têm alta concentração de zinco, e a concentração de zinco tanto na água do mar com na água potável é de aproximadamente 10 µg/l⁵⁹. O zinco aparece nos compostos com valência +2.

Na Tabela 3, encontram-se os principais produtos do zinco, suas utilizações e características^{59,60,61}.

Tabela 3 Zinco e seus derivados - Uso e cacterísticas^{59,60,61}

Nome do composto e fórmula	Valência do zinco	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Uso industrial Processos produtivos
metal zinco - Zn	zero e II	insolúvel	sólida, fundida e fumos metálicos (ZnO)	<ul style="list-style-type: none"> • ânodo nas zincagens • ligas como latão • galvanização ou • zincagem térmica
óxido de zinco ZnO	+2	insolúvel	sólida, poeiras, fumos	<ul style="list-style-type: none"> • pigmentos • cerâmica • cosméticos • fabricação da borracha
sulfato de zinco ZnSO ₄	+2	solúvel	solução, névoas e pó	<ul style="list-style-type: none"> • processo galvânico • fertilizantes • tinta • tingimento de tecidos
cloreto de zinco ZnCl ₂	+2	solúvel	solução, névoas e pó	<ul style="list-style-type: none"> • processo galvânico • preservação da madeira • celas de bateria seca • refinação de óleo
cromato de zinco ZnCrO ₄	+2	insolúvel	pó	<ul style="list-style-type: none"> • pigmentos • tintas, vernizes e lacas

4.3.2 Cinética e biotransformação

4.3.2.1 Micronutriente

O zinco é um elemento essencial ao homem, pois participa de quarenta metalo-enzimas, sendo importante no metabolismo das proteínas e ácidos nucleicos, e essencial na síntese do DNA e RNA.

O zinco é essencial para o crescimento, e sua deficiência tem sérios efeitos em todos os estágios da evolução do crescimento nos jovens⁵⁹.

4.3.2.2 Absorção

O zinco pode ser absorvido pela via respiratória e gastroentérica. Pela pele, somente são absorvidos compostos solúveis de zinco, com o cloreto de zinco. Na exposição ocupacional, não há dados relativos a quantidade de zinco absorvido pelo aparelho respiratório.

Os alimentos com a carne e os frutos do mar são muito ricos em zinco, enquanto cereais, vegetais e frutas são pobres, portanto a via digestiva é a principal rota de absorção do zinco nos seres humanos⁶⁰.

4.3.2.3 Distribuição e retenção

A carga corporal de zinco em um organismo normal é de 2g, localizada principalmente em músculos e ossos.

A meia-vida biológica da carga corporal varia de 162 a 500 dias⁵⁹. Não há dados para avaliação em trabalhadores expostos.

Em estudos em voluntários, submetidos a baixas doses de cloreto de zinco marcado isotopicamente com ⁶⁵Zn, a absorção ficou na faixa de 58 a 77 %⁶⁰.

Nos eritrócitos, tem-se 85% de zinco, e somente cerca de 3% estão nos leucócitos e 12% no soro⁶⁰.

4.3.2.4 Excreção

A principal via de excreção é a intestinal, sendo a urinária a segunda principal via de eliminação do zinco do organismo, o zinco urinário encontra-se na forma inorgânica, ou seja, não ligado as proteínas⁶⁰.

4.3.3 Danos à saúde

O zinco pode causar a “febre de zinco” em trabalhadores expostos, a função de óxido de zinco em fundições de latão, pois o mesmo é aquecido a temperaturas próximas do seu ponto de ebulição, quando é adicionado ao cobre fundido^{60,62,63}.

Os vapores de cloreto de zinco e o sulfato de zinco (extração eletrolítica do zinco) provocam danos nas vias aéreas, superiores dos trabalhadores: lesões do septo nasal podendo chegar até a perfuração do septo, sendo que os vapores do cloreto de zinco podem provocar úlceras e distúrbios gástricos⁶⁰.

4.4 Cobre e seus compostos

4.4.1 Propriedades físicas e químicas e uso dos principais produtos derivados do cobre

O cobre é um metal avermelhado, muito dúctil e maleável, bom condutor de calor e eletricidade, com potencial de oxidação igual a -0,34 Volts ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2}$), com número atômico igual a 29, massa atômica igual a 63,5 e pontos de fusão e ebulição iguais, respectivamente, a 1.083°C e 2.595°C⁶⁴.

O cobre é o vigésimo sexto elemento mais abundante na natureza, sendo que 0,01% da camada superior da crosta terrestre é constituída de minérios de cobre, principalmente na forma de sulfetos de cobre I e II, óxidos, silicatos e sulfatos^{64,65}.

A produção mundial de cobre foi superior a 8.000.000 ton em 1977⁶⁶.

Mais de 75% do cobre é usado em materiais elétricos, e o restante na forma de ligas, principalmente com os metais zinco (latão), estanho (bronze) e níquel (moedas), além de ligas com alumínio, ouro, chumbo, cádmio e cromo.

O cobre aparece em compostos principalmente como cobre II.

A concentração nos alimentos estão em torno de 1 mg/Kg, sendo que carne, peixes e vegetais verdes são boas fontes deste elemento, mas o leite é um alimento pobre em cobre contendo menos de 0,1mg/Kg⁶⁵.

Um adulto com alimentação normal consome de 2 a 5 mg deste elemento diariamente.

Na tabela 4 encontram-se os principais produtos do cobre, sua utilização e características^{64,65,66}.

Tabela 4 Cobre e seus derivados - Uso e características^{64,65,66}

Nome do composto e fórmula	Valência do cobre	Solubilidade em água	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Uso industrial Processos produtivos
metal cobre Cu	zero e II	insolúvel	sólida, fundida e fumos metálicos (CuO)	<ul style="list-style-type: none">• materiais elétricos• ânodo nas cobreações• ligas com zinco (latão), estanho (bronze) e níquel
sulfato de cobre CuSO ₄	+2	solúvel	solução, névoas e pó	<ul style="list-style-type: none">• processo galvânico• fungicida
CuO	+2	insolúvel	pó	<ul style="list-style-type: none">• componente de tinta para casco de navio
cromato de cobre - CuCrO ₄	+2	insolúvel	pó	<ul style="list-style-type: none">• pigmentos• fungicidas para batatas

4.4.2 Cinética e biotransformação

4.4.2.1 Micronutriente

O cobre é um elemento essencial ao organismo humano e participa de diversas enzimas, como a tirosinase, que é necessária na formação da melanina. Ele é essencial na utilização do ferro para a formação da hemoglobina⁶⁵.

4.4.2.2 Absorção

A primeira via de penetração no organismo em trabalhadores expostos ocupacionalmente é a via respiratória, mas não há dados sobre a absorção depois de inalação^{64,65}.

4.4.2.3 Distribuição e retenção

O cobre absorvido primeiramente é transportado pelo soro albumínico até o fígado. Nesse órgão é ligado a ceruloplasmin, uma proteína de alto peso molecular, produzida no fígado. Além desse órgão, o cobre armazena-se no coração, cérebro, rins e músculos.

4.4.2.4 Excreção

A principal via de excreção do cobre é pela biliar, sendo que, pela excreção urinária, ele é muito pouco eliminado.

A meia-vida do cobre injetado foi calculada em 4 semanas em sujeitos normais⁶⁴.

4.4.3 Danos a saúde

Triebig & Schaller⁶⁴ citam vários artigos mostrando que a exposição:

- à poeira e a fumos de cobre pode causar irritação aguda nas vias aéreas superiores, havendo alguns casos de febre;
- à poeira de vários sais de cobre provoca alterações na mucosa nasal, disfunções nervosas, distúrbios gastrintestinais, dermatoses.

Lubin e col.⁶⁷ avaliaram a incidência de câncer respiratório entre um coorte de 5.403 fundidores de cobre, havendo um excesso de câncer de 65% (entre o observado e o esperado), mas a causa principal era a exposição a elevados níveis de arsênio com concentração máxima de 11,0 mg/m³, provavelmente potencializado pelo dióxido de enxofre formado no processo, já que estudos em ratos revelaram o aparecimento de carcinomas pulmonares.

4.5 Ácidos fortes

Abordaremos os ácidos minerais fortes mais usados em galvanicas: ácido clorídrico – o mais utilizado nas decapagens das peças metálicas, para desoxidá-las, podendo ser encontrado no ar do ambiente de trabalho na forma de névoa ou vapor de gás clorídrico; o ácido sulfúrico - também usado nas decapagens, sendo mais utilizado, entretanto, no processo de anodização, em concentrações na faixa de 17 a 30% em peso, aparecendo no ambiente de trabalho na forma de névoa, pois no processo de anodização há formação de gás hidrogênio no cátodo e também de gás oxigênio no ânodo, que arrastam para o ambiente de trabalho o ácido sulfúrico, na forma de névoa e o ácido nítrico, que é utilizado também nas decapagens, bem como nos chamados banhos químicos, nos processos de anodização, que é uma solução de ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico, aparecendo no ambiente de trabalho os gases nitrosos provenientes das reações ocorridas com as peças metálicas.

As informações referentes aos ácidos minerais, tanto no que diz respeito às propriedades, usos, cinética e danos a saúde, foram extraídas basicamente da monografia da IARC⁸ sobre esses produtos.

4.5.1 Propriedades físicas e químicas e uso dos principais ácidos inorgânicos minerais

Os ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico são importantíssimos em diferentes processos industriais, participando na produção de plásticos, borracha, fertilizantes, papel, solventes, desoxidação de metais, produtos químicos etc., conforme podemos constatar na Tabela 5.

Desses três, somente o ácido clorídrico tem ocorrência indireta na natureza, onde nas emissões vulcânicas estima-se a produção de aproximadamente oito milhões de tonelada por ano de cloreto de hidrogênio. Além disso, o cloreto de metila produzido pelas plantas marinhas e na terra, durante a combustão da vegetação, reage com radicais OH na atmosfera, formando cloreto de hidrogênio que, em água, produz ácido clorídrico. Vale lembrar que o suco gástrico tem como componente básico o ácido clorídrico, conferindo-lhe um pH estomacal de aproximadamente 2.

Tabela 5 Uso e características dos ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico⁸

Nome do composto e fórmula	pKa	P.E. (°C)	Forma como se encontra no ambiente de trabalho	Uso industrial Processos produtivos
ácido clorídrico HCl	<0	-84,9	névoa e gás	<ul style="list-style-type: none"> • decapagem de metais • produtos químicos • extração de urânio, titânio, tungstênio e outros metais • papel • cloreto de vinila • solventes clorado
ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	<0 (1°H) 1,92 (2°H)	315	névoa e vapor	<ul style="list-style-type: none"> • isopropanol • síntese de etanol • decapagem de metais • anodização • sabões e detergentes • bateria de chumbo • fertilizantes • plástico e borracha
ácido nítrico HNO ₃	<0	83	névoa, gás e vapor	<ul style="list-style-type: none"> • fertilizantes • explosivos • plástico

4.5.2 Absorção, distribuição, metabolismo e excreção

A via de penetração no organismo é a via respiratória, e as névoas, vapores e gases dos ácidos fortes têm ação no trato respiratório, e a penetração até os pulmões dependera do diâmetro aerodinâmico das partículas. Partículas com diâmetro entre 5 e 30 µm atingem mais a parte superior das vias respiratórias, provocando maiores danos na mucosa nasal, como ulcerações, e partículas com diâmetro aerodinâmico entre 1 e 5 µm alcançam a região dos brônquios. Evidentemente a ação das partículas está condicionada a outros fatores, como concentração, solubilidade dos gases e vapores na água e também outros contaminantes que podem interagir com as névoas ácidas e potencializar os danos. No

trato respiratório é produzida a amônia, que pode neutralizar parcialmente as partículas ácidas, sendo mais eficiente em relação as partículas menores.

É importante ressaltar que, nas atividades de trabalho, em razão do esforço no desempenho de suas funções, o trabalhador chega a inalar 6 vezes mais ar do que em repouso.

Normalmente as partículas como sulfato, nitrato e cloreto existem em grande quantidade nos alimentos e no nosso corpo, não havendo dados sobre a distribuição dessas partículas no organismo, quando inaladas em atividade ocupacional.

4.5.3 Danos a saúde

A névoas, vapores e gases de ácidos fortes atacam olhos, pele e, principalmente, as vias aéreas superiores (narinas, laringe) e, dependendo do tamanho das partículas, chegam até o pulmão. Conforme a concentração do ácido, tamanho das partículas e da solubilidade dos íons em água, podem provocar irritações nas vias aéreas superiores, lesões no septo nasal, câncer no trato respiratório, bronquite e erosão dentária.

4.5.3.1 Carcinogenicidade

Ahlborg et al.⁶⁸ relatam a incidência de câncer, na laringe, entre 110 trabalhadores suecos que estiveram expostos a ácidos sulfúrico e nítrico em uma decapagem. Foram detectados 3 casos de câncer na laringe, e esses trabalhadores estavam empregados há mais de 10 anos quando o câncer foi diagnosticado. A expectativa de câncer era 0,06 baseada no Registro de Câncer Sueco, portanto 50 vezes maior que o esperado.

Forastiere et al.⁶⁹ realizou estudos epidemiológicos (1987) em 361 trabalhadores italianos de uma fábrica de sabão sólido que estavam expostos a concentrações médias de ácido sulfúrico (0,64 a 1,12 mg/m³), níquel e seus compostos (até 0,07 mg/m³), óleos minerais (1,2 mg/m³) e outros produtos, ocorreram 5 casos de câncer de laringe (inclui uma morte) que, em relação tanto ao índice italiano como ao europeu, foram elevados: respectivamente 6,94 e 3,47.

Hilt et al.⁷⁰ constatou excesso de casos de câncer (1985), entre trabalhadores noruegueses de uma fábrica de ácido nítrico, tendo sido incluídos também os trabalhadores da manutenção. Os trabalhadores também estiveram expostos ao asbesto, principalmente os da manutenção. Entre os trabalhadores da produção, foram registrados três casos de câncer de pulmão e um de origem desconhecida, quando o esperado era 1,9 e 0,7, respectivamente.

Beaumont et al.⁷¹ citado pela IARC⁸ realizou um estudo de coorte compreendido pela NIOSH, em 1987, entre 1.165 trabalhadores empregados de 1940 a 1960, expostos aos ácidos sulfúrico e clorídrico em operações de decapagem de aço, o índice de mortalidade por câncer pulmonar foi significativamente mais elevado em relação ao índice -padrão americano: 19 mortes em trabalhadores só expostos ao ácido sulfúrico (SMR=1,39); 18 mortes entre os trabalhadores que provavelmente estavam expostos ao ácido sulfúrico diariamente (SMR=1,58); 7 mortes entre os trabalhadores expostos ao ácido sulfúrico e outros ácidos (SMR=1,92) e 9 mortes entre os trabalhadores que eram expostos a outros ácidos mais do que o sulfúrico (SMR=2,24). Em extensão desse estudo, realizado por Steenland et al. (1988), somente sobre a morte por câncer na laringe foram detectados 9 casos quando o esperado era de 3,44.

A IARC⁸ relata os seguintes casos de estudos de câncer em diferentes processos industriais que utilizam ácidos minerais inorgânicos:

- em estudos de coorte realizados em fábricas de bateria, tanto nos Estados Unidos como na Inglaterra, foram constatados excesso de mortes por câncer, principalmente estomacal (34 mortes, SMR= 1,68-USA), e ligeiro excesso de câncer pulmonar entre os trabalhadores ingleses;
- em estudo de caso-controle realizado na Polônia sobre câncer na laringe, foram encontrados 11 casos entre trabalhadores expostos a vapores de ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico, e o risco relativo foi de 4,27;
- há poucos dados sobre incidência de câncer devido somente ao ácido clorídrico. Normalmente, em processos industriais, ele aparece junto com outras substâncias com potencial cancerígeno, ou nos setores de decapagem há também ácidos sulfúricos e nítricos, nos estudos realizados. Mas nos estudos realizados somente com ácido clorídrico, a incidência de câncer em relação à esperada foi insignificante.

4.5.3.2 Outros danos à saúde

A IARC⁸ e Scheely e col.⁷² relatam que:

- ácido clorídrico - pode causar ulcerações na pele e nas membranas das mucosas, provocando dermatites com exposição repetida. A inalação pode resultar em queimadura, asfixia, tosse, laringite, bronquite, edema pulmonar e morte. Longo tempo de exposição pode causar erosão nos dentes.
- ácido sulfúrico - o ácido concentrado pode causar graves danos às membranas das mucosas, à pele, aos olhos e aos dentes. O ácido diluído é irritante para os olhos, nariz e pele. A inalação do ácido pode atacar os dentes, garganta e provocar edema pulmonar. A exposição crônica a este ácido pode causar enfisema e rinite.

- ácido nítrico - causa irritação nos olhos, nas mucosas das membranas e na pele, além de edema pulmonar, pneumoconiose, bronquite e erosão dental. O líquido é extremamente corrosivo, produzindo queimaduras e ulcerações na pele e nos olhos.

4.6 Outros compostos importantes utilizados no processo galvanico

Cabe ressaltar que o tri e o tetracloroetileno (percloroetileno) são solventes clorados muito utilizados nas etapas de desengraxe das peças e que o cianeto de sódio ou de potássio é largamente utilizado no desengraxe eletrolítico, bem como nos banhos de cobre alcalino, de zinco cianídrico e de latão, tendo sido encontrada empresa que consome 19 ton/ano de cianeto.

Abordaremos aspectos gerais de saúde e outros dados importantes, mas sem os detalhes dos outros compostos citados anteriormente, já que os solventes clorados e o cianeto não foram avaliados ocupacionalmente em nosso estudo.

Foram utilizadas informações de Monster & Zielhuis⁷³ para o tri e tetracloroetileno, e do *Canadian Centre for Occupational Health and Safety - Cyanide Poisoning and First Aid*⁷⁴, para o cianeto.

4.6.1 Tricloroetileno

O tricloroetileno (TRI) atua sobre o sistema nervoso central: tem efeito narcótico e irrita as mucosas dos olhos e das vias aéreas superiores. Exposição elevada a esse solvente provoca confusão mental, vertigem, tremor, náuseas, insônia e estado de embriaguez.

O cheiro do tricloroetileno é sentido em concentrações acima de 19 ppm (limite de odor).

Têm sido encontrados carcinomas em estudo com animais. Em trabalhadores expostos, não foi encontrada evidência de carcinogenicidade.

Na exposição ao solvente, a retenção alveolar vai diminuindo com o tempo de exposição, sendo aumentado o “clearance pulmonar” (eliminação pulmonar).

A absorção pela pele é bastante significativa. Se um trabalhador colocar a mão durante meia hora em um recipiente contendo o solvente, a excreção de metabólitos é de 1/3 quando comparada à aquela resultante de uma exposição ocupacional a 100 p.p.m. Após a biotransformação, é excretado na urina o tricloroetanol (TCE) e o ácido tricloroacético (TCA), sendo que a maior porção do TCE é excretada nas primeiras 24 horas

após o início da exposição, e a do TCA ocorre após 48 a 72 horas depois do início da exposição. Além desses dois indicadores biológicos utilizados na determinação de exposição ao TRI, faz-se uso também da determinação da concentração no ar exalado do tricloroetileno e do tricloroetanol.

4.6.2 Tetracloroetileno ou percloroetileno

Em vários estudos são relatados a ação narcótica desse solvente, a ação tóxica exercida sobre o fígado e os rins, a irritação das mucosas, tontura, náuseas, impotência, tremor, diminuição da sensibilidade nos dedos, além de desengordurar a pele. Segundo relato de um trabalhador que entrevistamos, a esposa reclama de seu cheiro mesmo depois dele ter tomado banho demorado, além de ele próprio sentir que fica impregnado com o solvente e de ter grande dificuldade para dormir.

Alguns estudos mostraram uma incidência maior de câncer nos rins, genitais, pele, além de cegueira. Segundo a IARC, há limitada evidência de que o tetracloroetileno provoca câncer em camundongo.

O tetracloroetileno é biotransformado em ácido tricloroacético que é excretado na urina, sendo este metabólito utilizado como indicador biológico. Determina-se também a concentração do tetracloroetileno no ar expirado.

4.6.3 Cianeto⁷⁴

O cianeto participa de vários compostos utilizados nos processos galvânicos, como o cianeto de sódio ou de potássio, cianeto de cobre e cianeto de prata. Ele é freqüentemente utilizado nos processos galvânicos, porque forma complexos metálicos muito estáveis que são bastante úteis em alguns processos de eletrodeposição, além de exercer importante papel desengraxante nas peças submetidas à eletrodeposição, já que o pH dos banhos cianídricos está entre 12 e 13.

Os compostos de cianeto são, de modo geral, rapidamente absorvidos pelo corpo, por meio da inalação, pele, olhos e ingestão.

A solução cianídrica contida nos banhos de desengraxe, de cobre alcalino, de zinco cianídrico e banhos de prata e de ouro formam, com grande facilidade, gás cianídrico em contato até com o gás carbônico existente no ar atmosférico. É importante ressaltar que, nas galvânicas, os tanques contendo cianeto estão relativamente perto dos banhos com soluções ácidas ou das águas de lavagem ou de seus resíduos, que normalmente contêm íons cianeto ou íons H^+ , formando, rapidamente, gás cianídrico, o qual dependendo da concentração, é letal. Não têm acontecido acidentes porque, em virtude do tratamento de efluentes exigido pela CETESB, há separação das águas ácidas daquelas contendo cianeto.

O cianeto, em pequenas concentrações, é oxidado a tiocianato pelo tiosulfato encontrado no organismo, ou ele pode combinar-se com uma vitamina chamada hidroxicolabalamina, formando a vitamina B12.

Dependendo da concentração existente no ambiente de trabalho, pode o cianeto provocar os seguintes sintomas:

- pequenas concentrações - dor de cabeça, fraqueza, confusão mental, vertigem, ansiedade, náusea e vômito. Esses são sintomas de pessoas expostas a pequenas concentrações de cianeto e que foram removidas do local imediatamente após a exposição. Esses sintomas normalmente desaparecem gradualmente, sem qualquer tratamento
- na maioria dos casos de envenenamento por cianeto, fica um cheiro de amêndoas amargas no ar respirado, mas 50% das pessoas não sentem esse cheiro;
- em concentrações um pouco mais elevadas, as pessoas tem alteração na pressão sangüínea e nos batimentos cardíacos, sentindo o coração pesado e o peito comprimido, além disso os vasos sangüíneos podem entrar em colapso;
- em envenenamentos sérios, a vítima perde a consciência e entra em coma.

A respiração pára. Esta é a forma mais comum de morte por envenenamento por cianeto.

O único antídoto para envenenamento por cianeto é o nitrito de amila. Ele deve ser colocado num gaze ou lenço e colocado no nariz da vítima por 15 a 30 segundos, a cada minuto. A cada cinco minutos, uma nova dosagem é colocada no nariz da vítima.

As cápsulas de nitrito de amila devem ser guardadas em temperaturas abaixo de 15°C, pois o conteúdo da cápsula pode decompor-se em altas temperaturas, a pressão interna pode aumentar e causar a explosão da ampola, quando de sua utilização.

5

Considerações sobre a Avaliação Ambiental e Biológica

5.1 Avaliação ambiental

Avaliação de um contaminante químico no ar de um ambiente de trabalho não é tarefa simples de ser realizada.

Dependendo do ambiente industrial que será avaliado, da precariedade das instalações, da falta de equipamentos de proteção coletiva no processo industrial e da existência de vazamentos nas tubulações, há necessidade de a empresa providenciar modificações, para que se eliminem os problemas existentes, antes de se proceder a uma avaliação quantitativa do ambiente de trabalho.

5.1.1 Estratégia de amostragem

Em primeiro lugar, deve-se efetuar uma visita preliminar ao local a ser avaliado, para se conhecer o processo industrial, a disposição dos equipamentos industriais nas instalações, a ventilação do ambiente de trabalho e como é o processo de trabalho dos operários a serem avaliados⁷⁵.

É de fundamental importância fazer-se uma entrevista preliminar com os trabalhadores a serem avaliados, para se esclarecer o objetivo do trabalho a ser realizado e, ainda, coletar dados relativos à vida profissional, à saúde e hábitos de, alimentação, fumo e bebida. Muitos destes dados são indispensáveis para a avaliação biológica, porque alguns resultados obtidos podem ser prejudicados e alguns trabalhadores devem ser excluídos da avaliação biológica, como é o caso dos cromadores com diabetes⁷⁶, já que o Cr-III é micronutriente e participa do metabolismo da glicose.

São fundamentais os dados dos trabalhadores como: descrição de como executa seu trabalho, do posto de trabalho e relato de quanto tempo permanece nesse local, por hora de trabalho⁷⁷.

Leidel e col.⁷⁸, do instituto internacionalmente conhecido pela sigla NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health (USA), publicaram os requisitos necessários à monitoração da exposição ocupacional a produtos químicos: “além de recursos humanos e equipamentos de amostragem e análise, temos que utilizar processos estatísticos para analisar as variações que podem ocorrer na amostragem, na análise ou no próprio ambiente”.

As concentrações das partículas respiráveis podem variar muito num mesmo dia (intradia) e de um dia para o outro (interdia), já que fatores como ventilação, temperatura, focos de contaminantes, alterações no ritmo de produção e, no caso particular das galvânicas, variações nas concentrações dos eletrólitos e nas densidades de corrente contínua utilizadas nos banhos galvânicos afetam a concentração das partículas respiráveis no ar do ambiente de trabalho e devem ser considerados na avaliação ambiental ao se efetuarem amostragens individuais e fixas¹.

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

5.1.2 Duração da coleta da amostra

A coleta eficiente do contaminante e a sensibilidade do método analítico determinam o tempo mínimo necessário para a coleta da amostra.

A OSHA⁷⁹ Occupational Safety and Health Administration, agência fiscalizadora dos EUA, recomenda o volume mínimo de 100 litros e um volume máximo de 840 litros, dependendo do contaminante e de sua concentração. É importante frisar, que esses valores estão vinculados, a vazão da bomba amostradora para um determinado tipo de contaminante e ao método analítico utilizado.

Roach⁸⁰ propõe levar-se em consideração, para a determinação do tempo de coleta, a meia-vida biológica do contaminante, com um tempo que deve ser um décimo da meia-vida biológica do contaminante químico.

Em relação ao cromo, que tem meia-vida biológica estimada entre 15 e 41 horas, este tempo, segundo esse critério, seria de, no máximo, 4 horas. Gastaríamos na coleta de névoas de níquel o tempo máximo de 4 horas, já que a meia-vida biológica do níquel está entre 17 e 39 horas. Evidentemente, essa proposição vai depender da sensibilidade do método analítico utilizado.

O método de amostragem proposto por Brunn e col.⁸¹, para quatro horas de coleta, aumenta a eficiência do monitoramento sem diminuir a precisão ou a exatidão da amostragem, considerando-se que o ciclo de trabalho, se repete durante um certo período (horas, dias etc), e conseqüentemente o nível de exposição. O método foi desenvolvido ori-

ginalmente para avaliação de ruído, mas foi aplicado nas avaliações de solventes, poeira de carvão e partículas de cinzas.

5.1.3 Coleta das amostras

Os filtros são colocados, de modo geral, em cassetes triplos de poliestireno, presos na lapela da camisa do trabalhador avaliado, local correspondente a sua zona respiratória.

Existem coletas com tubos de sílica-gel ou carvão, ou com *impinger*, dependendo do tipo de contaminante.

Pode-se, em conjunto, ou não, com a avaliação individual, efetuar a coleta da amostra fixa, ou estacionária, com a bomba amostradora presa em locais previamente escolhidos, de acordo com a estratégia de amostragem.

Quando é difícil efetuar uma avaliação instantânea para verificar picos de concentração a que o trabalhador está exposto, ao executar determinada operação, lançamos mão da avaliação fixa, que pode retratar melhor o nível de concentração nessa determinada operação, ou também para verificar a eficiência de um sistema de exaustão.

5.1.3.1 Cromo

O cromo hexavalente coleta-se com filtro de membrana de cloreto de polivinila, PVC, com porosidade 5 μm , mas se utilizam também filtros de fibra de vidro e *impinger* com solução de hidróxido de sódio 0,1 N^{76,82}.

Quando se quer analisar cromo total, já que existem nos banho de cromo por volta de 3% de cromo III (ou em outros processos industriais), utilizam-se filtros de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,8 μm .

O NIOSH³⁵ relata que, anteriormente esse tipo de filtro era usado para a coleta do cromo hexavalente, mas estudos realizados por Blomquist e col.⁸³ mostraram a redução do cromo VI para o cromo III, quando do armazenamento dos filtros antes da análise, chegando essa redução a 50%, após 24 horas da adição do cromo hexavalente ao filtro. A vazão da bomba amostradora, tanto para cromo total como para o hexavalente, é de 2 a 4,0 l/minuto, resultando o volume mínimo, para uma hora do coleta, de 120 litros.

Lindberg et al.¹⁵ relatam que, na estocagem de filtros de fibra de vidro com névoas de ácido crômico, nenhuma diferença significativa foi encontrada depois de os filtros terem sido estocados por vários períodos de tempo, variando de um dia a três meses.

5.1.3.2 Níquel e zinco

Os outros compostos metálicos usados em galvanicas são coletados com filtros de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,8

μm , já que a valência mais comum encontrada nos íons é a bivalente, não havendo problemas de redução a outra valência, ocasionada pelo filtro de éster de celulose⁸⁴. A vazão da bomba amostradora, é de 2 a 4,0 l/minuto, dando um volume mínimo de 120 litros para uma hora de coleta.

5.1.3.3 Névoas ácidas

Vapores ácidos são coletados em tubos contendo sílica gel, em alguns casos, utiliza-se o sistema impinger e também filtros de éster de celulose com porosidade 0,8 μm de diâmetro^{85,86,87,88}. A vazão da bomba amostradora, para névoas ácidas, é de 1,0 l/min, sendo que o volume necessário fica entre 60 e 100 litros. Esse volume sempre está vinculado a sensibilidade do método analítico utilizado.

5.1.4 Métodos analíticos

5.1.4.1 Cromo no ar

Para a coleta de cromo total (Cr III + Cr VI) utilizam-se filtros de membrana de éster de celulose de porosidade 0,8 μm , enquanto que para determinação de cromo hexavalente o filtro empregado é o filtro de membrana de PVC ou de fibra de vidro de porosidade 5,0 μm .

O NIOSH³⁵ utilizava, para coleta de ácido crômico, filtro de membrana de éster de celulose de porosidade 0,8 μm , extraíndo o cromo com água, complexando o Cr-VI com ditiocarbonato pirrolidina de amônio - APDC, extraíndo o complexo com metilisobutilcetona (MIK), e fazendo a leitura por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). Atualmente, o NIOSH^{82,89} utiliza a extração do Cr-VI com solução a 3% de carbonato de sódio e 2% de hidróxido de sódio. Esse extrator evita a redução do Cr-VI a Cr-III, já que o íon extraído fica na forma de cromato. O extrato é analisado ou por espectrofotometria de absorção visível ou cromatografia iônica com detector de condutividade iônica.

Posteriormente, Abell e Carlberg⁹⁰ utilizaram filtro de membrana de PVC de porosidade de 5,0 μm , fazendo a extração do Cr-VI com ácido sulfúrico, complexando-o com S-difenilcarbazida (DPC) e efetuando a leitura do complexo colorido em espectrofotômetro a 540 nm. Dois estudos mostraram que o método DPC, anteriormente descrito⁹⁰ pode ter interferência de outros íons: Tola⁹¹, que mostra a interferência de ferro, molibdênio e níquel na determinação do Cr-VI, e o de Carelli⁹², discute a interferência de ferro III e zinco II, com forte redução da absorbância, em avaliações efetuadas em cromações e zincagens.

Tola⁹¹ coletou fumos de solda com filtros de membrana de éster de celulose de porosidade 0,8 μm , extraiu a amostra com água a 80°C e analisou o cromo hexavalente solúvel pelo método de DPC e por EAA.

Nenhuma diferença significativa pode ser observada pelos dois métodos. Blonquist et al.⁸³, na determinação da concentração de névoas de ácido crômico por esses dois métodos, mostraram o mesmo resultado.

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG) foi utilizada por Guillemín & Berode⁹³ e Silva¹, tendo o primeiro feito a utilização do método de Abell e Carlberg⁹⁰ e o segundo, a extração com o tamanho ácido acético/acetato de sódio (soluções 0,1 M), complexação com APDC, extração com MIK e, posteriormente, medida no EAA-FG, sendo o limite de detecção de 1,1 µg/l ou 0,03 µg/filtro. Silva¹ sugeriu, também, como o Cr-III se encontra nos banhos de cromo, em torno de 3%, a eliminação da etapa de complexação com APDC e extração com MIK, que é uma etapa demorada, fazendo-se a leitura direta do extrato ácido acético/acetato de sódio. A vantagem da técnica EAA-FG, além do limite de detecção, é a pequena quantidade de amostra utilizada na cubeta, ou seja, cerca de 2,0 ml.

Lo e Arai⁹⁴ compararam a técnica ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) com a EAA, na determinação de cromo em presença de ferro, mostrando que o ferro não interferiu nos resultados de cromo pelo ICP, enquanto ocorre grande interferência quando a técnica utilizada foi o EAA. O limite de detecção do ICP foi 0,1 µg/filtro.

5.1.4.2 Níquel e zinco

A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e a técnica mais utilizada na determinação dos compostos de níquel e zinco. A amostra contida no filtro de éster de celulose é digerida com ácido nítrico conc. com solução final a 1% e faz-se a leitura em 232,0 nm e 213,9 nm, respectivamente, para níquel de zinco^{95,96}. Pode-se utilizar também a ICP-AES⁸⁴ que é uma técnica multielementar, apesar de ser 20 vezes menos sensível que a EAA-FG.

5.1.4.3 Névoas ácidas

As névoas, gases e vapores ácidos, após coleta ou em sílica gel – caso do gás e das névoas de ácido clorídrico, em filtros de membrana de celulose para névoas de ácido fosfórico e sulfúrico, ou do sistema *impinger* para névoas de ácido nítrico, sofrerão diferentes tratamentos^{85,86,87}: o tubo de sílica gel contendo gás clorídrico será dessorvido em solução aquosa quente do tampão de bicarbonato e carbonato de sódio e analisada por cromatografia iônica; o filtro de membrana de éster de celulose, contendo névoas de ácido fosfórico e/ou sulfúrico, e transferido para um fiasco Phillips e tratado com água quente, complexado com molibdato de sódio e sulfato de hidrazina, e o complexo azul formado é lido no espectrofotômetro no comprimento de onda de 830,0 nm; o tubo *impinger*

contendo água destilada, na qual foram borbulhadas névoas de ácido nítrico, a qual é analisada potenciométricamente, usando-se um eletrodo de íon específico. Outro método, faz a dessorção com solução de bicarbonato/carbonato de sódio, das névoas, gases e vapores ácidos coletados em tubo com sílica gel, analisando o eluente por cromatografia iônica⁸⁸.

5.2 Avaliação biológica

A avaliação ou monitorização biológica é um importante instrumento de complementação das avaliações ambiental e médica, podendo ser um indicador importante do nível de contaminação do trabalhador por agentes químicos em seu ambiente de trabalho^{1,17,97}.

Por outro lado é de fundamental importância conhecermos as principais vias de penetração do contaminante no organismo, sua solubilidade em água, sua cinética e excreção. É fundamental verificarmos as possíveis correlações das concentrações ambientais com o metabólico excretado pela urina, ou existente no sangue ou no soro. É relevante ressaltar se o contaminante é um micronutriente, ou seja, se é um elemento importante nos processos metabólicos ocorridos no organismo e se temos disponíveis os valores de referência da população não-exposta, já que os valores de outros países podem ter diferença significativa, em virtude principalmente dos hábitos alimentares.

Vários íons metálicos são essenciais ao ser humano, tanto em relação ao metabolismo como no tratamento de várias doenças⁹⁸, sendo essencial, nas entrevistas com os trabalhadores, antes de se efetuar a avaliação biológica, obter a maior quantidade de dados possível sobre a saúde dos mesmos, pois algumas anomalias orgânicas podem invalidar os resultados da avaliação biológica⁷⁶.

Os níveis de contaminação dos produtos utilizados no processo galvânico, medidos através dos xenobióticos excretados pela urina, são os chamados indicadores de exposição ou de dose interna, tais como o cromo, níquel e zinco urinário e o tiocianato (produto da biotransformação do cianeto), os quais não nos dão indicação de alterações que possam estar ocorrendo a nível orgânico, informações essas obtidas por meio dos chamados indicadores de efeito.

O cromo, o níquel e o zinco são elementos essenciais ao organismo, sendo que os dois primeiros são excretados pela urina em quantidades mínimas, em concentrações em nível de partes por bilhão – p.p.b.^{10,11,12,17,48,97}, tanto para pessoas não-expostas como expostas ocupacionalmente, sendo que o zinco já é excretado em níveis de parte por milhão – p.p.m., tendo em vista que ele participa de mais de 40 processos metaloenzimáticos no nosso organismo^{59,60}.

É necessário, ao utilizarmos o monitoramento biológico na determinação da concentração do cromo urinário, levarmos em consideração os diferentes estados físicos do cromo por vários tipos de indústrias, pela diferença de velocidade de absorção e na capacidade de excreção. Mutti e Col.³⁷, em estudos realizados com três grupos de soldadores que ficaram três semanas não expostos a fumos metálicos, mostraram diferenças significativas na velocidade de redução da excreção urinária do cromo.

Tola e Col.⁹¹, Sjögren e Col.⁹⁹, Lindberg e Col.⁷⁶, Franchini e Col.¹¹, propuseram a concentração de cromo urinário final – CrU_f – como indicador biológico de exposição para trabalhadores expostos ao cromo. Sjögren mostra, pelos seus estudos, que existe uma relação linear entre Cr-U e Cr-ar e, que é possível usar a concentração de Cr-U; como estimativa de exposição ao cromo hexavalente solúvel, existente nos fumos de solda. Esta regressão linear nos indica que uma concentração de Cr-U = 120 nmol/l (6,2 µg/l) corresponde à média de exposição ao cromo hexavalente (parte solúvel do fumo de solda) de 20,0 µg/m³ (95% para o menor limite de confiança). Por exemplo, se a concentração de Cr-U = 250 nmol/l ou 13 µg/l, isto significa que, com 97,5% de probabilidade, a média de concentração de Cr-ar está acima de 40,0 µg/m³ (considerando que 50% do cromo no ar esta na forma hexavalente), de acordo com a equação de regressão.

A diferença entre os valores de concentração de cromo urinário Cr-U (corrigido por creatinina) do final e do início da jornada de trabalho ($\Delta\text{Cr-U}$) tem sido proposta como índice de exposição diária de cromadores¹¹.

Em avaliações realizadas com soldadores, encontrou-se uma correlação entre a exposição de cromo no ar e o cromo urinário^{37,91,99}. Tola e col.⁹¹, avaliando soldadores constatam que a medida da concentração do Cr-U é um bom método para estimar a exposição individual de curta duração, mas o método não é aplicável a baixos níveis de exposição. Sugerem o limite biológico de 30 µg/g de creatinina para exposição de curta duração.

A maioria dos trabalhos fazem a correção da concentração de cromo urinário pela creatinina^{92,99}, que é um metabólito excretado em quantidade constante pelos rins ou pela densidade da urina (1,016 a 1,024 g/mL)⁷⁶.

Há poucos dados de determinação de cromo no sangue, talvez não só em razão das dificuldades analíticas, mas também pelo incômodo da coleta. Tola⁹¹ avalia a concentração de cromo no sangue de soldadores, mas nenhum resultado conclusivo pode ser considerado em razão do pequeno número de amostras.

Angerer e col.¹⁰⁰, avaliando 103 soldadores, encontraram correlação entre os níveis de cromo nos eritrócitos, no plasma e na urina. A

concentração do Cr-U é quatro vezes maior que a do plasma. Essa observação oferece a possibilidade de substituição de um parâmetro pelo outro, mas a determinação de cromo no plasma possui a vantagem de evitar a possível contaminação na coleta de urina.

5.2.1 Coleta, armazenagem e tratamento do material

A amostragem biológica de cromo na urina deve levar em conta a meia-vida biológica do cromo na urina, que é de 15 a 41 horas²³. Portanto, deve-se coletar a urina de trabalhadores que estão expostos ao cromo após 4 e 5 dias consecutivos de trabalho. O mesmo raciocínio é válido para o níquel, que tem meia-vida biológica de 17 a 39 horas.

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

A coleta deve ser feita em frasco de polietileno previamente condicionado¹⁷ (vide item 6.2.5).

Evidentemente, se possível, a coleta da urina inicial deverá ser feita antes do trabalhador iniciar suas atividades, quando ainda não vestiu a roupa de trabalho, e a urina final deve ser coletada após o trabalhador tomar banho no final do expediente. Na prática no Brasil isso é impossível, em razão do longo percurso que o trabalhador percorre da sua casa até o local de trabalho, e no final da tarde, possivelmente ele poderá fazer hora extra.

Silva¹ depois de estudar vários tipos de frascos de polietileno, optou pelo frasco tipo spray, que evita a contaminação da urina pela mão do trabalhador.

Da amostra coletada, retira-se 10,0 ml para a determinação da concentração de creatinina (reação de Jaffé)¹ e da densidade pelo refratômetro.

É importante que a concentração de creatinina seja feita no menor prazo possível porque a creatinina vai se degradando com o passar do tempo, resultando numa concentração menor do que a do momento da coleta.¹

Adiciona-se como preservativo à urina 5,0 ml de ácido nítrico concentrado bidestilado para um volume mínimo de urina de 100,0 ml.

Silva¹ adicionou 2,5 ml de ácido nítrico bidestilado para 100,0 ml de urina, após verificar que com 5,0 ml do ácido ocorre desgaste bastante rápido do tubo de grafite pirolítico utilizado no forno de grafite.

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

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

A urina pode ser conservada em geladeira ou em freezer. Kiiluem e col.⁹⁷, em estudos realizados sobre a estabilidade do cromo e níquel urinário tanto para urina com ou sem adição de preservativo como para urina guardada em geladeira ou freezer, constataram estabilidade de até 11 meses.

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

Ao trabalhar com urina é importante usar luvas cirúrgicas a fim de evitar o contato das mãos com o material coletado. Deve-se usar luvas de borracha e óculos de segurança, no momento da adição de ácido nítrico concentrado à urina.

5.2.2 Métodos analíticos

Sem dúvida nenhuma, a EAA-FG^{1,17,18,42,76,86,97,101} é a técnica mais utilizada na análise de cromo e níquel em materiais biológicos, em especial fluidos biológicos usados como indicadores de exposição e de efeito, por várias razões:

- apresenta limite de detecção baixo (menor que 1,0 µg/l)
- evita o tratamento da amostra em se tratando de urina; para análise de sangue utiliza-se como diluidor o Triton-X
- utiliza pequeno volume da amostra 20 a 50,0 µl
- evita interferentes, portanto é específico
- elimina o *background* porque a interferência da matriz é eliminada (normalmente dilui-se a urina) na etapa de pirólise

Há mais de 30 anos, encontram-se centenas de artigos sobre essa técnica e sua utilização para diferentes matrizes. Até os nossos dias verificou-se uma série de avanços nos equipamentos, que eliminam o problema de correção de *background* com o corretor Zeeman e verificaram-se outras modificações que tornaram essa técnica largamente utilizada⁹⁵, em especial porque evita o tratamento de fluidos biológicos e o problema grave de contaminação. A utilização de pequeno volume da matriz possibilita a repetição da análise ou a determinação de outro analito na matriz analisada.

5.2.2.1 Cromo, níquel e zinco em materiais biológicos

Assim, já em 1972, Davidson e Col.¹⁰² usando um EAA modelo 290.B da Perkin Elmer com atomizador HGA-70 da P.E., determinaram cromo em plasma e urina e, para eliminar a interferência da matriz de plasma de macaco e de urina, que provocava acentuada supressão do sinal de absorbância, efetuaram dupla atomização, com dois ciclos de secagem (100°C), pirólise (1.100°C) e atomização (2.400°C), com recuperação de 100,1% e 99,4%, respectivamente, plasma do macaco e urina, com desvio padrão relativo de 1,3% e 1,4%. O limite de detecção foi de 0,2 p.p.b. para o cromo em solução aquosa.

Já Ross et al.¹⁰³, utilizando um E.E.A. modelo 403 Perkin Elmer, com atomizador HGA-70 da P.E., analisaram urina de pessoas não-expostas para determinação de cromo, eliminando o problema da supressão do sinal de absorbância em razão da combustão incompleta da matriz, com uma pirólise a 1.300°C por 60 segundos. De 20 amostras de urina a concentração média encontrada de cromo foi de 11.65 µg/l com desvio padrão relativo de 10,16%, numa faixa de 3 a 38 µg/l. O limite de detecção foi de 2,5 µg/l por 20 µl de analito injetado.

Tola et al.⁹¹, utilizaram o EAA-FG para analisar a concentração de cromo em urina de soldadores, com diluição 1:10, eliminando com esse procedimento o efeito da matriz em relação ao *background*, sendo possível a calibração apenas com solução aquosa padrão. O coeficiente de variação foi de 4,9% para níveis de concentração de Cr-U acima de 100,0 µg/l e de 6,5% para níveis de concentração de Cr-U interior a 50,0 µg/l, o limite de detecção prático do método foi de 2 µg Cr/l.

Tola et al.¹⁰⁴, usaram a EAA-FG para avaliar a concentração de níquel na urina e no plasma de niqueladores finlandeses, com tratamento prévio das amostras. A urina foi submetida à digestão com ácido nítrico, secagem, diluição com água, ajuste de pH para 3,0 com solução de hidróxido de amônio e foi efetuada complexação com APDC. A extração do complexo foi feita com metilisobutilcetona (MIK) e o extrato cetônico foi transferido para a cubeta do amostrador automático. O coeficiente de variação foi de 4,6% e não há dados sobre o limite de detecção. A precisão do método também foi controlada por determinações paralelas em duplicata em diferentes concentrações, sendo que o coeficiente de variação (C.V.) foi de 11,6% para concentrações de níquel urinário Ni-U abaixo de 20,0 µg/l, 5,3% entre 20,0 e 60,0 µg/l e 5,7% acima de 60,0 µg/l. O pré-tratamento das amostras de plasma foi feito com a adição de APDC para complexação do níquel e o complexo foi extraído com MIK, o extrato cetônico foi transferido para a cubeta do amostrador automático. O C.V. para medida da precisão do método foi de 9,7%, para concentrações médias de níquel no plasma iguais a 5,6 µg/l e para número de amostras igual a 10.

Rahkonen e col.¹⁰⁵ utilizaram a EAA-FG para determinar a concentração de cromo e níquel da urina, sangue total e plasma, após diminuição do sangue (com Triton-X) e urina com diluidor digital Hamilton, mas o artigo não cita os resultados do método em si, cita apenas que foi encontrada excelente correlação entre Ni-U e Ni-ar e Cr-U e Cr-ar, respectivamente $r = 0,91$ e $r = 0,95$, e que as concentrações de níquel e cromo nos fluidos biológicos dos soldadores aumenta com o período de trabalho. A média de aumento da concentração de cromo no sangue total foi 12,5%, no plasma, 21% e na urina, 46%. Para o níquel a média de aumento foi de 11 % na urina. Não há boa correlação entre o cromo no sangue e plasma com a exposição ao cromo hexavalente.

Utilizando a EAA-FG para determinar a concentração de cromo em urina, eritrócitos e plasma de soldadores, Sjögren et al.⁹⁹, determinaram a concentração de Cr-U de soldadores suecos. O método tem limite de detecção de 20 nmol/l (1,0 µg/l) e C.V. de 10%. Não há outros dados analíticos. Angerer et al.¹⁰⁰, determinaram os níveis de cromo nos eritrócitos, plasma e urina de soldadores alemães. As amostras de sangue foram centrifugadas com etilenodiaminotetraacético E.D.T.A. O plasma foi separado e os eritrócitos foram lavados com solução de cloreto de sódio 6 vezes e reconstituídos com água deionizada até o volume original de sangue. Depois a solução de eritrócitos foi tratada com Triton-X-100 e 25 µl da amostra tratada foram injetados no forno de grafite. Para a mineralização da matriz biológica, um programa de três etapas de temperatura foi utilizado (350, 500 e 1000°C). O plasma diluído foi analisado da mesma forma que os eritrócitos. O Cr-U foi determinado utilizando-se o método de adição de padrão e a urina foi diluída 1:1 e 50,0 µl dela foram injetados no forno de grafite. Não há dados sobre limite de detecção, C.V. e programa completo de temperaturas utilizado no forno de grafite.

Kiilunen¹⁷ utilizou a EAA-FG para determinar o nível de cromo e níquel em amostras de tecidos coletadas em autópsia de pacientes cuja exposição ocupacional a cromo e níquel era desconhecida; em urina de não-expostos a cromo e níquel e de trabalhadores em: curtume, de limpeza de moldes de fundição de aço e de outros setores de uma indústria de aço inoxidável e, de sangue e plasma de curtidores e de trabalhadores em produção de aço inoxidável, de diferentes indústrias da Finlândia.

As amostras receberam o seguinte tratamento:

- as de tecidos foram digeridas com uma mistura de ácidos nítrico, sulfúrico e perclórico (3:1:3), queladas com APDC e extraídas com n-octanol
- as de sangue e plasma foram tratadas com ácido nítrico, aquecidas por 70°C, centrifugadas e o sobrenadante foi analisado
- as de urina foram diluídas com ácido nítrico

Resumidamente os limites de detecção do método (e os C.V.) foram os seguintes: Ni em tecido = 0,05 µg/g tecido (10%); Ni-U = 0,005 µmol/l (1,57%); Cr-U (método de diluição) = 0,005 µmol/l (0,8%); Cr-U (método de adição de padrão) = 0,001 µmol/l (4,0%); Cr e Ni-S (Ni-Sangue) = 0,002 µmol/l (7% p/ Cr e 3% p/Ni); Cr e Ni-P (Plasma) = 0,002 µmol/l (5%).

Oliveira¹⁰⁷ também utilizou o EAA-FG para determinar o nível de níquel na urina de niqueladores brasileiros e de grupo controle. O método teve limite de detecção de 0,56 µg/l (C.V.= 7%), sendo que a concentração média de Ni-U do grupo exposto foi de 11,7 µg/g de creatinina e para o grupo controle foi de 3,4 µg/g de creatinina, encontrando-se uma boa correlação entre a concentração de Ni-ar e Ni-U ($r = 0,959$).

O NIOSH¹⁰⁸ também propõe a técnica de ICP para determinação de metais em urina, mas é um método muito trabalhoso, pois após a preservação da urina com ácido nítrico, ajusta-se o pH para 2 com solução de NaOH 5 M e adição de resina poliditiocarbamato. Agita-se a amostra por 12 horas. Filtram-se as amostras com filtro de membrana de éster de celulose de porosidade de 0,8 µm. O filtrado e a resina são colocados em bequers separados. O filtrado tem seu pH ajustado para 8,0 com adição de solução de NaOH 5,0 M. adiciona-se mais resina e repetem-se os passos anteriores combinando-se os filtrados e as resinas das duas extrações, aquece-se por 6 horas até calcinar completamente, adicionando-se em seguida 0,5 ml de solução de ácidos nítrico e perclórico, aquecendo-se por 15 minutos a 50°C. Transfere-se a solução para balão volumétrico de 5,0 ml com água deionizada. A recuperação dos metais situou-se na faixa de 77 a 100%. Como podemos ver pelas etapas de tratamento da amostra, a análise demora aproximadamente 20 horas por esse método o que torna impraticável para análises de rotina.

A técnica de espectrofotometria de absorção atômica EAA foi utilizada para determinação de zinco no sangue total, plasma e urina de sujeitos não-expostos ocupacionalmente a zinco⁶² e trabalhadores expostos a baixa concentração de zinco¹⁰⁹. Cirila e Col.⁶² diluíram as amostras de sangue e urina com água, efetuaram tratamento das mesmas com ácido tricloroacético e analisaram as amostras pelo EAA. Não foi mencionado nenhum parâmetro analítico. Nenhuma correlação foi encontrada entre o sangue total e zinco urinário e nem entre o plasma e o zinco urinário na população de 218 pessoas não-expostas ocupacionalmente. No estudo de Trevisan e col.¹⁰⁹ realizado pela mesma técnica na determinação do nível de zinco no plasma e na urina, as amostras foram diluídas 1:10 com água deionizada e na dosagem do sangue total e utilizado Triton-X na diluição 1:50. Não há dados sobre os parâmetros analíticos. Nos setores onde a exposição foi maior, mas dentro dos limites aceitáveis, Segundo os autores, os níveis de zinco no plasma e na urina foram significativamente maiores que o do grupo controle ($p < 0,001$ e $p < 0,02$), mas o nível

de zinco no sangue total não mostrou qualquer mudança significativa com a exposição. Os autores sugerem que a presença do zinco no plasma e na urina são os melhores indicadores de exposição ao zinco.

Bertelli e col.⁶⁰ em estudo realizado para a Comunidade Européia para avaliação de indicadores biológicos em relação ao zinco, citam diversos trabalhos de avaliação de zinco no ar e em fluidos biológicos, todos eles mencionam a espectrofotometria de absorção atômica como técnica utilizada na determinação de zinco das diferentes matrizes.

É importante ressaltar que o zinco, participando de 40 processos metaloenzimáticos, encontra-se nos fluidos biológicos em níveis de p.p.m., sendo sempre necessário diluir a amostra com água deionizada.

5.3 Níveis de cromo, níquel e zinco na população não-exposta e exposta ocupacionalmente

Na Tabela 6 encontram-se os níveis de cromo, níquel e zinco em alguns fluidos biológicos de população não-exposta ocupacionalmente. Os dados são de populações de diversos países da Europa. No Brasil praticamente não há estudo detalhado sobre esses níveis. Esses níveis são importantes, uma vez que o cromo, níquel e zinco participam de importantes processos metabólicos, portanto devem ser levados em consideração nos estudos de população exposta, a esses metais.

Tabela 6 Concentração de cromo, níquel e zinco em pessoas não-expostas ocupacionalmente

Matriz	Nº de sujeitos	Unidade	Cr média (d.p.)	Ni média (d.p.)	Zn média (d.p.)	Ref.
sangue	172	mg/100 ml	–	–	610 (85)	62
plasma	262	mg/100 ml	–	–	104 (22)	62
urina	218	mg/l	–	–	760 (315)	62
urina	80	µg/l	–	–	705 (273)	60
urina	30	µg/l	–	–	517 (172)	60
sangue total	172	µg/100 ml	–	–	615 (90)	60
plasma	262	µg/100 ml	–	–	103 (22)	60
soro	100	µg/100 ml	–	–	167 (46)	60
urina	91	µg/g creatinina	0,48 ± 0,42	–	–	110

(...)

(...)

Tabela 6 Concentração de cromo, níquel e zinco em pessoas não-expostas ocupacionalmente

Matriz	Nº de sujeitos	Unidade	Cr média (d.p.)	Ni média (d.p.)	Zn média (d.p.)	Ref.
urina	34	µg/g creatinina	0,54	2,0 (1,5)	–	17
urina	41	µg/g creatinina	0,24 (0,1)	1,5 (0,2)	–	17
urina	51	µg/g creatinina	1,10	2,3	–	17
sangue	20	µg/l	23,8 (5,3)	37,2 (8,2)	–	17
soro	42	µg/l	0,06 (0,02)	0,2 (0,1)	–	17
fezes	10	µg/l		14,2 (2,7)	–	17

Legenda: d.p. = desvio padrão

Nas Tabelas 7, 8 e 9 estão contidos dados sobre a exposição ocupacional respectivamente aos contaminantes como, níquel e zinco. São dadas as referências bibliográficas, contudo, de mais de uma centena de trabalhos pesquisados, poucos dados existem sobre os danos a saúde relacionados com a avaliação ambiental e biológica. A grande maioria que realiza a monitorização ambiental e biológica para avaliar um processo produtivo em relação à Saúde Ocupacional o faz considerando como seguro o limite de tolerância ambiental e biológico nos seus respectivos países, apesar das exaustivas pesquisas sobre a carcinogenicidade do cromo e do níquel, bem como de névoas de ácidos minerais. Nos dados referentes aos “tipos de dados a saúde constatados” quando colocamos “não mencionado” provavelmente é “não realizado”.

Tabela 7 Exposição ocupacional ao cromo em diferentes indústrias

Tipo de indústria e/ou profissão	Cr no ar (µg/m³) média ou faixa	Cr-U (µg/g creat.) média e/ou faixa	Tipos de danos à saúde constatados	País	Ref.
naval/soldador	10,0 (1,0-80,0)	30,0 (3,6-152,6)	não mencionado	Alemanha	106
cromo duro cromadores	5,5-49,0	2,2-35,3	90,0% ulcerações do septo nasal e 35% perfurações do septo nasal	Brasil	01
cromaço-cromadores	8,3 (4,0-20,0)	6,0 (3,2-12,7)	não mencionado	Itália	111

(...)

(...)

Tabela 7 Exposição ocupacional ao cromo em diferentes indústrias

Tipo de indústria e/ou profissão	Cr no ar (µg/m³) média ou faixa	Cr-U (µg/g creat.) média e/ou faixa	Tipos de danos à saúde constatados	País	Ref.
fabricação de dicromato	93,7 (56,0-195,0)	49,7 (29,7-121,4)	não mencionado	Itália	111
cromação-cromadores	não realizado	9,5	29% perfurações do septo nasal e 41% rinite atrófica	Itália	41
cromação-cromadores	89,7 (0,7-168,3)	9,0 (3,1-36,3)	35% perfurações do septo nasal e 68% ulcerações do septo nasal e	Taiwan Rep. da China	45
fabricação de tanques - soldadores	160,0-840,0	24,5-33,3	distúrbios renais (alguns tipos de proteína na urina)	Itália	37
cromação-cromadores	2,0-20,0	não realizado	18% ulcerações e 12% perfurações do septo nasal	Suécia	39
cromação-cromadores	100-1.000	não realizado	38,4% ulcerações e 24% perfurações do septo nasal	Brasil	36
indústria de máquinas - soldagem	20-500	15-150	irritações nas vias aéreas superiores	Finlândia	91
indústria de máquinas - soldagem	100	17,2	retenção de poeiras magnéticas no pulmão	Finlândia	99

Na Tabela 7, nas avaliações das cromações, Lindenber³⁹ constatou que concentrações acima de 2,0 µg/m³ já provocavam alterações nas vias aéreas superiores. No Brasil, os médicos do trabalho que efetuaram avaliação médica dos cromadores¹ não utilizaram equipamentos otorrinolaringológicos sofisticados como os usados nesse trabalho. Se naquela época tivessem condições de usar equipamentos mais modernos, com certeza os resultados seriam mais precisos, uma vez que exames efetuados por médicos otorrinolaringologistas podem constatar alterações

nas vias aéreas superiores impossíveis de se detectar num exame médico normal.

Tabela 8 Exposição ocupacional a níquel em diferentes indústrias

Tipo de indústria profissão	Ni no ar (µg/m ³) média ou faixa	Ni-U (µg/g creat.) média ou faixa	Tipos de danos à saúde constatados	País	Ref.
niquelação niquelador	30-160	15-125	não mencionado	Finlândia	104
maquinaria soldador	28	1,5-18,0	não ocorreram lesões renais	Tchecoslováquia	44
naval/soldador	93±81	18,5±28,5	não mencionado	Alemanha	106
fundição de aço	56-790	17,7-76,7	não mencionado	Finlândia	112
refinaria de níquel	280-3.710	30-180	não mencionado	França	113
indústria de máquinas soldagem	150	12,9	retenção de poeiras magnéticas no pulmão	Finlândia	99

Tabela 9 Exposição ocupacional ao zinco em diferentes indústrias

Tipo de indústria	Zn-ar (µg/m ³) média ou faixa	Zn-U (µg/g creat.) média ou faixa	Zn-S (µg/100ml)	Tipos de danos à saúde constatados	País	Ref.
fundição fundidores	não realizado	403±109,0		aumento da secreção do suco gástrico	Egito	63
fundição polidores e moldadores	1.034	não realizado		bronquite crônica	Índia	114
processo eletrolítico	10-1.400	448-833		sem alterações hematológicas	Itália	109
naval - soldagem	(40000-155000) ¹ (30%Zn-50%Zn) 1- fumo total	não realizado	1.298 (1030-1500)	não ocorreram alterações orgânicas	Itália	115

5.4 Limite de tolerância (L.T.) e limite de tolerância biológico (L.T.B.)

No Brasil, a Norma Regulamentadora nº 15⁴³ - Anexo 11 - Quadro 1 da Portaria 9 de 9/10/1992 e a Norma Regulamentadora nº 7¹⁰⁶ da Portaria 24 de 29/12/1994 do Ministério do Trabalho estabelecem, respectivamente, os valores de limite de tolerância (L.T.) e o índice biológico máximo permitido (IBMP). Na Tabela 10 comparamos os valores dos limites de tolerância estabelecidos por alguns países para as substâncias que avaliamos no nosso trabalho. Os L.T. estabelecidos pela Legislação Brasileira são para jornada de até as 48 h/semanais e os dos outros países para jornada normalmente de 40 h/semanais^{17,43,117,118,119}.

Tabela 10 Comparação dos limites de tolerância de exposição de alguns países – Valores em mg/m³

Substância	Brasil	Itália	Finlândia	Suécia	Rússia	ACGIH	Alemanha	Japão
ácido clorídrico	5,5	n.h.	7,0	7,0	5,0	7,5	7,0	7,0
ácido sulfúrico	n.h.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0 3,0t	1,0	1,0
ácido nítrico	n.h.	5,0	5,0	5,0	n.c.	5,2 10,0t	5,0	25,0
ácido crômico	0,04	0,05c	0,05	0,02	0,10	0,05c	c	0,1
níquel solúvel	n.h.	0,1c	0,1	0,1	0,05	0,05c	c, s	n.h.
zinco fumos	n.h.	5,0	5,0	1,0	6,0	5,0 10t	5,0	5,0
zinco solúvel / névoas	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.

Legenda: n.h.= não há; n.c.= não citado; c= cancerígenos; s= risco de sensibilização; t= teto

Das substâncias usadas em galvanoplastia, poucas apresentam indicadores biológicos contidos na legislação Brasileira.

Os indicadores biológicos de exposição são o cromo, o níquel, o zinco e o cianeto por meio do seu metabólito tiocianato, o fluido biológico usado é a urina. Destes os mais utilizados em termos internacionais são o cromo e o níquel urinário.

Em termos de Brasil, dos contaminantes que avaliamos, somente o Cr-U consta da nossa legislação¹⁰⁶ como indicador de exposição, com o IBMP de 30,0 µg/g, de creatinina.

O Ni-U não consta mais da nossa legislação com indicador biológico de exposição e também não há limite de tolerância (L.T.) e o Zn-U também não consta de nossa legislação.

6

Parte Experimental

6.1 Conteúdo

6.1.1 Amostras de ar

Amostras de ar foram coletadas na zona respiratória do trabalhador (30-35 cm ao redor da cabeça), com aspiração por bombas amostradoras de baixo fluxo (2 litros/minuto), com o cassete triplo de poliestireno, contendo o filtro preso na lapela da camisa ou no uniforme do trabalhador, ou coleta estacionária em pontos previamente fixados, perto dos tanques, a partir da vista preliminar a indústria avaliada. A coleta foi durante a semana de trabalho, com a duração mínima de 4 horas. Foram realizadas coletas individuais e em pontos fixos (vide item 7.3.2).

Para coleta dos contaminantes que avaliamos no ar do ambiente de trabalho, utilizamos;

- filtros de membrana de éster de celulose (Millipore AAWP, com diâmetro de 37,0 mm e porosidade de 0,8 μm) para névoas de níquel e zinco, fumos de zinco e névoas, gases e vapores de ácidos minerais;
- filtros de membrana de cloreto de polivinila (VM-1 [Gelman] ou FWSEB [MSA], com diâmetro de 37,0 mm e porosidade de 5,0 μm), para coleta de névoas de ácido crômico-cromo hexavalente.

6.1.2 Amostras de urina

As amostras de urina foram coletadas dos trabalhadores das galvânicas avaliadas - grupo exposto, no início do período da manhã e no final do período da tarde, durante a semana de trabalho. Os trabalhadores foram escolhidos após a visita preliminar e um questionário foi respondido por cada trabalhador, sobre sua vida profissional, saúde, hábitos, tempo de serviço na indústria avaliada função real, tempo de permanência perto da fonte contaminante etc.

O grupo-controle era formado por prensistas e trabalhadores de galvanicas não-expostos ao analito avaliado (zincadores, para urina-controle de níquel, e niqueladores, para urina-controle de zinco).

6.2 Materiais

6.2.1 Acessórios

- pipetas automáticas de: 20, 50, 100, 200 µl e de 1 a 5 ml;
- tubos de grafite pirolítico;
- filtros de membrana de PVC 5 µm - Gelman e MSA;
- filtros de membrana de éster de celulose 0,8 µm Millipore.

6.2.2 Vidraria

- balões volumétricos de 10, 25, 50, 100, 500 e 1.000 ml;
- bequers de 50, 100 e 500,0 ml;
- frascos Phillips.

6.2.3 Equipamentos

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica -Perkin Elmer 5.000;
- Forno de grafite HGA 500-Perkin Elmer;
- Amostrador automático AS.40 - Perkin Elmer;
- Espectrofotômetro visível e U.V. - Variant;
- Forno de microondas MDS-2000- CEM;
- Espectrômetro de Emissão Atômica - Spectroflame Modula - Spectrolo.

6.2.4 Reagentes

- ácido nítrico a 65% p.a. - Merck - bidestilado;
- ácido acético a 99% p.a. - Merck;
- ácido clorídrico a 35% p.a. - Merck;
- acetato de sódio p.a. -Merck;
- hidróxido de sódio p.a. – Merck;
- metilisobutilcetona - Merck;
- padrões Titrisol (Merck) 1.000 mg/l de: cloreto de cromo III, cromato de potássio, zinco, cobre, níquel;
- nitrato de magnésio hexahidratado suprapuro - Carlo Erba;
- APDC - ditiocarbamato pirrolidina de amônio Merck;
- argônio ultrapuro (forno de grafite).

Observação: A água utilizada na preparação das soluções era a do sistema Milli-Q (resistividade > 10 megaohm)

6.2.5 Limpeza do material

Os materiais e as vidrarias utilizados nas análises ambientais e biológicas, incluindo-se o frasco coletor de urina (polietileno), foram submetidos as seguintes etapas de limpeza:

- imersão, durante 24 horas, numa solução de detergente neutro Extran 3%, contida em uma cuba plástica branca;
- lavagem, em seguida, com água deionizada;
- condicionamento, durante 24 horas, em solução de ácido nítrico a 10%, para a vidraria e a 50%, para os plásticos;
- várias lavagens com água deionizada;
- secagem natural, em local apropriado, forrado e coberto com papel de filtro.

6.3 Métodos analíticos

6.3.1 Tratamento dos filtros contendo amostra do ar do ambiente de trabalho

6.3.1.1 Cromo

O ar foi coletado em filtros de membrana de cloreto de polivinila com porosidade de 5,0 μm , utilizado para cromo hexavalente (Cr VI). Fez-se a extração do Cr VI do filtro com solução-tampão 0,1 M de ácido acético/acetato de sódio, complexando-o com APDC, extraindo o complexo com metilisobutilcetona¹.

6.3.1.2 Níquel e zinco

As névoas e vapores contendo níquel e zinco, e também fumos de zinco, foram coletadas com filtro de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,8 μm , realizando-se a digestão com 10,0 ml de ácido nítrico bidestilado em forno de microondas, transferida a solução para um balão volumétrico de 25,0 ml e completando o volume com água deionizada (Sistema Milli-Q).

O programa do forno de microondas para essa etapa foi o seguinte:

Estágio	1	2	3
Potência (638 W)	70%	70%	0%
Pressão (Bar)	60	120	20
Tempo (minutos)	5	10	2

Obs.: 10 vasos de 6 ml: digestão com ácido nítrico 1:1.

6.3.1.3 Névoas ácidas

As névoas ácidas (clorídricas, nítricas e sulfúricas), provenientes dos banhos de decapagem e do processo de anodização, foram coletadas em filtro de éster de celulose com porosidade de 0,8 μm . Procedeu-se a extração com 6,0 ml de água deionizada, em 3 extrações por 30 minutos, com agitador mecânico, sendo os extratos transferidos para um balão volumétrico de 25,0 ml e completado o volume com água deionizada.

6.3.2 Tratamento da urina

A urina foi coletada em frascos de polietileno de 200,0 ml com bocal apropriado para se evitar a contaminação pela mão do trabalhador. Usaram-se como preservativo 2,5 ml de HNO_3 concentrado bidestilado, para cada 100,0 ml da urina coletada, tendo a mesma sido guardada em geladeira ou *freezer*.

A urina foi diluída 1:5 com água destilada, para se diminuir o efeito da matriz, no momento da leitura no espectrofotômetro de absorção com forno de grafite, na determinação de cromo e níquel urinário, e com espectrofotômetro de absorção atômica com chama, na determinação da concentração de zinco urinário.

De posse de um *pool* de urina coletada de funcionários da Fundacentro, não-expostos ao analito em estudo, preparamos solução-padrão de cromo, níquel e zinco, sendo que a matriz sofreu o mesmo tratamento anteriormente citado.

6.3.3 Técnicas instrumentais utilizadas

6.3.3.1 Espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG)

A absorção atômica com forno de grafite é provavelmente o mais sensível método microanalítico capaz de determinar elementos na faixa de picogramas (10^{-12}g), com vantagem, em relação a outras técnicas analíticas, principalmente no caso das análises biológicas, de se evitar o tratamento prévio da amostra e eliminando, com isso, as contaminações muito comuns nesses tratamentos.

Utilizamos essa técnica para determinar a concentração de cromo e níquel na urina (Cr-U e Ni-U) porque eles aparecem como micronutrientes, portanto as concentrações dos mesmos na urina chegam a valores muitos baixos, na faixa de 1,0-6,0 $\mu\text{g/l}$ e também para determinar a concentração de cromo no ar (Cr-ar).

6.3.3.1.1 Parâmetros experimentais para Cr-ar, Cr-U e Ni-U

Os parâmetros experimentais para Cr-ar e Cr-U foram os que utilizamos na nossa dissertação de mestrado¹ e os de Ni-U foram os do método otimizado por Oliveira¹⁰⁷.

- Espectrômetro AA, Perkin-Elmer, modelo 5000

Analito	Lâmpada	Corrente (mA)	Cumprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Sinal	Tempo de integração (segundos)	Nº de leituras	Modo
Cr-u Cr-ar	cátodo oco	15	257,9	0,7 (LOW)	área do pico	5	3	concentração e correção AA-BG
Ni-U	cátodo oco	25	232,0	0,2 (LOW)	área do pico	6	3	concentração e correção AA-BG

- Forno de grafite, Perkin-Elmer, modelo HGA-500

Parâmetros	Cr-ar	Cr-U	Ni-U
temperatura de secagem	100 e 150	90 e 120	120
temperatura de pirólise (°C)	800	1.200	1.300
temperatura de esfriamento (°C)	não utilizada	não utilizada	20
temperatura de atomização (°C)	2.500	2.500	2.500
temperatura de limpeza (°C)	2.650	2.650	2.650
temperatura de esfriamento (°C)	20	20	20
read (s)	0	0	0
baseline	-5	-5	-6
fluxo de gás argônio (ml) nas etapas de secagem, pirólise, limpeza e esfriamento	300	300	300
gás stop na etapa de atomização	0	0	0

- Amostrador automático, Perkin-Elmer, modelo AS-40

Uso	Cr-ar	Cr-U	Ni-U
modificador de matriz	não	nitrito de magnésio 0,05%	não
água de lavagem	solução 0,2% HNO ₃	solução 0,2% HNO ₃	solução 0,2% HNO ₃
volume amostra (µl)	20	20	20
volume modificador de matriz (µl)	sem modificador	10	sem modificador
números de padrões	1	1	1

- Faixa de linearidade

Para determinar a faixa de linearidade para o Cr-ar, utilizamos soluções 0,0; 1,94; 6,6; 9,7; 16,6 e 66,3 µg/l de Cr-APDC/MIK.

A faixa vai até 16,6 µg/l Cr-APDC/MIK.

Equação da reta obtida para
Cr-ar: $y = 0,0020 + 0,0080 x$, sendo $r^2 = 0,996$

Para determinar a faixa de linearidade para o Cr-U e Ni-U, partimos de um *pool* de urina de funcionários da Fundacentro, não-espotos aos contaminantes em estudo. Diluímos a urina 1:5, que sofreu o mesmo tratamento para a conservação da urina descrito no item 6.3.2, e procedemos a adição de soluções-padrão para a preparação de soluções, nas seguintes concentrações:

1. cromo: 0,0 (sem adição), 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 µg/l
2. níquel: 5,0 a 80,0 µg/l

A faixa de linearidade para o Cr-U vai até 30,0 µg/l

Equação da reta obtida para
Cr-U: $y = 0,0036 + 0,020 x$, sendo $r^2 = 0,999$

A faixa de linearidade para o Ni-U vai até 80,0 µg/l

Equação da reta obtida para
Ni-U: $y = 0,002 + 0,0077 x$, sendo $r^2 = 0,998$

- Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção foi calculado como 3 vezes o desvio-padrão do branco e uma solução de concentração muito baixa do analito em estudo (urina contendo qualquer íon metálico como micronutriente) e o limite de quantificação como 10 vezes o valor do desvio-padrão para um nível de confiança de 95%¹²⁰.

- a) LD Cr-ar = 1,10 µg/l LQ = 3,6 µg/l
- b) LD Cr-U = 0,27 µg/l LQ = 0,9 µg/l
- c) LD.Ni-U = 0,56 µg/l LQ = 2,8 µg/l

- Validação da metodologia - teste de recuperação

Como não possuíamos amostra de referência para testar a exatidão do método, efetuamos a adição de soluções-padrão em filtros de PVC, para verificarmos a porcentagem de recuperação para o método de Cr-ar e, em um *pool* de urina, para verificarmos a porcentagem de recuperação para o Cr-U e Ni-U.

I. Cr-ar

Adicionamos a filtros de PVC, de porosidade de 5,0 μm , 50 μl de uma solução de 10,0 mg/l de cromato de potássio em 60,0 ml de solução tamponante 0,1 M de ácido acético/acetato de sódio e, após acerto de pH para 3,1, complexamos com APDC e extraímos o complexo Cr-APDC com 30,0 ml de metilisobutilcetona. A recuperação foi de Cr-ar = 107,2% (CV= 2,42), que é devida, principalmente, ao fato de o extrato orgânico, ao ser colocado na cubeta do amostrador automático do forno de grafite, sofrer a influência da temperatura do mesmo, evaporando parcialmente o solvente orgânico e aumentando a concentração do analito. As determinações foram em triplicatas.

II. Cr-U

Para uma solução de 20,0 $\mu\text{g/l}$ de Cr-U, preparada a partir da adição de 20,0 μl de uma solução de cloreto de cromo III de 10,0 mg/l em um pool de urina, já diluída 1:5, a recuperação foi de 98,5% (CV= 1,5). As determinações foram em triplicatas.

III. Ni-U

Para uma solução de 20,0 $\mu\text{g/l}$ de Ni-U, preparada a partir da adição de 20,0 μl de uma solução de níquel II de 10,0 mg/l em um *pool* de urina, já diluída 1:5, a recuperação foi de 95,3% (CV= 0,5). As determinações foram em triplicatas.

6.3.3.2 Espectrofotometria de absorção atômica com chama

Esta técnica foi utilizada para determinar níquel no ar (Ni-ar), zinco-ar (Zn-ar) e zinco urinário (Zn-U).

A urina, para determinação de zinco urinário, foi diluída 1:5 com água deionizada (Sistema Milli-Q), já que o zinco participa de 40 metais enzimas, sendo excretado em concentrações que podem chegar até a 1.500 $\mu\text{g/l}$. Na coleta e preservação da urina, utilizou-se o mesmo procedimento adotado para o Cr-U e Ni-U.

6.3.3.2.1 Parâmetros experimentais para Zn-ar, Zn-U e Ni-ar

- Espectrofotômetro AA, Perkin-Elmer, modelo 5000

Analito	Lâmpada	Corrente (mA)	Potência (watts)	Nebulizador	Fluxo de gás relativo (C ₂ H ₂ /ar)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Sinal	Tempo de integração (segundos)	Número de leituras	Modo
Zn-ar	EDL	-	6	pérola de impacto	20/25	213,9	0,7 (HIGH)	HOLD	2	3	concentração e correção AA-BG
Zn-U	EDL	-	6	pérola de impacto	20/25	213,9	0,7 (HIGH)	HOLD	2	3	absorbância e correção AA-BG
Ni-ar	cátodo oco	25	---	pérola de impacto	40/20	323,0	0,2 (HIGH)	HOLD	2	3	concentração e correção AA-BG

- Faixa de linearidade

IV. Zn-ar

Para determinar a faixa de linearidade para zinco no ar – Zn-ar, utilizamos soluções aquosa de: 0,0; 50,0; 100,0; 500,0 e 1.000,0 µg/l. A linearidade vai até 500,0 µg/l.

$$\begin{array}{l} \text{Equação da reta obtida para} \\ \text{Zn-ar : } y = 0,0015 + 0,145x, r^2 = 0,999 \end{array}$$

V. Ni-ar

Para determinar a faixa de linearidade para níquel no ar – Ni-ar. Utilizamos soluções aquosas de: 0,0; 50,0; 100,0; 450,0; 200,0; 400,0; 500,0; 700,0 e 1.000,0 µg/l. A linearidade vai até 1.000 µg/l.

$$\begin{array}{l} \text{Equação da reta obtida para} \\ \text{Ni-ar : } y = 0,002 + 0,003 x, r^2 = 0,998 \end{array}$$

VI. Zn-U

Para determinar a faixa de linearidade para zinco urinário – Zn-U, utilizamos soluções aquosas de: 0,0; 50,0; 100,0; 200,0 e 500,0 µg/l. A linearidade vai até 400,0 µg/l.

$$\begin{array}{l} \text{Equação da reta obtida para} \\ \text{Zn-U : } y = 0,0035 + 0,56 x, r^2 = 1,000 \end{array}$$

- Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O Limite de detecção foi calculado como 3 vezes o desvio-padrão do branco de uma solução de concentração muito baixa do analito em estudo, e o limite de quantificação como 10 vezes o valor do desvio-padrão, para um nível de confiança de 95% 120.

- LD Zn-ar = 12,6 µg/l LQ = 42,0 µg/l
- LD Zn-U = 5,9 µg/l LQ = 19,6 µg/l
- LD Ni-ar = 0,12 µg/l LQ = 4,0 µg/l

- Validação da metodologia - teste de recuperação

Como não possuíamos amostra de referência para testar a exatidão do método, efetuamos a adição de soluções-padrão em filtros de éster de celulose, para verificarmos o nível de recuperação para o método de Zn-ar e Ni-ar, e em urina, para verificarmos o nível de recuperação para o Zn-U.

VII. Zn-ar

Adicionamos, em 7 filtros de éster de celulose de porosidade 0,8 µm, 50 µl de solução do zinco II de concentração 25 mg/l, submetendo os filtros a digestão com ácido nítrico, transferindo para um balão de 25,0 mg/l e completando o volume com água deionizada. A porcentagem de recuperação foi de 92,0% (CV= 0,65).

VIII. Ni-ar

Adicionamos, em 7 filtros de éster de celulose de porosidade 0,8 µm, 50 µl de solução de níquel II de concentração 25 mg/l, submetendo os litros a digestão com ácido nítrico, transferindo para um balão de 25,0 ml e completando o volume com água deionizada. A porcentagem de recuperação foi de 98,10% (CV= 3,3).

IX. Zn-U

Para uma solução de 20,0 µg/l de Zn-U, preparada a partir da adição de 20,0 µg/l de uma solução de zinco II de 10,0 mg/l em um pool de urina, já diluída 1:5, a porcentagem de recuperação foi de 100,6% (0,56).

6.3.3.3 Espectrofotometria visível e ultravioleta

Para determinação de creatinina pelo método de Vasak adaptado por Djuric¹²¹, utilizamos um espectrofotômetro visível e ultravioleta da Variant. Todas as determinações foram feitas em duplicatas.

6.3.3.4 Cromatografia líquida com detector de condutividade de íons

As análises foram realizadas pelo laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As condições cromatográficas utilizadas foram:

1. Coluna para limpeza da amostra - Dionex ATC-1; pré-coluna Dionex AG-5 A; coluna analítica Dionex AS-5 A, coluna supressora Dionex AMMS c/25 mM de H₂SO₄
2. Detector de Condutividade elétrica
3. Fase móvel 1,5 mM de NaOH
4. Eluição isocrática
5. Vazão de 1.0 ml/min
6. Volume injetado - 500 µl

6.3.3.5 Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio - ICP-AES

A técnica de ICP-AES foi utilizada nas determinações de Cr-U e Ni-U, em amostras de urina de trabalhadores expostos, com o objetivo de comparar os resultados com os obtidos pela técnica de espectrofotome-

tria de absorção atômica com forno de grafite. As análises com ICP-AES foram realizadas no laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os resultados encontram-se no capítulo 7, no item de tratamento estatístico das avaliações realizadas no monitoramento ambiental, biológico e das avaliações otorrinolaringológicas.

6.3.3.4 Validação da metodologia

Nas análises realizadas com EAA-FG, no amostrador automático eram colocados em várias posições soluções-padrão, além da mesma amostra ser colocada em cubetas diferentes, para checar o desempenho do aparelho, bem como possíveis contaminações. Todas as análises eram feitas em triplicatas. Nas análises realizadas em EEA-com chama, o mesmo tipo de procedimento era adotado, bem como para análises de creatinina realizadas pelo espectrofotômetro visível e U.V., sendo feitas duplicatas das medidas realizadas.

6.4 Cálculos e estatística

Para correlações, regressões, testes de t'Student e outros cálculos estatísticos, foi utilizado o software SAS - Statistical Analyses System - versão 6. Também foi utilizado o software EPIINFO - versão 6. A interpretação dos dados estatísticos foi feita por Marco Antonio Bussacos, estatístico da Fundacentro.

6.5 Avaliação otorrinolaringológica

Na avaliação otorrinolaringológica, nos exames de rinoscopia, foi utilizada fibra ótica com registro das alterações das vias aéreas superiores em vídeo. A Dra. Signe Schuster Grael, responsável pelos exames, estabeleceu os seguintes critérios para caracterizar as lesões nas vias aéreas superiores:

- I = exame normal;
- II = lesões iniciais/inespecíficas - foram consideradas a hiperemia (quando a mucosa nasal fica avermelhada) e a rinite alérgica;
- III = lesões médias/avançadas - foram consideradas a isquemia (quando a mucosa nasal fica esbranquiçada, o que indica falta de irrigação sanguínea, devida às lesões causadas pelos contaminantes químicos), as ulcerações superficiais e profundas (com sangramento do septo nasal) e a perfuração do septo nasal.

7

Resultados

7.1 Métodos analíticos

A análise estatística foi utilizada para comparar os resultados dos métodos analíticos EAA-FG com ICP, bem como para verificar possíveis correlações e regressões entre os resultados ambientais e biológicos (Cr-ar e Cr-U; Ni-ar e Ni-U; Zn-ar e Zn-U; Cr-U_f – Cr-U_i; Ni-U_f – Ni-U_i; Zn-U_f – Zn-U_i).

Para as variáveis consideradas no estudo foram utilizadas as seguintes análises estatísticas:

- diferença entre as médias (teste de t'Student)
- correlação linear de Pearson
- regressão linear simples
- regressão linear múltipla - *stepwise*

7.1.1 Comparação entre duas técnicas analíticas: Absorção Atômica com Forno de Grafite e ICP

7.1.1.1 Diferenças entre as médias (t'Student)

O objetivo é verificar se as duas técnicas analíticas produzem o mesmo valor para as amostras analisadas segundo os seguintes tipos de contaminantes: cromo em solução ácido acético/acetato (extração do cromo ambiental), cromo urinário Cr-U e níquel urinário Ni-U.

Foi criada a variável: DIF1, definida como $DIF1 = \text{forno} - \text{ICP}$, utilizando-se como unidade de concentração $\mu\text{g/l}$.

As hipóteses estatísticas são:

1. Hipótese nula (H_0) = $DIF = 0 \Rightarrow$ significa que os resultados obtidos pelo “forno” (forno de grafite) não diferem daqueles de “ICP”.
2. Hipótese alternativa (H_a) = $DIF \neq 0$.

O teste estatístico foi t'Student, bi – caudal com $\alpha = 0,05$.

Resultados

Analito	Valor de t'Student	N	P
Cr em HAc/Ac ⁻	-1,53	39	0,1350 (não significativo)
Ni-U	3,27	65	0,0017 (significativo)

Legenda: HAc/Ac⁻ = extrato ácido acético/acetato de sódio

Comentários

Para o cromo hexavalente extraído do filtro de PVC com o tampão HAc/Ac⁻ não se rejeita a hipótese nula, ou seja, os valores obtidos pelo “Forno” são estatisticamente iguais ao do “ICP”.

Para o níquel urinário Ni-U houve diferença significativa entre os resultados obtidos pelas duas técnicas.

Em relação ao Cr-U, o teste não tem sentido porque em termos ICP observam-se muitos valores abaixo do limite de detecção do ICP.

7.1.1.2 Regressão linear simples

O objetivo foi ajustar um modelo de regressão linear simples entre os resultados provenientes do forno de grafite (variável dependente) com ICP (variável independente), por cromo em solução extratora de ácido acético/acetato de sódio, Ni-U e Cr-U.

Resultados

- Cromo em solução extratora ácido acético/acetato

Obteve-se o seguinte quadro da análise de regressão:

ANOVA

Fonte Variação	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	p
modelo	1	238823788,39	238823788,39	1191,65	0,0001
residuo	37	7415310,9105	200413,80839		
total	38	246239099,3	–	–	–

Pela ANOVA houve bom ajuste linear entre as duas variáveis com o eficiente de determinação $R^2 = 0,9699$, obtendo-se com os parâmetros:

Parâmetro	Valor estimado	p
coeficiente angular	233,97	0,0039 (significativo)
ICP	0,50	0,0001 (significativo)

Conseguindo-se com base nesses parâmetros o modelo:

$$\text{Concentração Forno} = 233,97 + 0,50 \times \text{conc. ICP}$$

- Ni-U e Cr-U

Para esses contaminantes, não foi possível realizar o ajuste linear, uma vez que a maioria dos valores resultaram abaixo do limite de detecção do ICP, principalmente os do Cr-U.

7.2 Análise estatística dos resultados ambientais e biológicos

7.2.1 Correlação linear

O objetivo foi verificar a existência da correlação de Pearson entre Cf média (concentração final urinária média) com Av.Amb. (avaliação ambiental média) segundo os dias da semana, de acordo com cada tipo de contaminante: cromo, níquel e zinco.

Vários estudos têm abordado essa correlação: Franchini et al.⁸, Tola et al.⁸⁰, e era nosso objetivo verificar essas correlações porque se existir boa correlação durante todos os dias da semana, ou na maioria poderemos, por exemplo, utilizar a urina final de sexta-feira para estimar o nível de contaminação dos trabalhadores.

Resultados

- Contaminante: cromo

Concentração urinária final média segundo os dias da semana	Concentração da avaliação ambiental média (Av. Amb) segundo os dias da semana					
	Av. Amb. 2	Av. Amb. 3	Av. Amb. 4	Av. Amb. 5	Av. Amb. 6	Av. Amb. média
C _f 2	0,94 (p = 0,0001)					
C _f 3		0,93 (p = 0,0001)				
C _f 4			0,57 (p = 0,00256)			
C _f 5				0,37 (p = 0,1704)		
C _f 6					0,90 (p = 0,0001)	
C _f média						0,73 (p = 0,00013)

Os valores de p (nível de significância) indicam se os coeficientes encontrados são estatisticamente iguais ou diferentes de zero.

No cromo, verificou-se apenas que no resultado de quinta-feira o coeficiente foi estatisticamente igual a zero. Nos demais dias da semana, todos os coeficientes de correlação foram estatisticamente diferentes de zero, destacando-se os de segunda-feira, terça-feira e sexta-feira.

- Contaminate: níquel

Concentração urinária final média segundo os dias da semana	Concentração da avaliação ambiental média (Av. Amb.) segundo os dias da semana					
	Av. Amb. 2	Av. Amb. 3	Av. Amb. 4	Av. Amb. 5	Av. Amb. 6	Av. Amb. média
C _i 2	0,83 (p = 0,0196)					
C _i 3		-0,39 (p = 0,3871)				
C _i 4			-0,20 (p = 0,6636)			
C _i 5				0,23 (p = 0,5546)		
C _i 6					-0,09 (p = 0,8303)	
C _i média						-0,08 (p = 0,8302)

Os valores de p (nível de significância) indicam se os coeficientes encontrados são estatisticamente iguais ou diferentes de zero.

No níquel, verificou-se apenas que o resultado de segunda-feira teve correlação, sendo que os demais os coeficientes foram estatisticamente iguais a zero.

- Contaminante: zinco

Concentração urinária final média segundo os dias da semana	Concentração da avaliação ambiental média (Av. Amb.) segundo os dias da semana					
	Av. Amb. 2	Av. Amb. 3	Av. Amb. 4	Av. Amb. 5	Av. Amb. 6	Av. Amb. média
C _i 2	0,56 (p = 0,0354)					
C _i 3		0,19 (p = 0,4169)				
C _i 4			-0,02 (p = 0,9090)			

(...)

(...)

Concentração urinária final média segundo os dias da semana	Concentração da avaliação ambiental média (Av. Amb.) segundo os dias da semana					
	Av. Amb. 2	Av. Amb. 3	Av. Amb. 4	Av. Amb. 5	Av. Amb. 6	Av. Amb. média
C _f 5				0,93 (p = 0,0001)		
C _f 6					0,66 (p = 0,135)	
C _f média						0,84 (p = 0,0001)

Os valores de p (nível de significância) indicam se os coeficientes encontrados são estatisticamente iguais ou diferentes de zero.

No zinco, verificou-se apenas que os resultados de segunda-feira e quinta-feira tiveram uma correlação, e nos demais os coeficientes foram estatisticamente iguais a zero.

7.2.2 Diferença entre resultado da urina final e inicial

É efetuada para se verificar se existe diferença entre os valores da urina final U_f e os da urina inicial U_i, segundo os dias da semana, pois a hipótese aventada é de que, conforme o tipo de comaminante e grupo avaliado, podem ocorrer variações, em razão do ciclo circadiano, meia-vida biológica etc.

Foi citada a variável DIF que é a diferença entre o valor da urina final e da urina inicial, conforme os dias da semana ou seja.

$$DIF = \sum_{i=1}^5 (U_f - U_i)$$

Se a distribuição desta variável apresentar predominância de valores positivos, significa que os valores da urina final são maiores que os da urina inicial. Verificou-se que esta distribuição, independente do contaminante, não tem distribuição normal, o que impossibilitou utilizar o teste paramétrico t'Student cujas hipóteses eram:

\overline{dif} = diferença média;

\overline{Ho} : dif. = 0;

\overline{Ha} : dif > 0 (valores positivos)

Adotou-se o teste não-paramétrico Mediana, no qual há necessidade de que a distribuição seja normal. As hipóteses são:

Ho (hipótese nula): $Md \leq 0$

Ha (hipótese alternativa) : $Md > 0$ (distribuição com valores da diferença positivos)

Adotou-se o nível de significância $p = 0,05$.

Resultados

Contaminante	Md	n	P	Conclusão
cromo - urina de exposto	0,91	29	0,0285	Ha (significativo) Ho (rejeitada) $\Rightarrow U_f > U_i$
cromo - urina controle	2,85	6	0,3804	$U_f = U_i$; Ho (não rejeitada) $U_i > U_f$
níquel - urina de exposto	2,85	38	0,9377	$U_f = U_i$; Ho (não rejeitada) $U_i > U_f$
níquel - urina controle	-1,8	16	0,5788	$U_f = U_i$; Ho (não rejeitada) $U_i > U_f$
zinco - urina de exposto	-33,2	67	0,6561	$U_f = U_i$; Ho (não rejeitada) $U_i > U_f$
zinco - urina controle	-403,35	18	0,7070	$U_f = U_i$; Ho (não rejeitada) $U_i > U_f$

7.2.3 Regressão múltipla linear

O objetivo era ajustar um modelo de regressão múltipla com a variável dependente Cf (concentração da urina final), conforme o dia da semana, a outras variáveis (urina final do dia anterior, concentração ambiental nos dias da semana). Essas variáveis foram levadas em consideração, por causa da meia-vida biológica do cromo e níquel que estão entre 17 e 40 horas e o acúmulo do contaminante no organismo, nos diferentes dias da semana (avaliação ambiental de cada dia). Para o zinco não tínhamos nenhuma hipótese, porque ele participa de 40 metais, enzimas e é muito difícil qualquer previsão, mesmo não há diferença significativa entre a urina de trabalhador exposto e não-exposto.

No teste de regressão múltipla linear, o modelo utilizado foi o *stepwise* e quando o coeficiente de determinação R^2 resultar próximo de 1, significa que o ajuste foi bom.

Para analisar as relações das variáveis independentes (urina final do dia anterior, concentração ambiental nos dias da semana) com a variável dependente (C_f concentração da urina final) adotou-se o modelo de regressão múltipla linear *stepwise*. A opção *stepwise* é um procedimento que entre um conjunto de variáveis independentes (X_1, \dots, X_n) determina qual(is) estão mais relacionadas com a variável dependente (Y).

A inclusão ou exclusão de cada variável independente é feita passo a passo (*step*). No final, no modelo da regressão linear múltipla só entrarão as variáveis independentes significativas. Além disso, o modelo irá fornecer “a explicação” de cada variável independente com relação à variável dependente. O valor do nível de significância (α) para entrar no modelo foi de $p = 0,15$, valor pré-fixado pelo software SAS versão 6.06.

Resultados

- Contaminante cromo

Fixando-se o dia da semana, sexta-feira, tendo-se a variável dependente urina final de sexta-feira e as variáveis independentes: Av.Amb.6 (avaliação ambiental de sexta-feira); Av. Amb. 2 (avaliação ambiental de segunda-feira); C_f 4 (concentração urinária de quarta-feira); C_f -5 (concentração urinária de quinta-feira).

No resultado final, pelo procedimento *stepwise*, obteve-se a seguinte equação:

$$C_{f\text{ sexta}} = 1,02 + 1,24. \text{ Av.Amb. } 6^a + (-0,05. \text{ Av.Amb. } 2^a) + 0,56. C_F 5^a - 0,60. C_F 4^a$$

O coeficiente de determinação do modelo R^2 foi de 0,9976, com os respectivos coeficientes parciais das variáveis independentes que entraram no modelo.

Variável	R parcial
Av.Amb. 6 ^a	0,8055
Av.Amb. 2 ^a	0,1563
C_F 4 ^a	0,0193
C_F 5 ^a	0,0165

A Av. Amb. 6^a foi a variável que mais contribuiu 80,55% e a outra mais significativa foi a Av. Amb. 2^a com 15,63%.

Nota-se que, embora no procedimento *stepwise*, as variáveis $C_f 4^a$ e $C_f 5^a$ entraram, pode-se desconsiderá-las uma vez que seus coeficientes parciais resultaram baixos (aproximadamente 2%).

- Contaminante níquel

O mesmo procedimento do cromo foi utilizado para níquel e fixando-se o dia da semana, sexta-feira, o modelo final obtido para:

$$C_{f\text{sexta}} = -2,91 + 1,35. C_{f\text{quinta}} + 1,45.Av.Amb. 2^a - 0,94 Av. Amb. 5^a$$

O coeficiente de determinação do modelo R^2 foi de 0,9999, com respectivos coeficientes parciais das variáveis independentes que entraram no modelo.

Variável	R parcial
$C_f 5^a$	0,8552
Av.Amb. 5^a	0,1224
Av.Amb. 5^a	0,0223

A concentração da urina final de quinta contribuiu com 85,5% e a concentração da avaliação ambiental de quinta com 12,2%, sendo que a concentração ambiental de quarta, com 2%.

- Contaminante zinco

Para o zinco nenhuma variável contribuiu significativamente para o modelo.

7.3 Avaliação quantitativa dos contaminantes no ar e no fluido biológico (urina) do trabalhador relacionada com a avaliação otorrinolaringológica

7.3.1 Características da população trabalhadora avaliada

Os trabalhadores das galvânicas tem pouca qualificação profissional, baixo nível de escolaridade, executam um trabalho extenuante, em locais de trabalho inadequados em sua grande maioria.

Fazem suas refeições em refeitórios improvisados, trazem suas refeições em marmitas de alumínio, pois poucas são as empresas que possuem restaurante próprio. Nos intervalos para café, pela manhã ou a tarde, o café, ou leite, ou café com leite são servidos na grande maioria

das indústrias avaliadas em cada setor ou posto de trabalho, sendo muito comum os trabalhadores “aquecerem” o saquinho de leite nos tanques de água quente existentes em alguns processos, onde foram mergulhadas peças submetidas ao processo galvânico. Na maioria das vezes, o bebedouro está situado dentro da fábrica.

Em muitas empresas, os trabalhadores usam para trabalhar sua própria roupa, utilizando-a durante toda a semana de trabalho, contudo utilizam na grande maioria das empresas, E.P.I. (avental, luvas e botas de borracha). Todos os trabalhadores sem exceção levam as roupas de trabalho para lavar em casa, inclusive o uniforme, quando é fornecido pela empresa.

O trabalho na maioria das vezes é manual, pois existem poucos processos semi-automatizados e automatizados.

Nas Tabelas 11, 12, 13 e 14 temos em relação à população estudada, respectivamente, faixa etária, tempo de serviço, tabagismo e número de trabalhadores avaliados clinicamente por processo produtivo.

Tabela 11 Faixa etária

Nº de trabalhadores	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
451	32,9135255	9,8483645	17,0000000	70,0000000

Tabela 12 Tempo de serviço

Nº de trabalhadores	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
456	5,2741228	6,2096583	0	40,0000000

O mínimo zero indica tempo menor que um ano de serviço.

Tabela 13 Tabagismo

Fuma	Nº de trabalhadores	Porcentagem
sim	174	38,6
não	277	61,4
total	451	100,0

Tabela 14 Número de trabalhadores aliviados clinicamente por tipo de processo galvânico

Processo	Nº de trabalhadores	Porcentagem
anodização	57	12,4
cromo decorativo	66	14,3
cromo duro	18	3,9
niquelação	21	4,6
processos diversos	219	47,5
zincagem	80	17,4
total	461	100,0

Foram avaliados clinicamente 461 trabalhadores. Não foram computados, os trabalhadores que foram avaliados, mas que exerciam função em outros setores. As diferenças dos totais em relação às Tabelas 11, 12 e 13, deram-se em razão dos dados incompletos na ficha de avaliação. Apesar de termos avaliado uma empresa com processo específico de niquelação (21 trabalhadores) o mesmo não está sendo considerado nesse estudo, em razão de os dados terem sido utilizados na dissertação de mestrado de Oliveira¹⁰⁷.

7.3.2 Comparação das indústrias com o mesmo processo galvânico

Algumas considerações são fundamentais: realizamos mais de 3.000 análises químicas e bioquímicas (382 ambientais; 1.521 biológicas e 1.148 de creatinina), além das avaliações médicas e 52 biópsias do septo nasal dos trabalhadores das galvânicas avaliadas. De muitos trabalhadores que exerciam a mesma função daqueles amostrados simultaneamente nas avaliações ambiental e biológica, foi também coletada urina para se verificar o nível de contaminação dos mesmos. Esses dados não constam nas tabelas, mas é citada a faixa de concentração encontrada de Cr-U, Ni-U e Zn-U. Todos esses resultados estão contidos em três bancos de dados: um ambiental e biológico, um médico geral e outro específico para a parte otorrinolaringológica, que aqui utilizamos com autorização da autora, dra. Signe Schuster Grasel.

7.3.2.1 Avaliação do ambiente de trabalho das anodizações

O processo de anodização utiliza principalmente as seguintes substâncias químicas: hidróxido de sódio (desengraxe), soluções de ácidos nítrico, fosfórico e sulfúrico (banho químico), e o ácido sulfúrico de 17 a 30% é utilizado na etapa de anodização (processo descrito no item 3.3.1).

As características mais importantes no estudo da avaliação ambiental estão contidas na Tabela 15.

Tabela 15 Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo das anodizações

Empresa	Processo	Número de tanques de anodização	Sistema de exaustão	Ventilação natural	Ritmo de trabalho	Permanência dos trabalhadores perto dos banhos
1	manual	4	inexistente	regular	regular	constante
2	manual	3	apenas no banho químico	péssima	regular	30 minutos por hora de trabalho
3	manual	3	inexistente	regular	regular	30 minutos por hora de trabalho
4	semiauto-mático	4	existente	boa	intenso	constante
5	manual	4	apenas no banho químico	boa	intenso	constante

Normalmente os parâmetros operacionais utilizados nos banhos de anodização são: 15 a 17V; 800 a 1600A, e o tempo de anodização varia de 20 a 25 minutos. Evidentemente, tanto a amperagem como o tempo de anodização podem variar de acordo com o tamanho e a utilização das peças submetidas ao tratamento de superfície e, em termos de contaminação do ambiente de trabalho, esse é um fator importante, pois quanto maior a quantidade de carga (Q) utilizada no processo anódico maior será a liberação dos gases hidrogênio e oxigênio na anodização, gases esses que dispersam no ambiente em forma de névoa, as soluções contidos nos banhos.

As indústrias 1, 2, 3 e 5 trabalham com peças pequenas e a indústria 4 com peças grandes, utilizando ponte rolante na colocação das ganchas nos 7 grandes tanques existentes (2 m de largura x 8 m de comprimento).

Na indústria 1, os banhos de anodização são refrigerados, constata-se com isso não só melhora na qualidade da anodização, como a contribuição para a diminuição da evolução das névoas de ácido sulfúrico no ambiente de trabalho.

Apenas a indústria 4 possui sistema de ventilação local exaustora nos banhos de anodização, utiliza também espuma seladora, mas pelos resultados das avaliações ambientais contidos na Tabela 16 constata-se claramente que o E.P.C. é ineficaz e que, além disso, provavelmente, a concentração utilizada de espuma seladora nos banhos não foi com certeza a indicada pelo fabricante, fatos que contribuíram para contaminação do ambiente de trabalho. Por ocasião da avaliação, o ar encontrava-se irrespirável tendo sido necessário utilizarmos máscaras.

Nessa indústria as peças eram coloridas por eletrodeposição utilizando-se sais de cobre e de outros íons metálicos em diferentes concentrações, que resultam em as mais variadas cores: marrom, azul, verde, preto etc.

Na avaliação ambiental, dependendo do tamanho da indústria e da quantidade de bombas amostradoras que tínhamos disponíveis, efetuávamos coletas em pontos fixos e/ou individuais. Os resultados das avaliações ambientais e otorrinolaringológicas estão contidos na Tabela 16.

Tabela 16 Avaliação ambiental e médica no processo de anodização

Média geométrica Avaliação ambiental							Avaliação médica Rinoscopia			
E	Contaminante	Local	Fixa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	F	Individual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	T	I	II	III
01	névoas sulfúricas	decapagem	104,5	3		—	4	—	2	2
01	névoas nítricas	decapagem	256,8	3		—	—	—	—	—
01	névoas sulfúricas	tanque 3	338,9	3		—	—	—	—	—
01	névoas sulfúricas	tanque 4	190,5	3		—	—	—	—	—
02	névoas sulfúricas	tanque 1	34,7	3	A1	39,8	4	1	3	—
03	névoas sulfúricas	tanque 1	1.582,2	3		—	10	1	5	4
03	névoas sulfúricas	tanque 2	2.133,6	3		—	—	—	—	—
04	névoas sulfúricas	tanque 1-2	580,2	3	A2	396,5	28	4	8	16
05	névoas sulfúricas	tanque 2	60,5	3	A3	12,7	11	5	8	

Legenda: E = empresa; N = número de amostras; F = função; A1 a A3 = anodizador 1 a 3; T = número de trabalhadores avaliados; I = exame normal; II = lesões iniciais/inespecíficas; III = lesões mádias/avançadas

Analisando esse processo, do ponto de vista da saúde ocupacional e relacionando os resultados das avaliações ambientais com os exames otorrinolaringológicos - rinoscopia, constatamos que apenas duas concentrações das névoas sulfúricas (empresa 3) ultrapassam o L.T. da ACGIH e os valores das concentrações das outras empresas estavam abaixo do L.T.

A Figura 3 mostra a concentração de névoas sulfúricas por empresa, nas avaliações individuais e fixa, comparando-as com o valor do L.T. da ACGIH, e a Figura 4 mostra os resultados dos exames otorrinolaringológicos - rinoscopia.

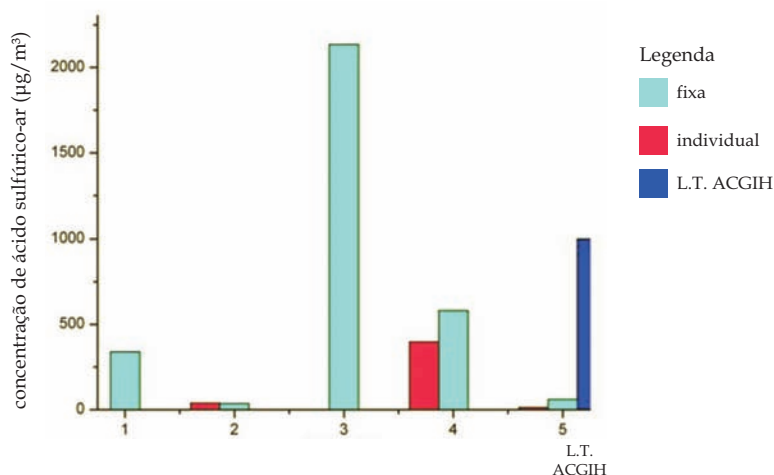


Figura 3 Avaliação ambiental - processo de anodização

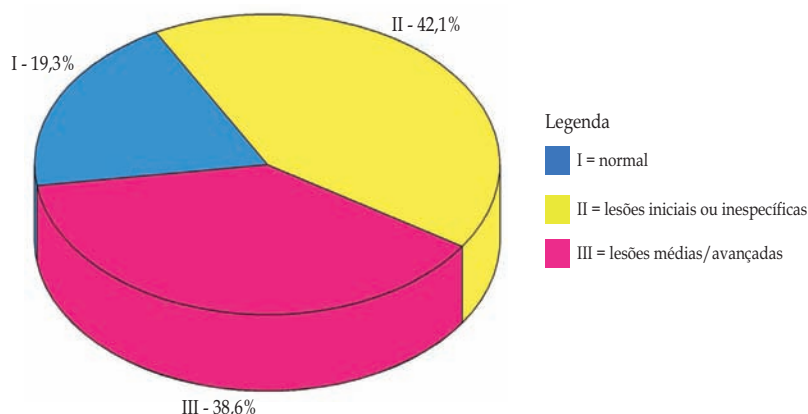


Figura 4 Resultado da rinoscopia dos trabalhadores do processo de anodização

Como constata-se pela Figura 3 as médias geométricas das concentrações das névoas sulfúricas ultrapassa apenas uma vez, o limite de tolerância da ACGIH e as os outros resultados situam-se abaixo da metade do L.T.ACGIH, mas pela Figura 4 os resultados da rinoscopia são assustadores com 38,6% de lesões médias/avançadas. Se acreditássemos que o L.T. estabelecido para esse contaminante fosse correto, as atividades na maioria das empresas avaliadas, deveriam ser interrompidas, porque os valores das avaliações ambientais atingiram o nível de ação (metade do L.T.).

Ressalta-se que os estudos da IARC⁸ comprovam o elevado índice de câncer em trabalhadores submetidos a esse contaminante.

7.3.2.2 Avaliação do ambiente de trabalho do processo de cromo duro

Como já descrevemos no item 3.3.3, no processo de cromo duro, normalmente, as peças a serem cromadas são de aço, recebem na superfície uma camada de cromo que pode chegar até 1 mm de espessura, pois esses tipos de peça são submetidas a intenso atrito. Os banhos são somente de cromo, mas para cilindros utilizados na indústria gráfica, estes são submetidos à cobreação em banho de cobre ácido, antes da cromação.

As características mais importantes no estudo da avaliação ambiental estão contidas na Tabela 17.

Tabela 17 Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo de cromo duro

Empresa	Processo	Número de tanques de cromo	Sistema de exaustão	Ventilação natural	Ritmo de trabalho	Permanência dos trabalhadores perto dos banhos
6 setor 1	semiautomático	6	sim	boa	intenso	constante
6 setor 2	semiautomático	6	sim	boa	regular	15 minutos por hora de trabalho
7	manual	2	sim	boa	regular	15 minutos por hora de trabalho

Normalmente os parâmetros operacionais utilizados nos banhos de cromo duro são: 6 a 12V; 1.200 a 2.200 A, e o tempo de cromação varia de 40 minutos a 24 horas.

É importante ressaltar que apenas 15% da corrente utilizada reduz o Cr-VI a cromo metálico e oitenta e cinco por cento é responsável por re-

ações secundárias que produzem oxigênio e hidrogênio, respectivamente pela oxidação e redução da água. Esses dois gases irão arrastar para o ambiente a solução de ácido crômico contida no banho na forma de névoas, se não houver um sistema de ventilação local exaustora nos banhos.

Na empresa 6 existem dois setores: o setor 1, onde são cromadas peças grandes acima de 300 Kg, que são colocadas no tanque por guindaste-ponte rolante. Nesse setor as peças ficam cromando até 24 horas. O setor 2 é destinado à cromação de peças menores, mas algumas são colocadas nos tanques com auxílio do guindaste e as peças ficam cromando de 5 a 6 horas e recebendo uma camada de 0,1 mm. Nesse setor alguns trabalhadores preparam as peças em uma mesa distante apenas 4 metros dos tanques. Há ainda um banho de cobre ácido, onde as peças cilíndricas ficam cobreado por 3 dias (camada depositada de 3 mm de espessura) antes de receberem a camada de cromo no setor 1. Os tanques de cromação nos 2 setores tem ventilação local exaustora lateral. O piso nos dois setores e de chapa de ferro, e os tanques ficam no nível do piso, sem guarda-corpo que evite a queda do trabalhador dentro do tanque, no caso de escorregar ou mesmo sentir-se mal.

Na empresa 7, os dois tanques de cromação tem ventilação local exaustora lateral. As peças ficam cromando de 40 a 50 minutos.

Na Tabela 18 estão os resultados das avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas das empresas de cromo duro.

Tabela 18 Avaliação ambiental, biológica e médica no processo de cromo duro

Média geométrica Avaliação ambiental							Média geométrica Avaliação biológica			Avaliação médica Rinoscopia			
E	Con	Local	N	Fixa (µg/m³)	F	Indiv (µg/m³)	N	U _{inicial} (µg/g creat.)	U _{final} (µg/g creat.)	T	I	II	III
06	Cr VI	setor 1	5	6,0	C1	2,2	5	7,5	6,5	14	2	3	9
06	Cr VI	setor 2	5	6,3	C2	6,7	5	10,3	13,0	—			
07	Cr VI	galpão	5	10,8	C3	6,5	5	7,6	10,7	4	—	—	4
07	Cr VI	galpão	5	—	C4	7,9	5	15,8	15,9	—			

Legenda: E = empresa; Con = contaminante; N = número de amostras; F = função; Indiv = individual; C1 a C4 = cromador 1 a 4; U_{inicial} = urina inicial; U_{final} = urina final; T = número de trabalhadores avaliados; I = exame normal; II = lesões iniciais/inespecíficas; III = lesões médias/avançadas

Analizando esse processo do ponto de vista da saúde ocupacional, podemos observar que a Figura 5 relaciona as concentrações ambientais e biológica (urina final) e a Figura 6 mostra os resultados dos exames otorrinolaringológicos – rinoscopia.

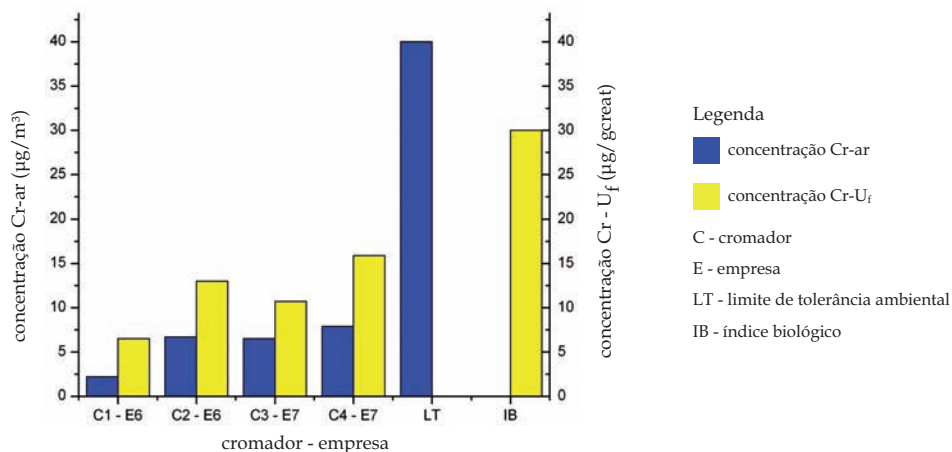


Figura 5 Avaliação ambiental e biológica - processo de cromo duro

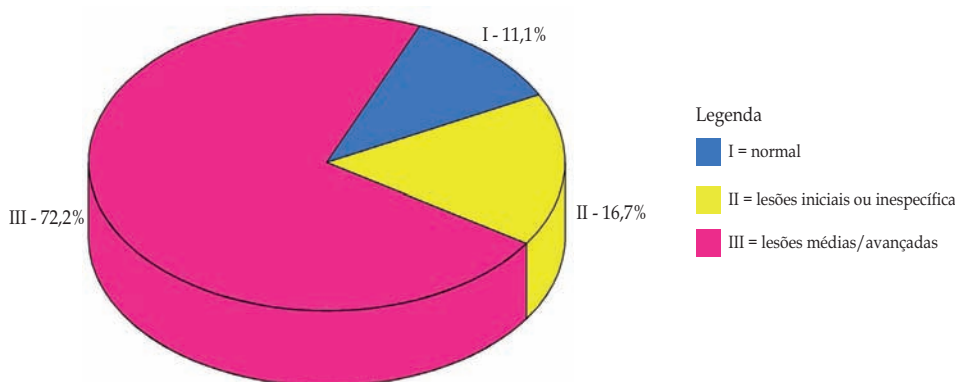


Figura 6 Resultados da rinoscopia dos trabalhadores de cromo duro

De modo geral, no processo de cromo duro, as concentrações de cromo no ar não ultrapassaram o valor de $10,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, portanto valor 4 vezes menor que o L.T. estabelecido pela legislação brasileira. O percentual de lesões médias/avançadas é altíssima: 72,2%. Esse Limite de Tolerância está protegendo os trabalhadores? Observa-se, ainda, que o valor máximo de cromo urinário final excretado é equivalente à metade do índice biológico máximo permitido pela legislação brasileira, $30,0 \mu\text{g}/\text{g}$ de creatinina.

Na empresa 7, de 4 trabalhadores, 2 cromadores apresentavam perfuração do septo nasal, por ocasião da avaliação ambiental. Quatro foram submetidos à biópsia do septo nasal e isso ocorreu um mês depois. Os polidores por ocasião da biópsia, também tinham o septo nasal perfurado, portanto, mais um mês de exposição ao cromo. Os septos desses trabalhadores que já apresentavam ulcerações, perfurou. Um dado importante é que eles trabalham aproximadamente a 8 metros de distância dos tanques do cromação. Essa empresa após a nossa avaliação, por uma simples medida, eliminou o problema de contaminação do ambiente do trabalho, uma vez que o sistema de ventilação local exaustora nos banheiros era ineficaz. O proprietário criou uma proteção por meio de uma tampa de fibra de vidro que cobre o tanque no momento em que as peças estão cromando. Isso melhorou a eficiência de captação. Custou R\$ 100,00. Lamentavelmente, essa medida só foi tomada após os 4 trabalhadores apresentarem perfuração do septo nasal.

7.3.2.3 Avaliação do ambiente de trabalho do processo de cromo decorativo

Como já descrevemos (item 3.3.2), as peças cobreadas, niqueladas e finalmente cromadas. As características mais importantes das empresas de cromo decorativo, no estudo da avaliação ambiental, estão contidas na Tabela 19.

Tabela 19 Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo de cromo decorativo

Empresa	Processo	Número de tanques de cromo	Sistema de exaustão	Ventilação natural	Ritmo de trabalho	Permanência dos trabalhadores perto dos banhos
8	manual	2	sim	boa	intenso	constante
9	manual	2	sim	regular	intenso	constante
10	manual	2	não	ruim	intenso	constante
11	manual	1	sim	ruim	intenso	constante

Normalmente os parâmetros operacionais utilizados nos banhos do cromo decorativo são diferentes para cada tipo de banho do processo; temperatura dos banhos não ultrapassam 25°C, com exceção do banho de cromo que pode chegar a 55°C. O tempo de cromação não ultrapassa 10 minutos. A densidade de corrente é menor que no banho de cromo

duro, tem portanto menor evolução de névoas de ácido crômico. Essas névoas, em virtude de reações secundárias com formação de hidrogênio e oxigênio, também ocorrem nos banhos do cobre alcalino e de níquel. Portanto, no processo de cromo decorativo, normalmente temos uma mistura de contaminantes no ar do ambiente de trabalho, em razão da diversidade dos banhos e, em geral existe ventilação local exaustora apenas na decapagem e no trabalho de cromo. Isso faz com que aumente a potencialidade do risco em função dessa mistura de contaminantes.

Em seguida, daremos uma complementação das empresas, além das já constantes na Tabela 19.

A empresa 8 tem como atividade principal a cromação de plástico. O plástico é submetido inicialmente a uma solução de ácido crômico/sulfúrico que permite a formação de pequenos poros, para depois ocorrer a deposição de níquel químico e, posteriormente, o processo é o do cromo decorativo descrito no item 3.3.2. Nos banhos eletrolíticos somente os de cromo possuem V.L.E. Essa indústria, desde o início do nosso projeto, tem investido em suas instalações, tanto no *lay-out*, quanto no piso, que é de ardósia. Sobre ele colocaram caixas plásticas que têm a vantagem de não acumular água e nem apodrecer. É uma das poucas indústrias que avaliamos, que possui sistema de exaustão no setor de polimento.

A empresa 9 tem piso de cimento e sobre ele caixas de plásticos que evitam o acúmulo de água. Esse piso não é escorregadio. Em um compartimento estão os banhos de desengraxe, cobre alcalino, cobre ácido e níquel eletrolítico e, em um outro, ao lado, dois tanques de cromo com V.L.E. lateral. Nos outros banhos eletrolíticos não existe V.L.E. Há uma sala de decapagem totalmente fechada, sem ventilação, com um tanque do ácido muriático e outro de ácido nítrico, os dois sem V.L.E. que tornam o ar irrespirável. O trabalhador não usa máscara. Há ainda em uma área próxima do polimento um tanque de tetracloroetileno (altura de 2,30 m) que apesar de ter serpentinas de refrigeração, no momento em que o trabalhador retira as peças, exala um cheiro forte característico desse solvente.

A empresa 10 tem condições péssimas em relação ao piso, ventilação natural, e fiação pelo chão. A 5 metros de distância dos tanques de cromo fica a mesa de preparação das gancheiras, na qual trabalham mulheres.

A empresa 11 também tem péssimas condições de ventilação agravado na virtude de possuir pé direito baixo. O tanque de cromo tem V.L.E. lateral.

Na Tabela 20 estão os resultados das avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas realizadas nas empresas de cromo decorativo.

Tabela 20 Avaliação ambiental, biológica e médica no processo de cromo decorativo

Média geométrica Avaliação ambiental						Média geométrica Avaliação biológica			Avaliação médica Rinoscopia			
E	Con	Local	Fixa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	F	Indiv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	U _{inicial} ($\mu\text{g}/\text{g creat.}$)	U _{final} ($\mu\text{g}/\text{g creat.}$)	T	I	II	III
08	Cr VI	tanque 1 e 2	—	C5	0,3	5	2,9	3,0	17	4	7	6
08	Cr VI	tanque 1 e 2	—	C6	0,4	5	3,4	1,7	—	—	—	—
08	Ni	tanque níquel	—	N1	9,0	5	10,1	11,8	—	—	—	—
09	Cr VI	tanque 1	—	C7	0,5	5	1,8	1,0	23	7	11	5
09	Cr VI	tanque 2	—	C8	0,8	5	5,4	3,5	—	—	—	—
09	Ni	setor níquel	—	N2	11,0	5	83,1	45,4	—	—	—	—
10	Cr VI	tanque único	—	C9	1,2	5	1,9	1,92	14	—	5	9
11	Cr VI	tanque 1	—	C10	0,25	5	0,9	0,2	11	5	4	2

Legenda: E = empresa; Con = contaminante; N = número de amostras; F = função; Indiv = individual; C5 a C10 = cromador 5 a 10; U_{inicial} = urina inicial; N1 a N2 = niquelador 1 e 2; U_{final} = urina final; T = número de trabalhadores avaliados; I = normal; II = lesões iniciais/inespecíficas; III = lesões médias/avançadas

Efetuamos nessas empresas somente coleta individual na avaliação ambiental, avaliamos os cromadores e niqueladores, pois não possuíamos bombas amostradoras suficientes.

Na indústria 8, pelo tipo de *lay-out* e pelo ritmo intenso de trabalho, analisamos cromo e níquel nas urinas coletadas dos cromadores e niqueladores, já que os postos de trabalho eram bem próximos. O indicador biológico é uma ferramenta importante na avaliação do ambiente de trabalho, indica se o trabalho está inalando outros contaminantes que podem ter efeito aditivo nas lesões constatadas nos exames otorrinolaringológicos. O Cr-U_f dos três niqueladores N1, N1A e N1B deram resultados semelhantes a trabalhador não exposto: 1,2 a 2,4 $\mu\text{g Cr/g creatinina}$, mas para os cromadores C5 e C6, o Ni-U_f situou-se na faixa de 5,0 a 10,4 $\mu\text{g Ni/g creatinina}$, acima dos valores encontrados para a população não exposta que situa-se na faixa de 1,5 a 3,7 $\mu\text{g Ni/g creatinina}$ ^{17,97}.

Ressalte-se que o cromador C9 da indústria 10 usava máscara e seu cromo urinário apresentou-se semelhante o do não-exposto, apesar de a concentração de cromo no ar, ter sido relativamente baixa. Com

certeza em outros meses, possivelmente, a concentração de cromo no ar estava elevada, pois os resultados dos exames otorrinolaringológicos - rinoscopia foram surpreendentes: de 14 trabalhadores avaliados, 64,3% apresentavam lesões médias/avançadas, comprovando que esse ambiente de trabalho é inadequado para os trabalhadores, e as moças que preparavam as ganchinhas estão dentro desse percentual.

Na Tabela 21 estão contidos os valores de Ni-U dos outros niqueladores das empresas as 8 e 9.

Tabela 21 Avaliação biológica dos niqueladores do processo de cromo decorativo

Empresa	Contaminante	Função	N	Média Geométrica Ni-U _{inicial} (µg/g creat.)	Média Geométrica Ni-U _{final} (µg/g creat.)
8	Ni	N1A	5	20,5	9,4
8	Ni	N1B	5	14,5	18,6
9	Ni	N2A	5	27,2	22,5
9	Ni	N2B	5	35,6	17,3

Legenda: N1A a N2B = niquelador; N = número de amostras

Segundo Oliveira¹⁰⁷, Lauwerys preconiza um limite biológico para o Ni-U de 30,0 µg/g creat. e portanto os niqueladores dessas duas empresas apresentaram valores altos de Ni-U, indicando o alto nível de contaminação do, ambiente de trabalho. Na empresa 9, os resultados da biópsia de um niquelador, indicam células pré-cancerosas. Lamentável, que não exista V.L.E. nos tanques de níquel, fato esse que com certeza evitaria o aparecimento de células pré-cancerosas no niquelador.

Nas Figuras 7 e 8 apresentamos, respectivamente, os resultados das avaliações ambientais e biológicas dos cromadores e niqueladores. Observam-se os resultados biológicos de outros dois niqueladores da empresa 8. Na Figura 9 são apresentados os resultados otorrinolaringológicos - rinoscopia dos trabalhadores do processo de cromo decorativo.

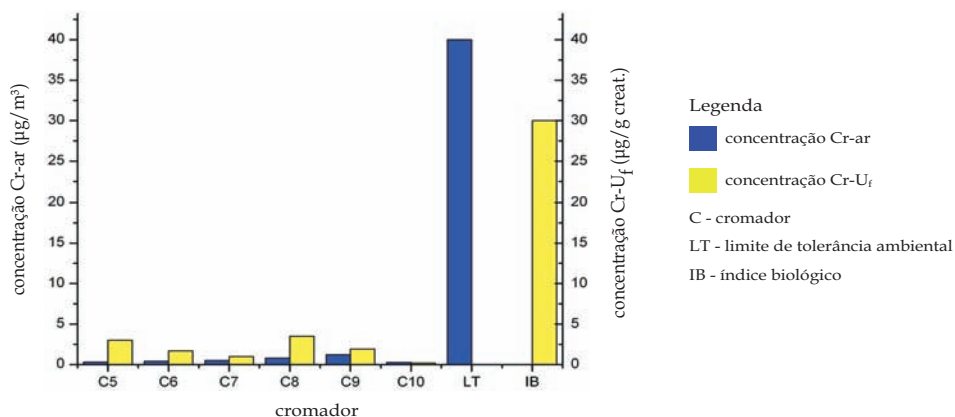


Figura 7 Avaliação ambiental e biológica - processo de cromo decorativo

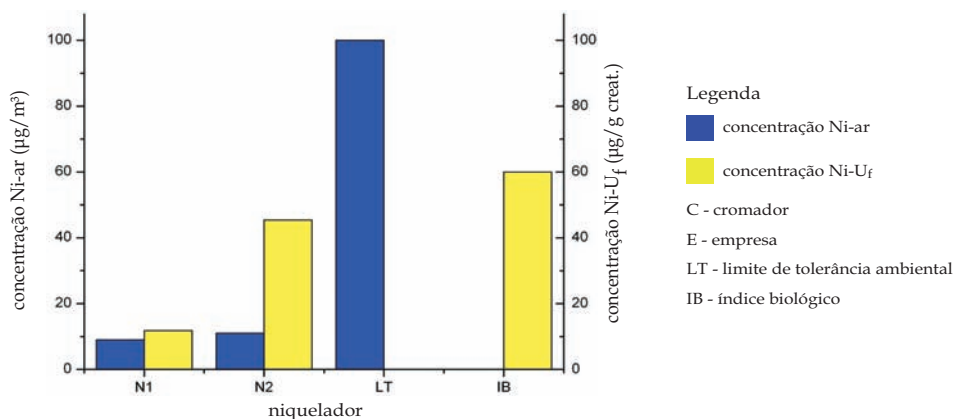


Figura 8 Avaliação ambiental e biológica dos niqueladores - processo de cromo decorativo

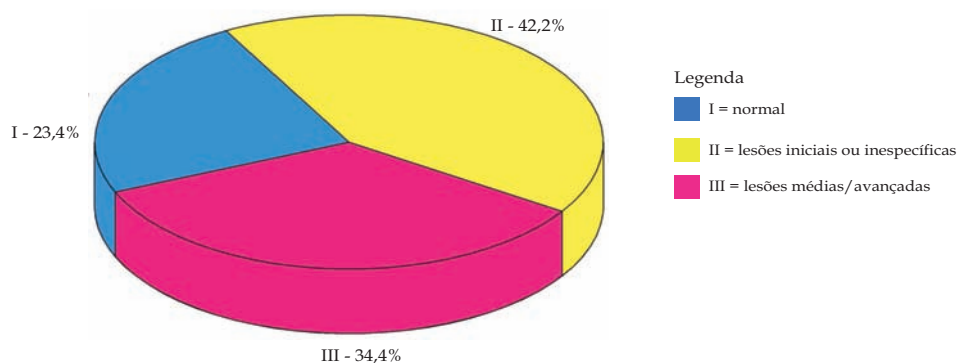


Figura 9 Resultados da rinoscopia dos trabalhadores de cromo decorativo

No processo de cromo decorativo, as concentrações de cromo no ar foram muito baixas, mas com certeza a presença de outros contaminantes no ar do ambiente de trabalho, como o níquel, cobre, cianeto contribuíram para o percentual elevado de lesões médias/avançadas: 34,4%.

7.3.2.4 Avaliação do ambiente de trabalho do processo de zincagem

O processo de zincagem já descrito no item 3.3.4, utiliza em grande escala cianeto de sódio ou de potássio; a maioria das zincagens utiliza o banho de zinco cianídrico. Há empresas que consomem de 18 a 20 ton/ano desse produto.

Das 4 empresas de zincagem avaliadas, 3 utilizavam o zinco cianídrico e 1 era de zinco fundido, também chamado zinco térmico. Embora essa indústria tivesse também a parte eletrolítica, não a avaliamos por não possuímos, nem pessoal e nem bombas amostradoras suficientes.

Na Tabela 22, estão contidas as características mais importantes dessas empresas para o estudo da avaliação ambiental.

Tabela 22 Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo de zincagem

Empresa	Processo	Número de tanques de zinco	Sistema de exaustão	Ventilação natural	Ritmo de trabalho	Permanência dos trabalhadores perto dos banhos
12	manual	5	não	boa	intenso	constante
13	semiautomático	2	não	boa	normal	constante
14	manual	5	não	boa	intenso	constante
15	semiautomático	8	não	regular	intenso	constante

Normalmente os parâmetros operacionais mais utilizados são: 3 a 4 volts, densidade de corrente de 1 a 2 A/dm², mas sempre condicionados às características do banho e tamanho das peças e camada depositada. A temperatura chega a 45°C, mas encontramos banho cianídrico refrigerado, que segundo o proprietário, além de melhorar a qualidade das peças, proporciona economia em cianeto. Daremos em seguida, a complementação das características das empresas, além das constantes na Tabela 22, e que são importantes para podermos interpretar melhor os resultados das avaliações realizadas.

A empresa 12 tinha um *lay-out* caótico e a quase totalidade dos banhos eram rotativos, sendo apenas um, parado. O esforço físico dos trabalhadores era muito grande.

A empresa 13 tinha como atividade principal a zincagem a fogo, as peças normalmente grandes eram colocadas por meio de pontes rolantes nos tachos de zinco fundido com temperatura ao redor de 450°C. Havia dois setores: um denominado tacho pequeno para peças menores e o outro denominado tacho grande para peças maiores. As peças passam por tanques muito grandes, seguindo a etapa: desengraxe, decapagem, banho com solução de cloreto de zinco, zinco fundido e apassivação com solução de cromato de sódio. Ao contrário do zinco eletrolítico, coletamos no ar do ambiente de trabalho fumos metálicos, óxido do zinco. O processo de galvanização é extremamente perigoso em função das queimaduras que podem ocorrer quando a peça molhada desce no tacho de zinco fundido. Em virtude do choque térmico, ocorrem explosões que respingam zinco fundido para todos os lados. Apesar do alarme que soa para alertar o pessoal sempre que isso acontece, existem poucos anteparos para evitar queda das fagulhas nos trabalhadores. O aspecto primordial nessa empresa é trabalhar a segurança. Além disso, os operários que comandam as pontes rolantes ficam numa cabine muito pequena, recebendo todo o calor proveniente dos tachos.

A empresa 14 tem piso de polipropileno rígido que não acumula água e não é escorregadio. Tem ótimo *lay-out* na área de zincagem, mas um pouco desorganizado no setor de decapagem, pé direito baixo, ventilação natural regular, apesar de todos os tanques de decapagem possuírem V.L.E. multifresta que é a mais indicada para o processo galvânico. Um dos maiores problemas desse setor é que as gancheiras passam de um tanque para outro situado em lados opostos e derramam a solução de ácido clorídrico pelo piso que é de madeira. Um dos aspectos importantes que observamos no banho de zinco, é que eles eram refrigerados, diminuindo a perda por evaporação e conseqüentemente proporcionando economia de cianeto de sódio, muito usado nesse processo. Vale ressaltar que toda a parte elétrica era blindada e diminuía o risco de acidentes pelo pouco desgaste das chaves e que havia caixas de controle automático de tempo, voltagem e amperagem, melhorando assim a qualidade das peças já que se pode controlar exatamente a quantidade de carga necessária à deposição eletrolítica e evitar perda por excesso de camada depositada ou pela rejeição das peças pelo controle de qualidade em razão de menor camada depositada.

A empresa 15 possui processos totalmente automatizados de zinco rotativo e zinco parado, programados de acordo com as especificações do cliente. Também possui setores de zinco, cádmio rotativo, dois tanques. Um dos problemas cruciais é o desengraxe eletrolítico que utiliza hidróxido de sódio e cianeto de sódio, produzindo grande quantidade de gás hidrogênio que arrasta a solução contida no banho em forma de névoas exalando cheiro forte e irritante.

Na Tabela 23 estão contidos os resultado das avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas doa trabalhadores de zincagem.

Tabela 23 Avaliação ambiental, biológica e médica no processo de zincagem

Média geométrica Avaliação ambiental							Média geométrica Avaliação biológica			Avaliação médica Rinoscopia			
E	Con	Local	N	Fixa (µg/m³)	F	Indiv (µg/m³)	N	U _{inicial} (µg/g creat.)	U _{final} (µg/g creat.)	T	I	II	III
12	Zn	galpão	5	—	Z1	12,1	5	316,0	245,4	9	3	5	1
12	Zn	galpão	5	—	Z2	15,2	5	326,3	382,7	—	—	—	—
12	Zn	galpão	5	—	Z3	9,5	5	418,5	197,4	—	—	—	—
12	Zn	galpão	5	—	Z4	9,9	5	471,6	220,5	—	—	—	—
13	Zn	tacho grande	3	—	Z5	3.967,0	3	474,2	691,3	28	2	24	2
13	Zn	tacho peq.	3	—	Z6	6.916,9	3	588,8	1.252,5	—	—	—	—
14	Zn	Zn rotativo	4	—	Z7	5,9	4	434,0	445,4	14	6	6	2
14	Zn	Zn parado	4	—	Z8	6,6	4	275,2	267,5	—	—	—	—
14	HCl	dec.2	3	75,2						—	—	—	—
14	HCl	dec.4	3	76,1						—	—	—	—
14	HCl	dec.3	3	69,6						—	—	—	—
15	Zn	Zn parado autom.	3		Z9	4,1	3	391,7	426,9	29	16	8	5
15	Zn	Zn parado manual	3		Z10	7,2	3	225,8	119,6	—	—	—	—
15	Zn	Zn rotativo	3		Z11	3,8	3	276,0	208,0	—	—	—	—

Legenda: E = empresa; Con = contaminante; dec. = decapagem; N = número de amostras; F = função; Indiv = individual; Z1 a Z11 = zincador 1 a 11; U_{inicial} = urina inicial; U_{final} = urina final; T = número de trabalhadores avaliados; I = normal; II = lesões iniciais/inespecíficas; III = lesões médias/avançadas

Na empresa 12, além dos zincadores Z1 a Z4, coletamos, urina no início e final do período de trabalho de mais cinco zincadores. As concentrações de zinco urinário Zn-U situaram-se na faixa de 111,9-441,0 (µg de Zn/g creatinina) valores idênticos e até menores do que as urinas-controle que coletamos de prensistas e trabalhadores de galvânica não-

expostos ao zinco. Nessa empresa o percentual de lesões médias/avançadas foi alto: 64,3%.

Na empresa 13 apesar de as concentrações de zinco no ar terem sido muito altas, o zinco urinário apresentou valores idênticos aos do zinco eletrolítico. Isso evidentemente está diretamente ligado ao tamanho das partículas e à solubilidade do óxido de zinco o que resulta em pequena absorção pelas vias aéreas superiores e pulmão. Nas avaliações otorrinolaringológicas constatou-se 85,7% com lesões iniciais/inespecífica.

Na empresa 14, a avaliação que efetuamos nos tanques de decapagem, mostrou que a velocidade de captação não era adequada, porque encontramos concentrações de névoas de ácido clorídrico de quase 80,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ apesar do limite de tolerância ser de 1,0 mg/m^3 . O percentual de lesões médias/avançadas nessa empresa foi de 14,3%, mas em 42,9% dos trabalhadores constataram-se lesões iniciais/inespecíficas.

Na empresa 15, os banhos de decapagem a V.L.E. foram ineficazes já que a concentração de ácido clorídrico resultou na média geométrica de 180,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Foram coletadas urinas de mais 6 zincadores, mas a concentração de Zn-U não é maior do que a de trabalhadores não-expostos. Talvez devido ao pé direito muito alto e por termos processo automatizado em quase a totalidade da indústria, o percentual de lesões iniciais e médias/avançadas, foram menores que as outras empresas de zincagem, respectivamente, 27,6% e 17,2%.

A Figura 10, mostra a relação do Zn-ar e Zn-U_f dos zincadores avaliados e a Figura 11 mostra os resultados gerais dos exames otorrinolaringológicos - rinoscopia.

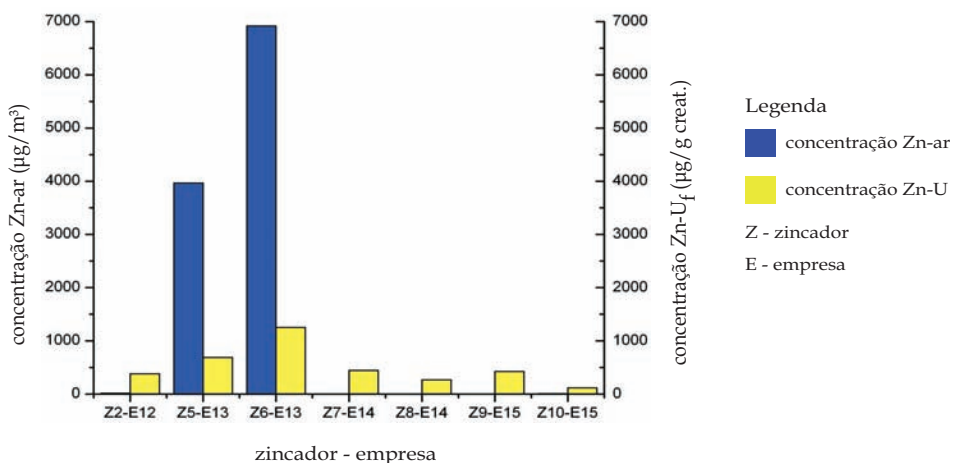


Figura 10 Avaliação ambiental e biológica - processo de zincagem

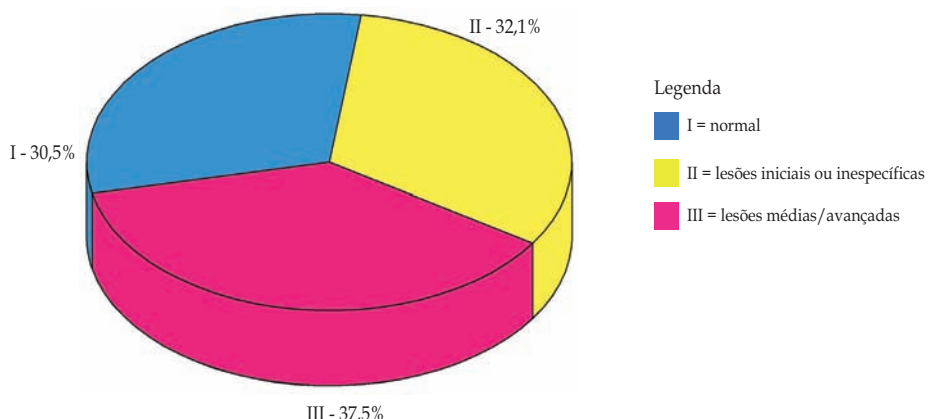


Figura 11 Resultados da rinoscopia dos trabalhadores do processo de zincagem

Há poucos trabalhos na área de Saúde Ocupacional sobre zinco, e a ACGIH estabeleceu, para fumos de zinco (zincagem térmica), L.T. igual a $5,0 \text{ mg/m}^3$ e com teto a $10,0 \text{ mg/m}^3$, mas nada consta na legislação brasileira. Por isso, o resultado de 37,5% de lesões médias/avançadas nos exames otorrinolaringológicos é bastante preocupante, principalmente porque os trabalhadores estão expostos a névoas de zinco, cianeto, hidróxido de sódio e, com certeza, essa mistura potencializa o risco.

7.3.2.5 Avaliação de ambiente de trabalho com processos diversos

Seis empresas foram avaliadas e, em uma delas, o processo era todo computadorizado, trabalhando-se com banhos de latão e de níquel (empresa 16); duas possuíam cromo decorativo, além de zincagem (empresas 17 e 21); uma delas trabalha com níquel químico e cromo duro (empresa 18); uma delas considerada a maior galvanica de processos diversos do mundo (empresa 19) e outra possuía zinco e níquel (empresa 20). A parte de zincagem automatizada.

As características mais importantes para o estudo da avaliação ambiental estão contidas na Tabela 24.

Tabela 24 Características do espaço físico das empresas avaliadas e do processo produtivo de processos diversos

Empresa	Processo	Número de tanques de zinco	Sistema de exaustão	Ventilação natural	Ritmo de trabalho	Permanência dos trabalhadores perto dos banhos
16	computadorizado	não há	todos	regular	normal	constante
17	manual	cromo	os demais	boa	intenso	constante
18	manual	2 de cromo e decapagem	os demais	boa	intenso	constante
19	semiautomático e manual	nenhum	todos	péssima	normal	constante
20	automático e manual	todos	os demais	boa	normal	constante
21	semiautomático e manual	cromo e decapagem	os demais	boa	normal	constante

Em seguida, daremos outras características importantes, além das contidas na Tabela 24.

Na empresa 16, as névoas provenientes dos banhos danificavam os sensores que controlam cada etapa dos banhos. Era comum os banhos estarem em manutenção em virtude desse problema. Os tanques estavam acima do piso e, para verificar o andamento do processo havia uma escada e uma plataforma de madeira, situada a 1,0 m de altura do piso. Os zincadores e niqueladores, a não ser para os procedimentos citados anteriormente, ficavam na parte inferior, preparando as gancheiras ou efetuando outras tarefas relativas ao processo.

A empresa 17 é uma empresa metalúrgica que tem a área galvânica com pé direito alto, boa ventilação natural e excelente iluminação, mas péssimo *lay-out*.

Na empresa 18 havia cinco tanques de cromo duro, dois com ventilação local exaustora lateral, mas com os dutos do sistema desconectado e, para se colocar as peças nos tanques utilizava-se a ponte-rolante. Os dois cromadores que trabalhavam praticamente o tempo todo perto do tanque usavam máscaras. Havia um processo de níquel químico, com ventilação local exaustora lateral apenas na decapagem, que utilizava uma solução de ácido sulfúrico e clorídrico. Essa exaustão era ineficaz porque, quando o trabalhador levantava a gancheira, a maior parte das

névoas não era captada. A mesa de preparação das gancheiras, tanto para o cromo duro como para o níquel, ficava perto dos banhos, e, portanto, os trabalhadores inalavam as névoas do cromo e as de níquel. Coletamos urina de mais 5 cromadores e de mais 4 niqueladores e avaliamos Cr-U, Ni-U. Usamos ainda as urinas coletadas como urina controle para zinco, já que esse elemento não era utilizado na empresa.

A empresa 19 é considerada a maior galvânica do mundo. Os processos galvânicos ocupam dois galpões enormes, com pé direito muito alto, mas ventilação natural péssima, que dificulta a renovação do ar do ambiente de trabalho. Avaliamos o ambiente de trabalho durante duas semanas e no galpão 1, tínhamos: zincagem - linha 1 e linha 2 de zinco parado. Nessas duas linhas, as gancheiras eram colocadas nos tanques por meio de ponte-rolante. Na linha de cromação os dois cromadores usavam máscara com filtro adequado. Avaliamos Ni-U (niquelador da linha de douração e do apassivador da linha de zinco), Cr-U (apassivador da linha de linha de zinco) e Zn-U de zincadores das linhas de zincagem.

No galpão 2, havia um processo manual de zinco e níquel rotativos e, outro de zinco rotativo semi-automatizado.

Na empresa 20, tínhamos 2 galpões separados: um com duas linhas automáticas de zinco, um de zinco parado e outro rotativo, com V.L.E. na parte de decapagem. Para acompanhar o processo, os trabalhadores ficavam numa plataforma de madeira 1,5 metro acima do nível do chão. Como a parte superior dos tanques ficava no nível do piso dessa plataforma, sem guarda-corpo, havia o risco de queda fatal dos trabalhadores dentro dos tanques, pois a maioria dos tanques continha solução cianídrica (zinco cianídrico). O outro galpão possuía banhos de níquel e estanho.

Na empresa 21, havia dois setores separados: um de cromo decorativo e outro de zinco parado, zinco e níquel rotativos. O setor de cromo decorativo era novo, com V.L.E. no banho de cromo, sendo que o cromador efetuava todas as etapas do processo de cromo decorativo.

Na Tabela 25, estão contidos os resultados das avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas em processos diversos.

Tabela 25 Avaliação ambiental, biológica e médica em processos diversos

Média geométrica Avaliação ambiental							Média geométrica Avaliação biológica			Avaliação médica Rinoscopia			
E	Con	Local	N	Fixa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	F	Indiv ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	U _{inicial} ($\mu\text{g}/\text{g}$ creat.)	U _{final} ($\mu\text{g}/\text{g}$ creat.)	T	I	II	III
16	Zn	galpão	5	—	Z12	7,1	5	146,4	272,3	8	3	—	5
16	Zn	galpão	5	—	Z13	4,2	5	652,4	531,2	—	—	—	—
16	Ni	galpão	5		Z12	4,0	5	2,1	5,6	—	—	—	—
17	Cr	t.cromo	5	173,3	C10	76,0	5	8,9	16,7	27	1	9	17
17	Cr	t.cromo	5	—	C11	5,0	5	—	—	—	—	—	—
17	Ni	t.níquel	5	—	N3	12,0	3	1,9	2,4	—	—	—	—
17	Ni	latão/Ni rotativo	5	—	N4	14,1	3	2,2	2,9	—	—	—	—
17	Zn	latão/Ni rotativo	3	—	N4	10,7	4	260,6	221,7	—	—	—	—
17	Zn	latão par.	3	—	LA1	12,4		431,8	443,7	—	—	—	—
18	Cr	t. 1 e 2	5	—	C12	49,21		14,1	21,3	45	4	4	37
18	Cr	t. 2	5	723,6	—					—	—	—	—
18	Cr	t. 1	5	59,5						—	—	—	—
18	Ni	t.níquel	5		N5	38,8	3	10,6	13,7	—	—	—	—
18	Ni	t. 3	1	123,3						—	—	—	—
18	Ni	t. 4	1	79,8						—	—	—	—
19	Cr	t. 1 e 2	5	14,0	C13	3,0	5	1,5	1,3	70	22	29	19
19	Cr	t. 1 e 2	5	—	C14	0,5	5	0,8	0,3	—	—	—	—
19	Ni	níquel.	5	7,3	N6	5,3	5	2,8	5,0	—	—	—	—
19	Zn	linha 2	3	0,5			5			—	—	—	—
19	HCl	linha 2	3	1.596,7			5			—	—	—	—
19	Zn	linha 1	3	0,2			5			—	—	—	—
19	HCl	linha 1	3	1.974,6			5			—	—	—	—
19	Zn/ Ni	galpão 2	3		Z14	0,2	5	590,1	115,1	—	—	—	—
19	Zn	galpão 2	3	0,12			5			—	—	—	—
19	Zn	galpão 2	3	0,2	Z15	0,3	5	215,3	248,1	—	—	—	—

(...)

(...)

Tabela 25 Avaliação ambiental, biológica e médica em processos diversos

Média geométrica Avaliação ambiental							Média geométrica Avaliação biológica			Avaliação médica Rinoscopia			
E	Con	Local	N	Fixa (µg/m³)	F	Indiv (µg/m³)	N	U _{inicial} (µg/g creat.)	U _{final} (µg/g creat.)	T	I	II	III
19	HCl	dec. 1	3	4.015,1			5			—	—	—	—
19	HCl	dec. 2	3	4.548,8			5			—	—	—	—
20	Zn	Zn par.	3	4,2	Z16	15,6	5	124,9	106,6	46	11	31	4
20	Zn	Zn par.	3		Z17	8,0	5			—	—	—	—
20	Zn	Zn rot.	3	3,6			5			—	—	—	—
20	Ni	Ni eletro	5	180,7			5			—	—	—	—
21	Cr	t.cromo	5	0,2	C15	0,07	5	0,2	0,4	23	9	5	9
21	Ni		5		C15		5	2,5	2,4	—	—	—	—
21	Zn	Zn par.	3	2,7	Z18	2,7	5	311,8	359,1	—	—	—	—
21	Zn	Zn rot.	3	3,7			5			—	—	—	—
21	HCl	dec.	3	481,9			5			—	—	—	—
21	Ni	Zn/Ni rotativo	3		NZ1	1,3	5	3,3	4,6	—	—	—	—
21	Zn	Zn/Ni rotativo	3		NZ1	3,2	5	260,0	223,9	—	—	—	—

Legenda: E = empresa; Con = contaminante; N = número de amostras; F = função; Indiv = individual; Z12 a Z18 = zincador 12 e 18; C10 a C15 = cromador 10 a 15; N3 a N6 = niquelador 3 a 6; LA1 = latonista 1; NZ1 = niquelador/zincador 1; dec. = decapagem; rot. = rotativo; par. = parado; U_{inicial} = urina inicial; U_{final} = urina final; T = número de trabalhadores avaliados; I = normal; II = lesões iniciais/inespecíficas; III = lesões médias/avançadas

Na empresa 16, os resultados da rinoscopia mostram que, apesar do processo ser automatizado, mas sem exaustão, o percentual de lesões média/avançadas foi de 62,5%.

Na empresa 17, havia exaustão no banho de cromo, não havendo nos demais, mas um ventilador mal colocado, que jogava as névoas formadas no ambiente para o setor de cromo decorativo, agravando ainda mais a situação do local, já que coleta fixa feita nesse banho deu uma concentração de $173,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ou seja, valor esse superior a 4 vezes o limite de tolerância (L.T.) estabelecido pela legislação brasileira, mostra a ineficácia do seu sistema de exaustão. Além disso, na avaliação individual do cromador C10, a concentração foi de $76,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, quase duas vezes maior que o L.T. Nessa empresa coletamos a urina dos prensistas que

trabalham em outra área, para urina controle de cromo, níquel e zinco. Apesar de as concentrações dos outros contaminantes, tanto no ar como na urina, principalmente o Ni-U e Zn-U, darem valores baixos, o resultado dos exames otorrinolaringológicos é irrefutável quanto a inadequação desse ambiente de trabalho no que diz respeito à Saúde Ocupacional. Houve 63,0% com lesões médias/avançadas.

Na empresa 18, o cromador C12 usava máscara, mas a concentração de cromo hexavalente na avaliação fixa chegou a quase vinte vezes o L.T. estabelecido pela legislação brasileira, saturando o filtro. Mesmo com filtro, a média geométrica do Cr-U_f foi de 21,3 µg/g creatinina. Para os outros cinco cromadores avaliados, o valor mínimo de Cr-U foi de 5,9 µg/g creatinina e o máximo, de 23,7 µg/g creatinina, valores acima da normalidade estabelecida pela lei que é de 5,0 µg/g creatinina. Para esses cromadores, o valor mínimo de Ni-U foi de 1,0 µg/g creatinina e o valor máximo foi de 19,4 µg/g creatinina, mas grande maioria dos resultados situou-se perto da normalidade estabelecida pela legislação internacional, que é de 1,5 a 2,3 µg/g creatinina. No caso dos niqueladores, o Ni-U ficou entre 3,3 e 13,1 µg/g creatinina. O Cr-U ficou entre 4,5 e 12,4 µg/g creatinina valores também fora dos limites legais, mostrando que os niqueladores também inalaram as névoas de ácido crômico, mesmo exercendo sua, atividades a uma distância que variava de 2 a 6 metros, dos tanques de cromo. Os danos a saúde dos trabalhadores foram corroborados pelos resultados otorrinolaringológicos - rinoscopia, quando tivemos um percentual de 82,2% de lesões médias/avançadas.

Na empresa 19, as concentrações de Cr-U dos dois cromadores, estão na faixa das obtidas para trabalhadores não-expostos, porque eles usavam máscaras. Normalmente, não se deve efetuar avaliação biológica de trabalhador com máscara. Mas queríamos verificar a eficiência do filtro. O cromador C10 da empresa 17, usava máscara o tempo todo, e o Cr-U_f foi de 16,7 µg Cr/g creatinina, porque a concentração do Cr-ar, atingiu valores impressionantes: 173,3 µg/m³ e 76,0 µg/m³, respectivamente, nas avaliações fixa e individual. O valor de Ni-U (média geométrica) no niquelador da linha de douração estava fora do valor da normalidade.

No galpão 2, os valores de Ni-U dos niqueladores do banho de níquel rotativo estavam fora da normalidade, ou seja, um pouco acima dos valores para trabalhadores não-expostos. As médias geométricas da avaliação de névoas de ácido clorídrico dos dois tanques de decapagem estão pouco abaixo do L.T., sendo o ar não irrespirável no local, com queixa centralizada dos trabalhadores.

Na empresa 20, efetuamos coleta de urina dos niqueladores, e a média geométrica situou-se um pouco acima dos valores para trabalhadores não-expostos.

Na empresa 21, no setor de cromo decorativo, os resultados da avaliação fixa e individual de cromo no ar resultaram menor que 0,2 µg/m³.

No outro setor, os valores de Ni-U foram ligeiramente acima dos valores normais.

Na Figura 12, são apresentados os resultados comparativos de Cr-ar em relação ao Cr-U e na Figura 13 o resultado geral em termos da avaliação otorrinolaringolôica-exames de rinoscopia, 219 trabalhadores avaliados em empresas com processos diversos.

Com relação a todas as empresas avaliadas, na Figura 14 pode ser observado o percentual dos resultados da rinoscopia e, na Figura 15, o percentual de lesões médias e avançadas nos trabalhadores das 22 empresas avaliadas.

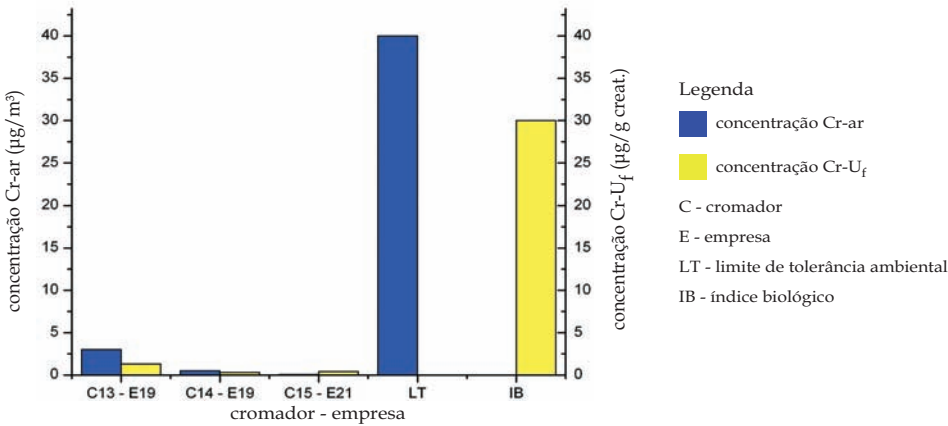


Figura 12 Avaliação ambiental e biológica - cromadores de processo

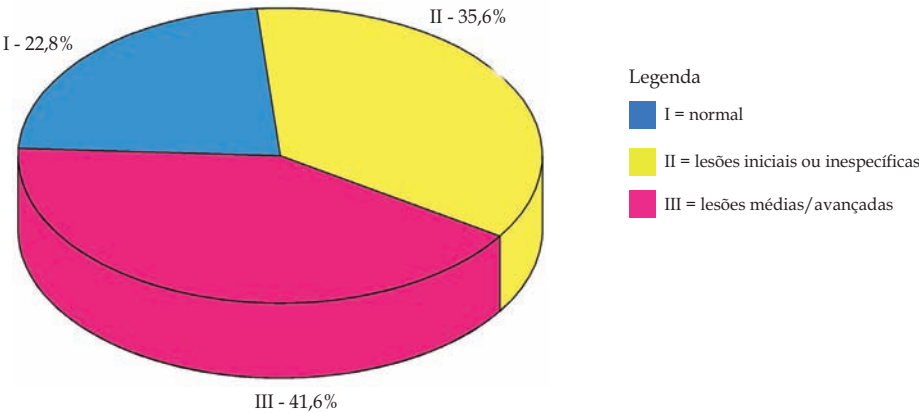


Figura 13 Resultados da rinoscopia dos trabalhadores de processos diversos

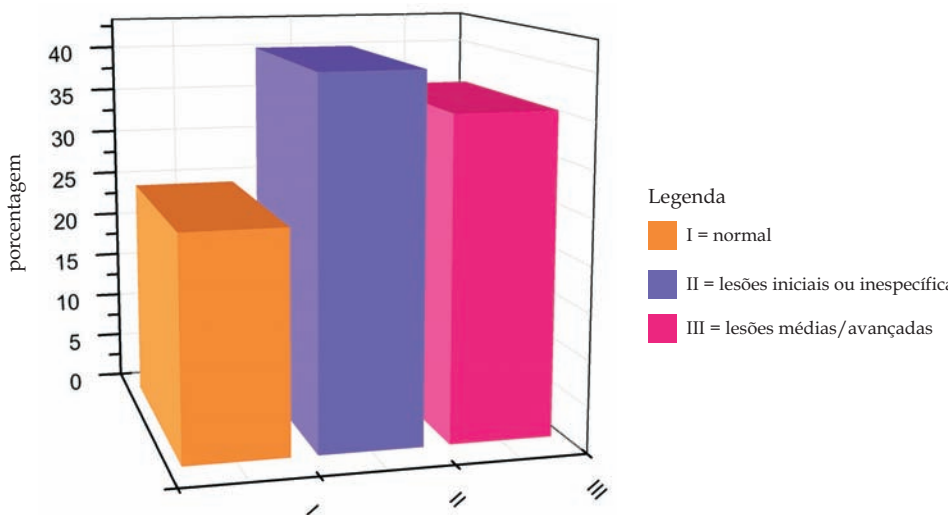


Figura 14 Resultados gerais da rinoscopia

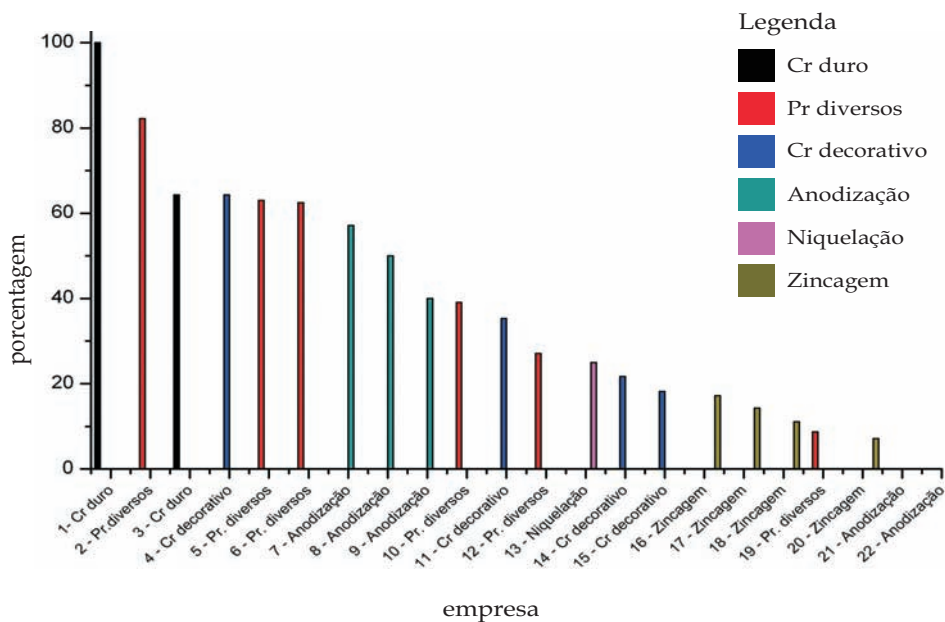


Figura 15 Prevalência de lesões médias e avançadas por empresas

Discussões e conclusões

8.1 Métodos analíticos

Os métodos analíticos utilizados em Saúde Ocupacional estão amplamente estudados, tanto em relação à matriz (filtros, urina, sangue, tecidos) como em relação à especiação.

No que se refere à parte ambiental, o NIOSH desenvolveu diferentes métodos analíticos que foram-se aprimorando, com a eliminação de interferentes.

Assim, quanto à análise de cromo hexavalente no ar, o método que utilizamos foi desenvolvido em nosso mestrado, mas acreditamos ser desnecessária a complexação do cromo hexavalente com APDC, seguida da extração do complexo com metilisobutilcetona, por uma razão muito simples: 97% do cromo existente nas névoas de ácido crômico estão na forma de cromo hexavalente e apenas 3% na forma de cromo trivalente, esclarecendo-se que o cromo hexavalente, por ser um forte oxidante, é o que provoca lesões nas vias aéreas superiores.

Não se pode afirmar que o cromo trivalente existente nas névoas (entre 1 a 3%) não provoque danos ao trabalhador, mas, com certeza, sua contribuição é menor. Por isso, no trabalho analítico podemos ir até a etapa de extração com ácido acético/acetato, excluindo a face de complexação com APDC e a extração do complexo com metilisobutilcetona. O limite de detecção é 0,15 µg/l, utilizando-se somente a solução extratora ácido acético/acetato sem a etapa de complexação. Mas é importante frisar que, para fumos de solda, como o cromo se encontra em mais de uma valência, a especiação é necessária.

O NIOSH desenvolveu novo método⁸⁹, fazendo a mesma extração, com solução de hidróxido de sódio/carbonato de sódio que utiliza para o método colorimétrico, com a leitura do íon cromato em cromatógrafo iônico. O limite de detecção é de 3,5 µg por amostra. Faz observação que o método é menos sensível que o colorimétrico, mas, por outro lado, livre

de interferentes, o que não ocorria com o método colorimétrico, pelo qual íons como zinco e Ferro interferiam na faixa de comprimento de onda do complexo colorido formado pelo cromo -DPC⁹⁰.

Em relação a zinco e níquel no ar, os métodos que utilizamos foram os desenvolvidos pelo NIOSH⁹⁶, com digestão dos filtros com ácido nítrico (concentração final de 1%) e leitura no EAA. O NIOSH também indica outro método com leitura do analito por ICP⁸⁴. A vantagem do ICP é ser uma técnica multielementar, bastante útil para análises de amostras de ar de galvânicas, que apresentam comumente mais de um contaminante.

As névoas sulfúricas, clorídricas e nítricas foram coletadas com filtros de éster de celulose e analisadas por cromatografia iônica nos laboratórios do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O NIOSH utiliza atualmente, para a coleta dos contaminantes citados, tubo com sílica gel e análises do analito por cromatografia iônica⁸⁸, o que não acontecia anteriormente^{85,86,87}, quando iniciamos nosso estudo.

Para as análises de Cr-U e Ni-U, como o cromo e o níquel são encontrados em p.p.b, na urina, com certeza a técnica mais utilizada para análise destes metais em fluídos biológicos é a EAA-FG^{1,17,18,46,76,97,100,101}, livre de interferentes, tendo-se até mesmo o efeito de *background* eliminado, tanto pela diluição da urina, como pelo corretor Zeeman, e a possibilidade de se utilizarem pequenos volumes de amostra (20 a 50 µl) o que não é comum em outras técnicas.

Utilizamos a técnica EAA-FG nas determinações das concentrações de Cr-U e Ni-U (este com a utilização do método otimizado por Oliveira¹⁰⁷), e os limites de detecção foram semelhantes aos encontrados por outros autores que utilizaram a mesma técnica^{17,99,103}. Constatamos¹, ainda, que, nas determinações de Cr-U e Ni-U, temos de ter muito cuidado com a limpeza das janelas e do sensor de temperatura, e quantas determinações foram realizadas com o tubo de grafite, já que acima de 100 determinações devido as carbonizações da matriz (temperatura de pirólise) e as atomizações do metal, há um acúmulo de sais e vapores condensados nos itens citados, provocando erros na leitura da concentração ou absorbância.

A técnica ICP foi proposta pela NIOSH¹⁰⁸ para determinação de metais em urina, mas o tempo gasto na análise é excessivo para trabalho de rotina, 20 horas, além de ser uma técnica menos sensível que o EAA-FG.

Para o zinco, cuja concentração urinária encontra-se a nível de p.p.m., sendo necessária diluição da urina, utilizamos a EAA com chama, com limite de detecção de 5.6 µg/l, excelente para esse tipo de analito. O trabalho de Bertelli et al.⁶⁰ cita várias técnicas de análise de Zn-U, mas fazendo com que as baixas concentrações de Cr-U não sejam detectadas.

Efetuamos, também, um estudo comparativo entre as técnicas EAA-FG e ICP-AES, para extratos acético/acetato contendo Cr-VI, Cr-U e Ni-U.

Pelos resultados estatísticos, utilizando a diferença entre as médias (t'Student), os valores obtidos, para o Cr-VI no extrato acético/acetato, são estatisticamente iguais no que se refere às duas técnicas. Para o Ni-U, houve diferença significativa entre os resultados obtidos pelas duas técnicas. Em relação ao Cr-U, o teste não deve ser feito porque observam-se muitos valores abaixo do limite de detecção do ICP.

Quando utilizamos o modelo de regressão linear simples entre os resultados provenientes do forno de grafite (variável dependente) com ICP (variável independente), para o Cr-VI no extrato acético/acetato, houve, pela ANOVA, um bom ajuste linear entre as duas variáveis com o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9699$, mas, para o Ni-U e Cr-U, não foi possível realizar o ajuste linear, em virtude de os valores se encontrarem abaixo do limite de detecção do ICP, principalmente os do Cr-U.

8.2 A investigação ambiente de trabalho e a relação entre os resultados ambientais, biológicos e otorrinolaringológicos

O estudo de um ambiente de trabalho e de seus efeitos sobre a saúde do trabalhador envolve vários aspectos da ciência e o entrelaçamento de conhecimentos, portanto uma só ferramenta investigativa é pobre para que possamos elucidá-lo de maneira segura. Aspectos do local de trabalho, como ventilação natural, iluminação, pé direito, bem como conhecimento do processo produtivo, são importantes para iniciarmos qualquer estudo.

Temos escutado de trabalhadores, mas também de engenheiros, médicos e profissionais da saúde, empresários e até de químicos frases e perguntas do tipo:

- Meu trabalho é perigoso, trabalho com “essas químicas”. (trabalhador)
- Aqui se usa cromo e quais são os problemas causados por ele? (médico do trabalho)
- Aqui está legal, tem sistema de exaustão. (médicos do trabalho e engenheiros)
- Aqui, o trabalhador usa máscara, ele está protegido. (engenheiro de segurança)
- A gente fornece máscara, mas eles não gostam de usar, por mais que a gente fale. (engenheiro de segurança e empresário)
- Os resultados das avaliações ambiental e biológica, estão O.K., não ultrapassaram os limites de tolerância. (médico do trabalho)

- Em vinte anos de atividade industrial, não encontramos em nossos trabalhadores nenhum dano à saúde, a não ser rinites, mas é claro trabalhamos com cromo. (empresário e químico; nas avaliações otorrinolaringológicas foram constatadas 70% dos trabalhadores com lesões médias/avançadas como ulcerações profundas do septo nasal na sua empresa)
- Não há perigo de o tambor de cianeto ficar perto do ácido acético, se fosse ácido clorídrico sim. (engenheiro de empresa avaliada, no almoxarifado havia um tambor contendo cianeto de sódio, situado a um metro de distância da bombona com ácido acético)

Não são frases imaginárias, são reais. Qual frase é mais verdadeira?

A frase daquele que é considerado, na maioria das vezes, ignorante, sem cultura: o trabalhador.

A frase completa é a seguinte: “Trabalhando aqui o dia inteiro, pegando esse peso, uns 60 quilo(sic), em dois, respirando essas químicas, no final do dia, a garganta está arrebitada”.

Evidentemente, o trabalhador é a principal fonte de informações para que possamos avaliar se o ambiente de trabalho está adequado ou não para a execução das atividades profissionais. Esse contato que temos com eles, no dia-a-dia, reforçado pelos dados das entrevistas individuais e coletivas (anexo 1), trabalho esse coordenado pela socióloga Ágda Aparecida Delia, nos permite classificar o ambiente de trabalho como adequado ou não do ponto de vista da Saúde Ocupacional.

Tarlau¹²² higienista americano já alertou para esse aspecto, de o trabalhador o nosso principal referencial ao estudarmos o ambiente de trabalho. No nosso trabalho, propusemos fazer uma investigação crítica do ambiente de trabalho das galvanicas por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas, no intuito de realizar o “diagnóstico” desse processo produtivo em relação a saúde do trabalhador confrontando com os LTs estabelecidos pela lei.

Avaliamos 5 tipos de processos (niquelação está excluído pelos motivos apresentados no item 7.3.1), encontramos resultados assustadores do ponto de vista da Saúde Ocupacional.

No processo de anodização, que tem como principal contaminante as névoas sulfúricas, encontramos, nos 57 trabalhadores de 5 empresas avaliadas: 38,6% de lesões médias/avançadas nas vias aéreas superiores, além de 42,1% de lesões iniciais/inespecíficas. Esses trabalhadores estavam submetidos a concentrações de névoas sulfúricas, na grande maioria, bem abaixo da metade do L.T. da ACGIH e, um aspecto fundamental, pelos estudos da IARC foram classificadas como carcinogênicas (cap.4).

No processo de cromo duro, de 18 trabalhadores avaliados de 2 empresas encontramos pelos resultados da rinoscopia 72,2% de lesões médias/avançadas nas vias aéreas superiores, para um nível de contaminação de Cr-ar inferior a $8,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor esse 5 vezes menor que o L.T. brasileiro. A concentração máxima de Cr-U excretada foi para esse nível de Cr-ar, $15,9 \mu\text{g}/\text{g}$ de creatinina, um pouco mais do que a metade do limite de tolerância biológico (LTB) que é de $30,0 \mu\text{g}/\text{g}$ de creatinina. Esse nível de contaminação mostra a ineficácia dos V.L.E. existentes nas empresas.

No processo de cromo decorativo, de 66 trabalhadores avaliados de 4 empresas encontramos pelos resultados da rinoscopia, 34,4% de lesões médias/avançadas nas vias aéreas superiores e 42,2% de lesões iniciais/inespecíficas, para um nível de contaminação de Cr-ar máxima de $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mas convém destacar que os trabalhadores estão submetidos a outros contaminantes, como o níquel, cobre, cianeto (cobre alcalino), ácido clorídrico. A concentração de Cr-U foi semelhante à de não-exposto, mas a de Ni-U de 1 trabalhador ultrapassou o L.T.B. da AC-GIH. O Ni-U não consta da nossa legislação. É importante ressaltar que tanto o cromo hexavalente, como o níquel são considerados pela IARC³⁴ carcinogênicos, conforme os inúmeros relatos constante no Capítulo 4. Os resultados da biópsia do septo nasal de um niquelador realizado pela Dra. Signe, indicaram a presença de células pré-cancerosas.

No processo de zincagem, o resultado foi surpreendente, pois não há L.T. para o zinco: 37,5% de lesões médias/avançadas nas vias aéreas superiores em 80 trabalhadores de 4 empresas. Na legislação existem cálculos do L.T. para quando existir mais de um contaminante, na prática, isso não pode ser feito no caso da zincagem, porque o cianeto tem L.T., mas não há para o zinco. Com certeza, o cianeto, seja pela ação do íon, seja pelo meio muito básico, teve um papel aditivo nas lesões otorrinolaringológicas, mas o zinco também provoca ulcerações, segundo relato do Bertelli et al.⁶⁰

Nas 6 empresas de processos diversos, foram avaliados 219 trabalhadores. Os resultados otorrinolaringológicos mostraram: 41,6% de lesões médias/avançadas e 35,6% de lesões iniciais/inespecíficas. Como os trabalhadores eram submetidos a uma “mistura de contaminantes” (todos os citados anteriormente) com certeza havia efeito aditivo que contribuiu para esses resultados, contudo queremos, ressaltar que três empresas contribuíram significativamente para esse elevado perceptual: a empresa 16 que possuía zincagem e niquelação (62,5% de lesões médias/avançadas), a empresa 17, cromação, zincagem e latão (63,0% de lesões médias/avançadas) e a empresa 18, que possuía cromo duro e níquel químico (82,2% de lesões médias/avançadas). Nas empresas 17 e 18, a concentração de Cr-ar (avaliação fixa) ultrapassou aproximadamente 4

e 20 vezes o L.T. Além desses resultados que extrapolaram tudo aquilo que já tínhamos visto até agora, as concentrações do Cr-ar em todas as empresas não foram superiores a $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, portanto valor esse 8 vezes menor que o L.T. da legislação brasileira para o ácido crômico (Cr-VI). Em relação aos outros contaminantes as concentrações máximas foram: Ni-ar = $38,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Zn-ar = $15,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e névoas clorídricas = $4.500 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pelos resultados gerais da rinoscopia, considerando as 22 empresas avaliadas observamos: 35,5% de lesões médias/avançadas e 40,1% de lesões iniciais/inespecíficas.

Não existe na literatura internacional, nenhum trabalho que tenha estudado todos os processos galvânicos de forma global: avaliação ambiental, biológica e médica, além dos constantes no anexo 1, realizado pela equipes do projeto.

Há muitos trabalhos, relativos às galvânicas, a maioria referente a cromações^{15,36,39,41,45,76,83,93}, mas nenhum deles tão amplo como o nosso.

Estudou-se a existência da correlação linear de Pearson entre a concentração final urinária média e a concentração ambiental média, segundo os dias da semana, para os contaminantes avaliados: cromo, níquel e zinco. Para o cromo, apenas no resultado de quinta-feira não foi encontrada boa correlação (o coeficiente encontrado foi estatisticamente igual a zero) mas nos outros dias encontrou-se boa correlação, com ênfase nos resultados de segunda-feira, terça-feira e sexta-feira. Poderíamos utilizar o resultado do cromo urinário de sexta-feira para estimar o nível de exposição do trabalhador a esse contaminante. Os resultados do zinco mostraram boa correlação apenas na segunda-feira e quinta-feira. Para o zinco, que participa de 40 metalo enzimas, é muito difícil se fazer uma previsão, pois segundo Bertelli et al.⁶⁰, Pecora e Iaccarino (1962) mostraram que a concentração de zinco na urina pode aumentar em até 250% em trabalhador exposto. Os nossos resultados estatísticos mostram que a concentração de zinco na urina inicial é maior que a da urina final, tanto no grupo exposto como o do não-exposto. O ciclo circadiano do zinco, estudado por Araki et al.¹²³ pode explicar esse fato, já que o pico de excreção de zinco ocorre no período da manhã.

Pelo método da regressão múltipla linear pudemos verificar que em relação a variável dependente (concentração urinária final) quais outros fatores (variáveis) contribuíram no resultado do coeficiente de determinação R^2 , já que utilizando-se o modelo stepwise o resultado desse coeficiente sendo próximo de 1, o ajuste foi bom. Para o Cr-U, e o Ni-Ur, o R^2 foi próximo de 1, respectivamente, 0,9976 e 0,9999, sendo que para o cromo, as variáveis que mais contribuíram para o resultado da Cr-U_f de sexta-feira foram a concentração da avaliação ambiental da sexta-feira (80,55%) e a outra mais significativa foi a concentração da avaliação am-

biental de segunda-feira (15,63%) e que com esses dois resultados podemos estimar a concentração da urina final de sexta-feira, onde não é feito o monitoramento biológico. Para o níquel, as duas variáveis que mais contribuíram foram a concentração urinária de quinta-feira (85,5%) e a concentração ambiental da quarta (12,2%) e que, se quisemos estimar a concentração urinária de níquel de sexta-feira podemos utilizar esses dois valores.

8.3 Limite de tolerância - parâmetro seguro para preservar a saúde dos trabalhadores?

Na época em que cursei a graduação, ao efetuar fiscalização pelo Conselho Regional de Química, tive a oportunidade de visitar centenas de empresas químicas, que utilizavam diferentes processos industriais. Um fato que me intrigava, era que, na maioria dos lugares, industriais pequenas ou grandes, na cidade de São Paulo e no interior do estado, o ambiente de trabalho era adequado no tocante às condições de trabalho. Não podia imaginar, que viria trabalhar na área de Higiene do Trabalho, contudo, agora vejo-me extremamente preocupado em saber se os chamados LTs são parâmetros que podem ser utilizados para proteger de fato a saúde do trabalhador (aquela época nem sabia da existência desses LTs). Por ocasião, do nosso primeiro trabalho com as cromações¹, por meio dos resultados alcançados tive a convicção de que o L.T. para o Cr-VI não era parâmetro seguro para preservar a saúde do trabalhador.

Infelizmente, é fato que, não só no Brasil, como também em outros países, na prática, esses limites são utilizados como parâmetros seguros, com os quais os trabalhadores estão protegidos em relação à saúde durante toda a sua vida laboral.

Vários artigos fazem revisão ou questionam como esses limites foram estabelecidos pela ACGIH.

Assim, Castleman et.al.¹²⁴, mostra que a criação da ACGIH (governamental) em 1938 e o estabelecimento dos limites de tolerância não foram baseados em estudos científicos, mas em informações de toxicologistas ligados as indústrias, sendo que alguns deles passaram a fazer parte integrante do comitê da ACGIH. O corporativismo era tanto que somente em 1985, a ACGIH permitiu que cientistas interessados participassem de suas reuniões.

A legislação brasileira⁴³, na Norma Regulamentadora 15 define L.T. (baseado na ACGIH): “Entende-se por limite de tolerância, para fins desta Norma, a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente que não causara dano a saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral”.

Arcuri e Cardoso¹²⁵, fazem uma bem cuidada revisão da história dos limites de tolerância. Elas relatam que estudos realizados por Ziem e Castleman¹²⁴ sobre os limites de tolerância, “concluíram que não estão disponíveis dados suficientes de exposição a longo prazo, nem de estudos em animais, com relação a 90% das substâncias químicas que tem os LTs estabelecidos”. No estudo desses autores, considerando uma das substâncias que avaliamos, o ácido sulfúrico, relatam que concentrações de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ provocam câncer na laringe.

Em 3 das 5 anodizações que avaliamos, os resultados encontrados ultrapassaram esse valor, sendo que um foi de 2.133 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (Limite da ACGIH, 1.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Roach e Rappaport¹²⁶, baseando-se nas referências bibliográficas citadas pela ACGIH no estabelecimento dos LT's, mostram que em relação a névoas de ácido sulfúrico: “O L.T. de 1 mg/m^3 ou 1.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ é recomendado para prevenir irritação das vias respiratórias e danos nos dentes” (ACGIH, 1976). E colocam o termo Validação? para mostrar que: “névoas de ácido sulfúrico... não puderam ser detectadas pelo odor, gosto ou irritação... em 15 pessoas expostas de 350 a 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ” (Amdur et al., 1952).

Vasconcelos¹²⁷ no seu artigo “Uma Visão Crítica do Uso de Padrões de Exposição na Vigilância da Saúde no Trabalho” cita que Ahlberg, representante do sindicato dos metalúrgicos no Comitê dos LTs sueco, mostrou-se chocado com a influência das indústrias na definição dos padrões da ACGIH (Castleman et al.¹²⁴) questionando: “quantos trabalhadores em todo o mundo adoeceram ou morreram” em virtude dos limites estabelecidos para protegerem a saúde dos trabalhadores”.

Todos os artigos citados são ricos em informações, de que concentrações muito abaixo dos LT's estabelecidos provocam efeitos adversos a saúde do trabalhador.

A maioria dos trabalhos consultados na área de Saúde Ocupacional, para cromo, níquel e zinco (Tabelas 7,8 e 9) não efetuam relações entre os resultados ambientais, biológicos e médicos. Alguns efetuam avaliações ambientais médicas, considerando os resultados ambientais abaixo do L.T. sem questioná-lo; outros efetuam avaliações ambientais e biológicas considerando como seguro o L.T. e outros só efetuam avaliação médica sem se preocupar com o nível de contaminação do ar do ambiente de trabalho.

Temos convicção e podemos afirmar, que pelos resultados que obtivemos em nosso estudo, que o ambiente de trabalho das galvânicas e extremamente prejudicial a saúde dos trabalhadores. Foram 22 empresas avaliadas com diferentes processos galvânicos, 461 trabalhadores avaliados e mais de 3.000 análises químicas e bioquímicas (332 ambien-

tais, 1.521 biológicas e 1.148 determinações de creatinina) que respaldam esta afirmação.

Perguntamos se os LTs protegem a saúde do trabalhador.

Para concluir, no Brasil, os trabalhadores têm na maioria das indústrias, jornadas estafantes e, em algumas delas, condições de trabalho próximas daquela da Revolução Industrial. Além dos problemas de trabalho, a maioria da nossa população trabalhadora não possui lazer, não passeia nas férias por falta de dinheiro, não tem assistência médica, alimentação e moradia decentes, gasta muito tempo no percurso casa-trabalho-casa, fatores estes que certamente contribuem para agravar sua saúde e diminuir sua resistência aos riscos químicos e físicos a que ela está submetida.

Porque não utilizamos no lugar dos LTs, para os processos industriais já exaustivamente estudados, uma classificação mais rigorosa em termos de proteção da saúde do trabalhador. Utilizam, as vezes, os chamados limites tecnológicos. Ora, em relação ao processo galvânico, tivemos oportunidade de visitar uma empresa na Alemanha, que tinha instalado ventilação local exaustora, em todos os tanques, inclusive no tanque de água quente. Não sentia-se cheiro de produto químico, havendo portanto tecnologia já desenvolvida, para impedir a contaminação do ambiente de trabalho e, conseqüentemente preservando a saúde do trabalhador. Por quê? Legislação rigorosa em termos do ambiente, e na Europa, não há separação em termos de contaminação do ambiente interno (ambiente de trabalho nas empresas) com o ambiente externo (ar, água, solo etc.). Nas empresas, tem-se o engenheiro de ambiente, que é um profissional, encarregado não só de estudar as modificações no processo industrial, visando eliminação de riscos, substituição de produtos perigosos por outros menos perigosos ou atóxicos, bem como, como tratar os efluentes e o seu destino, que inclui reciclagem, venda de subprodutos. Em Barcelona, a borra do tanque de zinco fundido, rica em óxido de zinco, era vendida a fábricas de cosméticos. Aqui em São Paulo, quando implantou-se o projeto Tietê, as empresas foram obrigadas a efetuar o tratamento de efluentes. 95% das galvânicas que visitamos, aproximadamente 140, possuíam esse tratamento, algumas gastando até R\$ 400.000,00. Foram obrigados e cumpriram. E pode-se economizar e muito, pois numa empresa na qual o setor galvânico foi terceirizado, o engenheiro químico responsável, em apenas 5 meses, conseguiu uma economia de R\$ 500.000,00, porque ele era o dono da empresa de terceirização.

Ficar-se exigindo monitoramento ambiental e biológico, que em grande parte não protege e nem preserva a saúde do trabalhador, que quando é afastado de um ambiente contaminado, volta para esse mesmo ambiente de trabalho, após os resultados atingirem “valores normais”. Isso é um desrespeito a vida humana. A única preservação que temos

visto é a fortuna de muitos, que atuam na área da Saúde Ocupacional, infelizmente usando a classe trabalhadora, para os seus objetivos.

Seria possível o trabalhador ser tratado dignamente, com todo ser humano merece, se apenas seguissemos um princípio cristão: “Não faça aos outros aquilo que não quer que te façam”. Seguindo este princípio, empresários, profissionais da área de Saúde Ocupacional, de indústrias e do governo estariam contribuindo para uma sociedade mais justa.

Propostas de continuidade do trabalho

Acreditamos que o objetivo de investigar o ambiente de trabalho das galvânicas por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas, foi alcançado e realizado um “diagnóstico” desse processo produtivo, no que tange a saúde do trabalhador.

Com esses resultados em conjunto com os outras avaliações realizadas pela equipe do projeto “Segurança e Higiene em Galvânicas” e, a partir de reuniões com a direção da fiscalização da Delegacia Regional do Trabalho de São Paulo, teremos condições de propor modificações no ambiente de trabalho das galvânicas, no intuito de torná-lo adequado à saúde dos trabalhadores, a partir de negociações tripartite: sindicato patronal, sindicatos dos trabalhadores e governo.

Todo o trabalho da equipe do projeto tem sido discutido e divulgado entre os sindicatos dos trabalhadores, centros de referência de saúde dos trabalhadores e profissionais da área de saúde ocupacional desde 1996, e que continuam em 1997.

Acreditamos que através dessa discussão, será possível começar a conscientizar a comunidade como um todo, da existência dos problemas e propostas para solucioná-los.

Acreditamos que a continuidade do trabalho será mais que educação de trabalhadores, empresários e profissionais da saúde quanto ao estudo realizado pela equipe do projeto “Segurança e Higiene em Galvânicas”, do que a da parte científica propriamente dita, mas em um estudo dos desengraxes, tanto os orgânicos, como tri e tetracloroetileno, como os inorgânicos, como hidróxido de sódio e cianeto de sódio, poderia se útil.

10

Propostas de mudanças

Algumas medidas podem ser tomadas tanto para se evitar acidentes fatais, como para se melhorar o ambiente de trabalho, no que concerne à saúde do trabalhador. Aqui vão algumas considerações:

- Almojarifado

Os recipientes contendo cianeto devem ser colocados em local separado porque qualquer contato do mesmo com ácidos e com soluções de níquel, zinco, cobre e cromo, já que todas elas são ácidas, com exceção da de cobre alcalino, forma gás cianídrico, que é letal.

O almojarifado deve ser bem-ventilado, com os galões e bombonas bem rotulados, evitando-se rótulos secundários; se usá-los, devem ser escritos com clareza.

Os recipientes ou bombonas contendo ácido nunca devem ser guardados em prateleiras altas.

Deve haver somente uma pessoa responsável pelo almojarifado.

A empresa deve possuir ampolas do nitrito de amilo, porque é o único antídoto em caso de acidente com cianeto.

- Piso

Se possível, o piso deve ser de polipropileno que, apesar de apresentar um custo inicial maior, é mais durável que a madeira, evitando quedas dos trabalhadores, muito freqüentes com os pisos de madeira, deteriorados pelas águas de lavagem e soluções dos banhos.

- Pé direito

O pé direito deve ter mais de 5 metros, para se evitar o acúmulo de vapores no recinto. A lei exige apenas três metros de altura.

- Controle automático de tempo, voltagem e amperagem

Este controle faz que tenhamos peças de melhor qualidade, evitando-se prejuízos e que o trabalhador fique desnecessariamente perto do tanque de eletrodeposição.

- Parte elétrica

As instalações elétricas devem seguir as normal técnicas estabelecidas pela legislação brasileira, e os equipamentos, como motores e polias, devem ter proteção para se evitar acidentes com os trabalhadores.

- Banhos de zinco

Os banhos de zinco com cianeto podem ser refrigerados, conseguindo-se, assim, uma economia de gastos com reagentes bastante significativa e melhorando-se, ainda, a qualidade das peças.

- Preparação das peças

Os trabalhadores que preparam as peças (carga e descarga das gancheiras) deverão executar essa função em sala separada da área dos banhos. Na maioria das vezes, acabam submetidos à contaminação do ambiente pelos produtos químicos emanados dos banhos, além do desconforto causado por fatores ergonômicos: cadeiras inadequadas, posições desconfortáveis e operações repetitivas.

Referências bibliográficas

- 1 SILVA, C. S. Determinação de cromo hexavalente no ambiente de trabalho de galvanoplastias e em fluido biológico de trabalhadores. 1991. 121 f. Dissertação (mestrado em Química Analítica)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-20082008-092003/>>. Acesso em: 11 fev. 2010.
- 2 BERTORELLE, E. Trattato di galvanotecnica. Milano: Hoepli, 1977. 2 v.
- 3 MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. Princípios de química. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990. p. 491-528.
- 4 LOWENHEIN, F. A. (Ed.). Modern electroplating. 3. ed. [S.l.]: Wiley, 1974.
- 5 LEUZE, E.G. (Ed.). Galvanotécnica prática. São Paulo: Polígono: EdUSP, 1973. 2. v.
- 6 MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Organic chemistry. 2. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1969.
- 7 LATIMER, W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2. ed. New York: Prentice-Hall, 1952.
- 8 IARC. Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids; and other industrial chemicals. Lyon: WHO, 1992. (IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to man, v.54).
- 9 STERN, R. M. Chromium compounds: production and occupational exposure. Copenhagen: The Danish Welding Institute, 1982.

10 WHO. Chromium. Geneve, 1988. (Environmental health criteria, n. 61). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>>. Acesso em: 12 fev. 2010.

11 FRANCHINI, R. et al. Chromium. In: ALESSIO, L. et al. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals. Luxembourg: Comissão of the European Communities, p. 97-110, 1984.

12 LANGÅRD, S. Chromium . Porsgrunn: Arbete och Hälsa, 1983. (Criteria document for swedish occupational standards, v. 5).

13 GALVÃO, L. A. C.; COREY, G. Cromo. Geneve: Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, 1987. Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org/bvsea/e/fulltext/cromo/cromo.pdf>>. Acesso em: 22 fev. 2010.

14 BIDSTRUP, P. L.; WAGG, R. Chromium, alloys and compounds. In: PARMEGGIANI, L. (Ed.). ILO Encyclopaedia of occupational health and safety. 3. ed. rev. Geneve: ILO, 1989. v. 1, p. 468-473.

15 LINDBERG, E.; EKHOLM, V.; ULFVARSON, U. Extent and conditions of exposure in the Swedish chrome plating industry. International Archives of Occupational and Environmental Health, Berlin, v. 56, n. 3, p. 197-205, Sept. 1985.

16 LANGÅRD, S.; NORSETH, T. Chromium. In: FRIBERG, L.; GUNNAR, F. N.; VOUK, V. B. (Eds.). Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam: Elsevier; New York: North-Holland Biomedical, 1979. p. 383-397.

17 KIILUNEN, M. Occupational exposure to chromium and nickel in Finland and its estimation by biological monitoring. 1994. 95 f. Tese (doutorado)-Kuopio University, Kuopio, 1994.

18 BAETJER, A. M. et al. Effect of chromium on incidence of lung tumors in mice and rats. A.M.A. Archives of Industrial Health, Chicago, v. 20, n. 2, p. 124-135, Aug. 1959.

19 DONALDSON JR., R.M.; BARRERAS, R. F. Intestinal absorption of trace quantities of chromium. The Journal of Laboratory and Clinical Medicine, Saint Louis, v. 68, n. 3, p. 484-493, Sep. 1966.

20 AITIO, A. et al. Urinary excretion of chromium as an indicator of exposure to trivalent chromium sulphate in leather tanning. International Archives of Occupational and Environmental Health, Berlin, v. 54, n. 3, p. 241-249, Sep. 1984.

- 21 TERAOKA, H. Distribution of 24 elements in the internal organs of normal males and the metallic workers in Japan. *Archives of Environmental Health*, Washington, v. 36, n. 4, p. 155-165, July/Aug. 1981.
- 22 FRANCHINI, R. et al. Chromium. In: ALESSIO, L. et al. *Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals*. Luxembourg: Comission of the European Communities, p. 31-51, 1984.
- 23 TOSSAVAINEN, A. et al. Application of mathematical modelling for assessing the biological half-times of chromium and nickel in field studies. *British Journal of Industrial Medicine*, London, v. 37, n. 3, p. 285-291, Aug. 1980.
- 24 SARGENT, T. III; LIM, T. H; JENSON, R. L. Reduced chromium retention in patients with hemochromatosis, a possible basis of hemochromatotic diabetes. *Metabolism: clinical and experimental*, New York, v. 28, n. 1, p. 70-79, Jan. 1979. In: KIILUNEN, M. *Occupational exposure to chromium and nickel in Finland and its estimation by biological monitoring*. 1994. 95 f. Tese (doutorado)-Kuopio University, Kuopio, 1994.
- 25 BIDSTRUP, P. L.; CASE, R. A. M. Carcinoma of the lung in workmen in the bichromates-producing industry in Great Britain. *British Journal of Industrial Medicine*, London, v. 13, n. 4, p. 260-264, Oct. 1956. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1037712/pdf/brjindmed00224-0032.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2010.
- 26 ENTERLINE, P. E. Respiratory cancer among chromate workers. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, Baltimore, v. 16, n. 8, p. 523-526, Aug. 1974.
- 27 LANGÅRD, S.; ANDERSEN, A. A.; GYLSETH, B. Incidence of cancer among ferrochromium and ferrosilicon workers. *British Journal of Industrial Medicine*, London, v. 37, n. 2, p. 114-120, 1980.
- 28 SATOH, K. B. et al. Epidemiological study of workers engaged in the manufacture of chromium compounds. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, Baltimore, v. 23, n. 12, p. 835-838, Dec. 1981.
- 29 LANGÅRD, S.; VIGANDER, T. Occurrence of lung cancer in workers producing chromium pigments. *British Journal of Industrial Medicine*, London, v. 40, n. 1, p. 71-74, Feb. 1983.
- 30 FRANCHINI, I.; MAGNANI, F.; MUTTI, A. Mortality experience among chromeplating workers. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 9, n. 3, p. 247-252, June 1983.

31 MELKID, A. et al. Incidence of cancer among welders and other workers in a Norwegian shipyard. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 6, n. 15, p. 387-394, Dec. 1989. Disponível em: <<http://www.egilman.com/Documents/Asbestos/Brakes/CATERPILLAR/Documents/SAH%20CATERPILLAR%205/CAT-1016793.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2010.

32 TAKAHASHI, K.; OKUBO, T. A prospective cohort study of chromium plating workers in Japan. *Archives of Environmental Health*, Chicago, v. 45, n. 2, p. 107-111, Mar./Apr. 1990.

33 KORALLUS, U.; ULM, K.; STEINMANN-STEINER-HALDENSTAETT, W. Bronchial carcinoma mortality in the german chromate-producing industry: the effects of process modification. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 65, n. 3, p. 171-178, 1993.

34 IARC. Chromium, nickel and welding. Lyon, 1990. (IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to man, v. 49).

35 NIOSH (Estados Unidos). Occupational exposure to chromic acid criteria. Cincinnati, 1973.

36 GOMES, E. R. Incidence of chromium-induced lesions among electroplating workers in Brazil. *Industrial Medicine and Surgery*, Northbrook, v. 41, n. 12, p. 21-25, Dec. 1972.

37 MUTTI, A. et al. The role of chromium accumulation in the relationship between airborne and urinary chromium in welders. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 43, n. 2, p. 123-133, Apr. 1979.

38 LANGÅRD, S. A survey of respiratory symptoms and lung function in ferrochromium and ferrosilicon workers. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 46, n. 1, p. 1-9, 1980.

39 LINDBERG, E.; HEDENSTIERNA, G. Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function. *Archives of Environmental Health*, Chicago, v. 38, n. 6, p. 367-374, Nov./Dez. 1983.

40 VERSCHOOR, M. A. Renal function of chrome-plating workers and welders. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 60, n. 1, p. 67-70, 1988.

41 BOLLA, L. et al. Rinopatia da esposizione professionale a cromo nell'industria galvanica: aspetti citomorfologici. *La Medicina del Lavoro*, Milano, v. 81, p. 390-398, 1990.

42 SILVA, C. S.; VIEIRA SOBRINHO, F. Medical, biological and workplace environmental monitoring of hexavalent chromium, including exhaust systems evaluation. *Toxicology Letters*, Amsterdam, 1992. Suplemento 144. Resumo P7/P9

43 BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. NR 15: atividades e operações insalubres: anexo n.º 11: agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15_anexo11.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2010.

44 VYSKOCIL, A. et al. Lack of renal changes in stainless steel welders exposed to chromium and nickel. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 18, n. 4, p. 252-256, Aug. 1992.

45 LIN, S. C. et al. Nasal septum lesions caused by chromium exposure among chromium electroplating workers. *American Journal of Industrial Medicine*, New York, v. 26, n. 2, p. 221-228, Aug. 1994.

46 SILVA, C. S.; OLIVEIRA, J. P.; GRASEL, S. S. Medical, biological and workplace environmental monitoring of hexavalent chromium and acid mists. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON OCCUPATIONAL HEALTH, 25., 1996, Stockholm. Anais... [S.l.]: National Institute for Working Life, 1996.

47 LIMA, E. H. et al. Chromium induced nasal lesions: why do they remain so common? In: American Academy of Otolaryngology Annual Meeting, 1996, Washington. Anais... [S.l.]: American Academy of Otolaryngology, 1996. p. 175.

48 WHO. Nickel. Geneve, 1991. (International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria, n. 108).

49 NIOSH (Estados Unidos). Criteria for a recommended standard: occupational exposure to inorganic nickel. Washington: U.S. Government Printing Office, 1977. (Drew publication, 77-164).

50 SUNDERMAN JR., F. W. Nickel and compounds. In: PARMEGGIANI, L. (Ed.). ILO encyclopaedia of occupational health and safety. 3. ed. rev. Geneve, ILO, 1989. v. 1, p. 1438-1440.

51 NORSETH, T.; PISCATOR, M. Nickel. In: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK, V. B. Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam: Elsevier: North-Holland Biomedical, 1979. p. 541-553.

52 ANKE, M. et al. Nickel: an essential element. In: SUNDERMAN JR., F. W. (Ed.). Nickel in the human environment: proceedings of a joint symposium.

sium held at IARC, Lyon, France, 8-11 March 1983. Lyon: IARC; New York: Oxford University, 1984. p. 339-365. (IARC scientific publications, n. 53).

53 SCHROEDER, H. A. A sensible look at air pollutions by metals. *Archives of Environmental Health*, Chicago, v. 21, n. 6, p. 798-806, 1970.

54 ALI, S. A.; GROTTI, A.; RISCALA, C. M. O níquel e suas ações sobre o organismo humano. Rio de Janeiro: Anais Brasileiros de Dermatologia, v. 62, n. 2, p. 85-96, mar./abr. 1987.

55 NAVA, C. et al. I sali di cromo e nichel come causa di dermatite allergica da contatto con detergenti. *La Medicina del Lavoro*, Milano, v.78, n. 5, p. 405-412, 1987.

56 SUNDERMAN JR., F. W. Recent research on nickel carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*, Washington, v. 40, p. 131-141, Aug. 1981.

57 BROWN, S. S.; SUNDERMAN JR., F. J. (Eds.) Nickel toxicology. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NICKEL TOXICOLOGY, 2., 1980, Swansea. Proceedings... London: New York Academic Press, 1980. p. 15-18. In: WHO. Nickel. Geneve, 1991. (Environmental Health Criteria, n. 108).

58 SUNDERMAN JR., F. W. et al. Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. *American Journal of Industrial Medicine*, New York, v. 14, n. 3, p. 257-266, 1988.

59 ELINDER, C. G.; PISCATOR, M. Zinc. In: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK, V. B. (Eds.). Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam: Elsevier: North-Holland Biomedical, 1979. p. 675-685.

60 BERTELLI, G. et al. Zinc In: ALESSIO, L. et al. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals. Luxembourg: Comission of the European Communities, p. 97-110, 1984.

61 CUMPSTON, A. G. Zinc, alloys and compounds. In: PARMEGGIANI, L. (Ed.). ILO encyclopaedia of occupational health and safety. 3. ed. rev. Geneve, ILO, 1989. v. 1, p. 2340-2342.

62 CIRLA, A. M.; PISATI, G.; RATTI, R. Biological evaluation of zinc retention: normal values in adult subjects. *La Medicina del Lavoro*, Milano, v. 71, n. 3, p. 244-250, May/June, 1980.

63 HAMDI, E. A. Chronic exposure to zinc of furnace operators in a brass foundry. *British Journal of Industrial Medicine*, London, v. 26, n. 2, p. 126-134, 1969.

- 64 TRIEBIG, G.; SCHALLER, K. H. Copper. In: ALESSIO, L. et al. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals. Luxembourg: Commission of the European Communities, p. 53-66, 1984.
- 65 PISCATOR, M. Copper. In: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK, V. B. (Eds.). Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam: Elsevier: North-Holland Biomedical, 1979. p. 411-420.
- 66 SCHEINBERG, H. I. Copper, alloys and compounds. In: PARMEGGIANI, L. (Ed.). ILO encyclopaedia of occupational health and safety. 3. ed. rev. Geneva, ILO, 1989. v. 1, p. 546-548.
- 67 LUBIN, J. H. Respiratory cancer among copper smelter workers: recent mortality statistics. *Journal of Occupational Medicine*, Chicago, v. 23, n. 11, p. 779-784, Nov. 1981.
- 68 AHLBORG JR., G. et al. Laryngeal cancer and pickling house vapors. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, Helsinki, v. 7, n. 3, p. 239-240, 1981.
- 69 FORASTIERE, F. Respiratory cancer among soap production workers. *Scandinavian Journal of Environmental Health*, Helsinki, v. 13, n. 3, p. 258-260, June 1987.
- 70 HILT, B. et al. Asbestos exposure, smoking habits, and cancer incidence among production and maintenance workers in an electrochemical plant. *American Journal of Industrial Medicine*, New York, v. 8, n. 6, p. 565-567, 1985.
- 71 BEAUMONT, J. J. et al. Lung cancer mortality in workers exposed to sulfuric acid mist and other acid mists. *Journal of the National Cancer Institute*, Bethesda, v. 79, n. 5, p. 911-921, Nov. 1987. In: IARC. Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids and others industrial chemicals. Lyon, 1992. (IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to man, v. 54).
- 72 SCHEELY, J. W et al. Control technology assessment: metal plating and cleaning operation: NIOSH training operations. Cincinnati: NIOSH, 1984.
- 73 MONSTER, A. C.; ZIELHUIS, R. L. Chlorinated hydrocarbon solvents. In: ALESSIO, L. et al. Human biological monitoring of industrial chemicals series. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1983. p. 45-104. (Chemical series).
- 74 CCOHS. Cyanide poisoning and first aid. Ontario, 1988.

75 CORN, M. Strategies of air sampling. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 11, n. 3, p. 173-180, June 1980. Número especial.

76 LINDBERG, E.; VESTERBERG, O. Monitoring exposure to chromic acid in chromeplating by measuring chromium in urine. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 9, n. 4, p. 333-340, Aug. 1983.

77 POZZOLI, L.; SORDELLI, D.; MAUGERI, H. Programmare di una indagine ambientale e valutazione dei dati. In: POZZOLI, L; MAUGERI, H. *Igiene Industriale*. Milano: La Goliardica Pavese, 1986. p. 675-748.

78 LEIDEL, N. A.; BUSCH, K. A.; LYNCH, J. R. Occupational exposure sampling strategy manual. Cincinnati: NIOSH, 1977. (DHEW publication, 77-173).

79 OSHA. Analytical methods manual. Salt Lake City, 1985.

80 ROACH, S. A. A more rational basis for air sampling programs. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Baltimore, v. 27, n. 1, p. 1-12, Jan./Feb. 1966.

81 BRUNN, I. O.; CAMPBELL, J. S.; HUTZEL, R. L. Evaluation of occupational exposures: a proposed sampling method. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Baltimore, v. 47, n. 4, p. 229-235, Apr. 1986.

82 NIOSH (Estados Unidos). Chromium hexavalent: method 7600. ed. rev. 1989. In: *Manual of analytical methods*. 4. ed. Cincinnati, 1994. v. 1.

83 BLOMQUIST, G.; NILSSON, C. A.; NYGREN, O. Sampling and analysis of hexavalent chromium during exposure to chromic acid mist and welding fumes. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 9, n. 6, p. 489-495, Dec. 1983. Disponível em: <www.sjweh.fi/download.php?abstract_id=2384&file_nro=1>. Acesso em: 25 fev. 2010.

84 NIOSH (Estados Unidos). Elements ICP: method 7300. 1984. In: *Manual of analytical methods*. 3. ed. Cincinnati, 1984. v. 1, pt. 3.

85 NIOSH (Estados Unidos). Hydrogen chloride: measurements research branch: analytical method P&CAM 310. 1979. In: *Manual of analytical methods*. 2. ed. Cincinnati, 1974. v. 5.

86 NIOSH (Estados Unidos). Phosphoric acid: method S333. 1975. In: *Manual of analytical methods*. 2. ed. Cincinnati, 1977. v. 1, t. 3.

87 NIOSH (Estados Unidos). Nitric acid: method S319. 1977. In: Manual of analytical methods. 2. ed. Cincinnati, 1978. v. 4, t. 2.

88 NIOSH (Estados Unidos). Acids, inorganic (IC): method 7903. 1984. In: Manual of analytical methods. 3. ed. Cincinnati, 1994. v. 1, pt. 1.

89 NIOSH (Estados Unidos). Chromium, hexavalent (IC); method 7604. 2. ed. 1994. In: Manual of analytical methods. 4. ed. Cincinnati, 1994. v. 1.

90 ABELL, M. T.; CARLBERG, J. R. A simple reliable method for the determination of airborne hexavalent chromium. American Industrial Hygiene Association, Baltimore, v. 35, n. 4, p. 229-233, Apr. 1974.

91 TOLA, S.; KILPIÖ, J.; VIRTAMO, M. Urinary and plasma concentrations of nickel as indicators of exposure to nickel in an electroplating shop. Journal of Occupational Medicine, Chicago, v. 21, n. 3, p. 184-188, Mar. 1979.

92 CARELLI, G. et al. Interferences in the spectrophotometric S-diphenylcarbazide determination of environmental hexavalent chromium in a chromium and zinc plating plant. Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, Helsinki, v. 7, n. 1, Mar. p. 56-61, 1981. Disponível em: <www.sjweh.fi/download.php?abstract_id=2565&file_nro=1>. Acesso em: 25 fev. 2010.

93 GUILLEMIN, M. P.; BERODE, M. A study of the difference in chromium exposure in workers in two types of electroplating process. The Annals of Occupational Hygiene, Oxford, v. 21, n. 2, p. 105-112, Aug. 1978.

94 LO, F. B.; ARAI, D. K. Determination by atomic spectrometry of chromium on air sampling filters in the presence of iron. American Industrial Hygiene Association Journal, Akron, v. 49, n. 5, p. 207-212, May 1988.

95 PERKIN-ELMER. Analytical methods for atomic absorption spectrometry. Norwalk, 1982.

96 NIOSH (Estados Unidos). General procedure for metals: measurement research branch: analytical method: method P&CAM 173. ed. rev. 1977. In: Manual of analytical methods. 2. ed. Cincinnati, 1977. v. 1, pt. 1.

97 KIILUNEN, M. et al. Analysis storage stability and reference values for urinary chromium and nickel. International Archives of Occupational and Environmental Health, Berlin, v. 59, n. 1, p. 43-50, 1987.

98 BELILES, R. P. Metals. In: CASARETT, L. J.; DOULL, J. Toxicology: the basic science of poisons. 4th ed. New York: Macmillan, 1990. p. 454-502.

99 SJÖGREN, B.; HEDSTRÖM, L.; ULFVARSON, U. Urine chromium as an estimator of air exposure to stainless steel welding fumes. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 51, n. 4, p. 347-354, 1983.

100 ANGERER, J. et al. Occupational chronic exposure to metals. I. Chromium exposure of stainless steel welders biological monitoring. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 59, n. 5, p. 503-512, 1987.

101 SLAVIN, W. Determination of chromium in the environment and in the work place. *Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy*, London, v. 2, p. 8-12, 1981.

102 DAVIDSON, I. W. F.; SECREST, W. L. Determination of chromium in biological materials by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 44, n. 11, p. 1808-1813, Sep. 1972.

103 ROSS, R. T.; GONZALEZ, J. G.; SEGAR, D. A. The direct determination of chromium in urine by selective volatilization with atom reservoir atomic absorption. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 63, n. 1, p. 205-209, Jan. 1973.

104 TOLA, S. et al. Urinary chromium as an indicator of the exposure of welders to chromium. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, Helsinki, v. 3, n. 4, p. 192-202, Dec. 1977.

105 RAHKONEN, E. Evaluation of biological monitoring among stainless steel welders. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 52, n. 3, p. 243-255, 1983.

106 ANGERER, J.; LEHNERT, G. Occupational chronic exposure to metals. II. Nickel exposure of stainless steel welders: biological monitoring. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Berlin, v. 62, n. 1, p. 7-10, 1990.

107 OLIVEIRA, J. P. Monitorização biológica da exposição ocupacional ao níquel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. 1996. 79 f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

108 NIOSH (Estados Unidos). Metals in urine: method 8310. 1984. In: Manual of analytical methods. 3. ed. Cincinnati, 1984. v. 1, pt. 3.

109 TREVISAN, A.; BUZZO, A.; GORI, G. P. Indici biologici nell'esposizione professionale a basse concentrazioni di zinco. La Medicina del Lavoro, Milano, v. 73, n. 6, p. 619-627, nov./dic. 1982.

110 NOMIYAMA, H.; YOTORIYAMA, M.; NOMIYAMA, K. Normal chromium levels in urine and blood of Japanese subjects determined by direct flameless atomic absorption spectrophotometry, and valency of chromium in urine after exposure to hexavalent chromium. American Industrial Hygiene Association Journal, Baltimore, v. 41, n. 2, p. 98-102, Feb. 1980.

111 CAVALLERI, A.; MINOIA, C. Monitoraggio biologico dell'esposizione a Cr(III) e Cr(VI): Analisi multicompartimentale del cromo in urine, plasma ed emazie. In: CONGRESSO NAZIONALE DELLA SOCIETÀ ITALIANA DI MEDICINA DEL LAVORO E IGIENE, 53., 1990, Stresa. Anais... [S.l.: s.n.], [1990?].

112 AITIO, A. et al. Urinary excretion of nickel and chromium in workers of a steel foundry. In: BROWN, S. S.; SUNDERMAN JR., F. W. (Eds.). Progress in nickel toxicology. Oxford: Blackwell, 1985. p. 149-152.

113 MORGAN, L. G.; ROUGE, P. J. A study into the correlation between atmospheric and biological monitoring of nickel in nickel refinery workers. The Annals of Occupational Hygiene, Oxford, v. 22, n. 3, p. 311-317, 1979.

114 RASTOGI, S. K. et al. A survey of chronic bronchitis among brassware workers. The Annals of Occupational Hygiene, Oxford, v. 36, n. 3, p. 283-294, 1992.

115 BRUZONE, M. et al. Indagine su saldatori esposti a fumi di zinco: prevenzione ambientale, indicazioni per il monitoraggio biologico degli esposti. La Medicina del Lavoro, Milano, v. 73, n. 6, p. 619-627, nov./dic. 1982.

116 BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. NR 7: programa de controle médico de saúde ocupacional. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_07_at.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2010.

117 ACGIH. TLVS and BEIS: threshold limit values for chemical substances and physical agents biological exposure indices. Cincinnati, 1996.

- 118 ILO. Occupational exposure limits for airborne toxic substances: a tabular compilation of values from selected countries. Geneve, 1977.
- 119 ACGIH. Guide to occupational exposure values. Cincinnati, 1994.
- 120 TAYLOR, J. K. Quality assurance of chemicals measurements. Boca Raton: Lewis, 1987. p. 78-84.
- 121 DJURIC, D. Determination of carbon disulphide and its metabolites in biological material. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE TOXICOLOGY OF CARBON DISULPHIDE, 1966, Prague. Toxicology of carbon disulphide: proceedings of a symposium. Amsterdam: Excerpta Medica Foundation, 1966. p. 52-61.
- 122 TARLAU, E. S. Industrial hygiene with no limits. American Industrial Hygiene Association Journal, Baltimore, v. 51, n. 1, p. A9-10, Jan. 1990.
- 123 ARAKI, S. et al. Circadian rhythms in the urinary excretion of metals and organic substances in "healthy"men. Archives of Environmental Health, Chicago, v. 38, n. 6, p. 360-366, Nov./Dec. 1983.
- 124 CASTLEMAN, B. I.; ZIEM, G. E. Corporate influence on threshold limit values. American Journal of Industrial Medicine, New York, v. 13, n. 5, p. 531-559, 1988.
- 125 ARCURI, A. S. A.; CARDOSO, L. M. N. Limites de tolerância? Revista Brasileira de Saúde Pública, São Paulo, v. 19, n. 74, p. 99-106, 1991.
- 126 ROACH, S. A.; RAPPAPORT, S. M. But they are not thresholds: a critical analysis of the documentation of threshold limit values. American Journal of Industrial Medicine, New York, v. 17, n. 6, p. 727-753, 1990.
- 127 VASCONCELOS, F. D. Uma visão crítica do uso de padrões de exposição na vigilância da saúde no trabalho. Cadernos de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 588-599, out./dez. 1995. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csp/v11n4/v11n4a06.pdf>>. Acesso em: 26 fev. 2010.

Anexo I

Projetos segurança e higiene em galvanicas

Este projeto desenvolvido pela Fundacentro tem o objetivo principal de avaliar um ambiente de trabalho de forma ampla. Para uma tarefa deste tipo, havia necessidade de integração entre diferentes profissionais e diferentes instituições.

O projeto é:

- multidisciplinar com participação de bioquímicos, educadores, engenheiros de segurança, eletricista e químico: médicos otorrinolaringologista e dermatologista, químicos: técnicos de segurança: sociólogos.
- multiinstitucional com a participação do CEREST - Centro de Referência de Saúde do Trabalhador de São Paulo; da Delegacia Regional do Trabalho/SP; Subdelegacia Regional do Trabalho de Osasco e Sindicato dos Metalúrgicos de Osasco e Sindicato dos Metalúrgicos de São Paulo.

A primeira etapa do projeto constou da aplicação de um questionário técnico-administrativo em 103 galvanicas de São Paulo e região de Osasco (essa amostra foi estabelecida estatisticamente a partir de uma população de 181 galvanicas).

As galvanicas foram classificadas em pequenas (até 10 trabalhadores) médias (10 a 50 trabalhadores) e grandes (acima de 50 trabalhadores). Esta etapa terminou em novembro de 1993 e foi ampliada para todas as empresas de Osasco, atingido um total de 123.

A partir desses dados avaliamos 22 galvanicas divididas nos processos de anodização, zincagem, niquelação, cromo decorativo, cromo duro e processos diversos.

Como critério para a escolha dessas galvanicas consideramos o tamanho da indústria, empresas consideradas qualitativamente boas e ruins do ponto de vista da saúde do trabalhador, número de empregados expostos, processos manuais, semi automatizados e automatizados.

Efetuuou-se:

- avaliação ambiental, biológica, médica, para verificar suas possíveis, correlações.
- avaliação dos sistemas de ventilação local exaustora e elétrico.
- avaliação qualitativa da parte produtiva das empresas (*lay-out*, piso, pé direito, iluminação, almoxarifado etc.).
- aplicação de metodologia qualitativa e para traçar o perfil do trabalhador das galvanicas com vistas à elaboração de um trabalho educacional com esses trabalhadores.

Foram efetuadas entrevistas individuais e coletivas com trabalhadores de Osasco e São Paulo (metodologia qualitativa) e este material serviu de base para o produto da História em Quadrinhos “Galvânicas - O que você precise saber sobre qualidade de vida no trabalho”.

De posse desses dados, simultaneamente, realizou-se e produziu-se:

- mesa redonda em Osasco na Subdelegacia Regional do Trabalho de Osasco com a participação do Sindicato dos Metalúrgicos de Osasco, dos empresários das 6 empresas avaliadas e da Fundacentro. Na ocasião foram entregues relatórios das empresas avaliadas para todos os participantes e parceiros do Projeto. O objetivo da mesa-redonda era iniciar modificações nas empresas para torná-las adequadas do ponto de vista da Saúde Ocupacional.
- vídeo “Cenas da Indústria de Galvanoplastia” para o trabalhador e técnicos das galvanicas abordando os aspectos de saúde, segurança e higiene do trabalho. Foram filmadas 6 empresas com 18 horas de gravação, resultando num vídeo de 20 minutos. Esse vídeo foi selecionado para o II Festival Internacional da Espanha de Vídeo sobre Segurança e Saúde e Festival Internacional de Saúde Ocupacional realizado em Hong Kong. O lançamento do vídeo foi no Sindicato dos Metalúrgicos em Osasco. O vídeo foi produzido pela Tapiri Vídeo, dirigido por Renato Tapajós e vertido para o inglês e espanhol.
- o programa Linha Viva apresentado na TV Manchete recebeu o prêmio “Wladimir Herzog” por 3 temas de saúde ocupacional, sendo um deles sobre as galvanicas assessorado pela equipe do projeto. O programa Linha Viva era produzido com ajuda técnica da Fundacentro.
- História em Quadrinhos - criação do cartunista Domingos Takeshita, produzida pela equipe técnica do projeto. Concluído o esboço, a revista foi lida por 15 trabalhadores de 2 galvanicas que apresentaram sugestões. Foram realizadas reuniões com os Sindicatos de Metalúrgicos de Osasco e São Paulo e técnicos da Fundacentro a fim de se

obter sugestões. Esta História em Quadrinhos produzida e distribuída para os trabalhadores de galvanicas.

- livro sobre Ventilação Local Exaustora elaborado pelo engenheiro Fernando Vieira Sobrinho.
- palestras sobre os resultados ambientais, biológicos e otorrinolaringológicos e sobre o trabalho educacional com os trabalhadores, realizadas no:

1. Sindicato dos Metalúrgicos de Osasco
2. Sindicato dos Metalúrgicos de São Paulo
3. DRT/SP - fiscalização
4. Associação Paulista de Medicina - para médicos do trabalho
5. CEREST - Centro de Referência de Saúde do Trabalhador do Estado de São Paulo

- realização do curso “Saúde e Trabalho na Indústria de Galvanoplastia” em novembro/95 para médicos do trabalho, engenheiros e técnicos de segurança e para profissionais da área de Saúde Ocupacional.
- participamos dos seguintes eventos:

1. II Encontro de Higienistas -apresentação do trabalho: “O Ambiente de Trabalho das Galvanoplastias - Um Estudo Multidisciplinar e Multiinstitucional.

- Autores: Carlos Sérgio da Silva, Janaína Pessoa Oliveira, João Apolinário da Silva.

- artigos aceitos em congressos internacionais:

1. Estocolmo - Suécia - 25th Congresso Internacional de Saúde Ocupacional. Artigo: Medical, Biological and Workplace Environmental Monitoring of Hexavalent Chromium and Acid Mists. Autores: Carlos Sérgio da Silva, Janaína Pessoa Oliveira e Signe Schuster Grasel.

2. Washington - Estados Unidos - Congresso Internacional da Associação Otorrinolaringológica Americana - 100 anos da fundação. Artigo: Chromium induced nasal lesions: Why do they remain so common?

Autores: Oswaldo Laércio Mendonça Cruz, Eliézia Helena de Lima, Signe Schuster Grasel e Carlos Sérgio da Silva.

- visitas técnicas efetuadas e participação em simpósio/curso no exterior:

1. visitas em galvanicas de Barcelona/Espanha (zincagem térmica) e em três empresas na Alemanha (incluindo a fábrica da Mercedes Benz em Sindelfingen/Stuttgart).

2. visita ao National Institute of Occupational Safety and Health - Copenhagen - Dinamarca. - Estudo da substituição de solventes tóxicos

ou atóxicos com emprego e simulação de situações problemas por meio de software.

3. visita ao Instituto Nacional do Meio Ambiente Suécia para conhecimentos dos trabalhos suecos na área ambiental e apresentação no 25th Congresso Internacional de Saúde Ocupacional do trabalho citado anteriormente.

4. participação no I Simpósio Internacional de Monitoramento Biológico realizado em Espoo - Finlândia.

5. participação no curso sobre Avaliação de Riscos Cancerígenos - Estocolmo/Suécia.

Estamos iniciando junto com a DRT/SP uma série de reuniões técnicas, que serão estendidas aos sindicatos dos trabalhadores e de empregados, para que a partir do resultado de nossa pesquisa, possamos propor modificações no ambiente de trabalho para torná-lo adequado às atividades dos trabalhadores.

Aspectos relativos a organização do trabalho

Além dos aspectos médicos, biológicos e ambientais avaliados e que atestam a gravidade das condições de trabalho e suas repercussões na saúde, e imprescindível relacionarmos os problemas derivados da organização do trabalho que corroboram para o agravamento do quadro das doenças e acidentes do trabalho. Os trabalhadores nas indústrias de galvanoplastia estão submetidos, de uma maneira geral, a um conjunto de fatores prejudiciais a qualidade de vida no trabalho.

Foi realizado um levantamento completo, através de metodologia qualitativa (entrevistas com os trabalhadores individual e coletivamente) sob a coordenação e responsabilidade da socióloga Agda Aparecida Delia.

Aqui, sintetizamos, alguns dos principais problemas encontrados:

- jornadas de trabalho prolongadas - horas-extras diárias.
- folgas insuficientes, tendo em vista a jornada de trabalho semanal acrescida de horas-extras e, em alguns casos, a dobra de turno (especialmente nas empresas que adotam o turno de revezamento).
- pausas insuficientes durante a jornada de trabalho tanto para descanso como para a refeição.
- desvio de função e ausência de um quadro de carreira que estimule o potencial produtivo dos trabalhadores.
- ausência de treinamento adequado para a função além da carência de informações quanto aos riscos a que os trabalhadores estão submetidos no exercício da sua atividade.

- esforço físico provocado pela inadequação de bancadas de trabalho, altura e disposição dos tanques para os banhos e de instrumentos de trabalho como gancheiras e baldes.

Foram observados também graves problemas quanto à limpeza e higiene na grande maioria das empresas visitadas. Não tinham espaço adequado para refeitório, tampouco banheiros dentro das normas exigidas pela própria legislação. Os uniformes não são fornecidos pela empresa, com raríssimas exceções. As roupas são de uso pessoal dos trabalhadores, que se gastam rapidamente em contato com os produtos químicos manipulados.

Sobre o livro

Composto em Bookman Old Style 10 (miolo)

Eras Demi ITC 15 (títulos)

em papel pólen 85g/m² (miolo)

e cartão supremo 250g/m² (capa)

no formato 16x23 cm

Tiragem: 2.000

Impressão: Gráfica da Fundacentro

MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

Rua Capote Valente, 710

São Paulo - SP

05409-002

tel.: 3066-6000

www.fundacentro.gov.br