

Q. AN. 29



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**Determinação de Alguns Compostos Tóxicos e Avaliação
da Qualidade do Ar no Local de Trabalho
(Os casos: Indústria de Tintas e Laboratórios)**

Autor:
Custódio Valentim Muianga

Maputo, Novembro de 1998.



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**Determinação de Alguns Compostos Tóxicos e Avaliação
da Qualidade do Ar no Local de Trabalho**
(Os casos: Indústria de Tintas e Laboratórios)

Autor:

- Custódio Valentim Muianga

Supervisores:

- Prof. Doutor Victor Skripets

- dr. Rui Carlos da Maia

U.E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA	
BIBLIOTECA	
R. E.....	15 TL B.....
DATA.....	13.10.7.106.....
AQUISIÇÃO D.F.E.R.T.A.....	
COTA.....	

Maputo, Novembro de 1998.

Dedicatória

Dedico o presente trabalho aos meus pais:

Valentim Eduardo Muianga

e

Marta Filipe Macamo.

Agradecimentos

Agradecimento muito especial vai para os meus supervisores: Prof. Doutor Victor Skrypets e Dr. Rui Carlos da Maia, pelo esforço e paciência que tiveram de orientar e rever as versões preliminares do trabalho.

Agradeço o Eng. André Peer, Director da Peer Consultancy e a sua esposa Dra. Ellisabeth Brouwer pelo apoio na aquisição de equipamento e material para o trabalho de licenciatura.

Muito útil foi o apoio da Profª. Doutora Funk Dai Kin, do Dr. Felisberto Pagula (Departamento de Química), do Eng. Horácio Biquiza (Engria. Química), Eng. Xavier Domingos do CHAEM e todos os docentes dos Departamentos Física e Química pela colaboração dispensada.

Meus agradecimentos à Direcção da Fábrica Robbialac, do LNCQM, LNHA - MISAU, meus colegas do curso e os funcionários.

Autor.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro que o presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor, com base nos recursos a que se faz referência ao longo do texto.

Custódio Valentim Muianga
Custódio Valentim Muianga

Resumo

Foram estudados os principais poluentes da indústria de tintas (tolueno e xilenos), na fábrica de tintas Robbialac e os potenciais tóxicos nos laboratórios (o mercúrio), em 4 laboratórios do Departamento de Física e 2 do Departamento de Química - Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane (UEM).

O trabalho consistiu em visitas e entrevistas às empresas e laboratórios da UEM (avaliação preliminar de ambiente de trabalho), pesquisa bibliográfica sobre a toxicologia do tolueno, xilenos e mercúrio e posterior determinação das concentrações no ar, destes compostos, no local de trabalho usando o método de tubos colorimétricos (leitura directa) e o método de cromatografia gasosa - recolha de amostra e posterior análise laboratorial (leitura indirecta).

Com base nos resultados obtidos, na fábrica Robbialac há contaminação do ar pelos solventes tolueno e xilenos. Nas secções de processamento e enlatamento os teores são tidos como superiores ao limite de tolerância para exposição de curta duração (TLV-STEL- 150 ppm) e na secção de pesagem os teores são aceitáveis (menor que TLV-STEL); o laboratório de controle de qualidade da fábrica, apresenta teores aceitáveis tanto para o tolueno, como para os xilenos. Nos Departamentos de Física e Química - Faculdade de Ciências - UEM, os 6 laboratórios estão contaminados pelos vapores de mercúrio. À excepção do laboratório de física nuclear, com teor de mercúrio menor que TLV- 0.05 mg/m³ os outros laboratórios estão expostos a uma concentração superior a TLV.

Recomenda-se à Robbialac e à UEM a observância de normas da saúde ocupacional, de modo a reduzir o risco a saúde dos trabalhadores.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJECTIVOS	2
3. METODOLOGIA DO TRABALHO	3
3.1. Visitas e entrevistas às empresa e laboratórios da uem	3
3.2. Pesquisa bibliográfica	4
4. BASE TEÓRICA	4
4.1. Bases legais para medição de contaminantes do ar no local de trabalho	4
4.2. Exposições e efeitos tóxicos	6
4.3. Índices de toxicidade e padrões de segurança	6
4.4. Monitoramento do limite máximo de exposição	7
4.5. Especificações e conversões das concentrações	8
5. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO AR NO LOCAL DE TRABALHO (GASES E VAPORES)	9
5.1. Método de tubos detectores	9
5.1.1. Instruções para utilização de tubos de Dräger	11
5.2. Método de cromatografia	13
5.2.1. Instrumentação	14
5.2.2. Análise qualitativa	24
5.2.3. Análise quantitativa	24
6. PRINCIPAIS CONTAMINANTES DO AR NA INDÚSTRIA DE TINTAS	27
6.1. Tolueno	27
6.2. Xilenos	29
6.3. Vapores de mercúrio	30

<i>Trabalho de Licenciatura</i>	<i>Índice</i>
6.3. Vapores de mercúrio _____	30
7. PARTE EXPERIMENTAL _____	32
7.1. Amostragem _____	33
7.2. Preparação dos padrões _____	34
7.3. Preparação das amostras _____	35
7.4 - Determinação da concentração de tolueno e xilenos na fábrica-Tintas Berger Moçambique LDA. (Robbialac) _____	35
7.4.1. Determinação da concentração de tolueno e xilenos usando o método de tubos detectores _____	35
7.4.2. Determinação da concentração de tolueno usando o método de cromatografia gasosa. _____	36
7.5. Determinação da concentração de vapores de mercúrio nos laboratórios da Faculdades de Ciências - UEM _____	37
8. RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO _____	38
8.1. Resultados analíticos obtidos usando os tubos detectores de Dräger _____	38
8.2. Resultados analíticos obtidos usando o método de cromatografia gasosa _____	43
9. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES _____	49

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS

Lista de abreviaturas, símbolos e mini-dicionário

1. **DL₅₀** - Dose média letal ou dose letal 50 - é a dose de uma substância que determina a morte de 50% de uma população da mesma espécie, nas condições da experiência.
2. **Dose eficaz 50** - é a dose capaz de determinar algum efeito em 50% da população estudada. No caso do efeito ser tóxico, pode-se usar o termo dose tóxica 50.
3. **FID ou DIC** - Detector de ionização de chama
4. **GC** - Cromatografia gasosa
5. **MAC - Concentração máxima permissível** (Maximal allowable concentration) de uma substância - é a concentração abaixo da qual não se observam efeitos lesivos consequentes a exposições de 8 horas por dia e 5 dias por semana. **MAC** é também uma concentração limite, que não deve ser ultrapassada mesmo em exposição extantânea. O alcance desse padrão é limitado, pois exclui os indivíduos jovens e os idosos, os portadores de qualquer disfunção, e refere-se praticamente apenas ao sexo masculino.
6. **TD** - Tubos de Dräger.
7. **TLV - Limite de tolerância** (Threshold Limit Value) refere-se aos aerodispersóides, indicando concentrações toleradas pela maioria dos trabalhadores em condições idênticas às da MAC. Não são concentrações máximas e não indicam necessariamente níveis totalmente inócuos.

8. **TLV-TWA (Time Weighted Average) ou VLMA - Limite de tolerância - Média ponderada de tempo** - Concentração média ponderada para um dia normal de 8 horas e para uma semana de 40 horas de trabalho, à qual quase todos os trabalhadores podem estar expostos dia após dia, sem efeitos adversos.

9. **Valor limite tolerado ou Limite de tolerância a uma exposição de curta duração - (TLV- STEL - VLECD)** - Concentração média num intervalo de tempo entre 15 segundos a 15 minutos. Valor limite de exposição de curta duração ou exposição espontânea.

10. **SNC** - Sistema nervoso central.

1. INTRODUÇÃO

A abordagem do problema da saúde ocupacional, segurança e meio ambiente em fábricas, laboratórios e outros lugares laborais é de importância salutar na apresentação das condições de trabalho e propostas de medidas tendentes a salvaguardar o factor humano no processo produtivo. Há uma necessidade de dotar os trabalhadores e, em particular, os seus representantes de informações sobre segurança no trabalho.

Apesar de o trabalhador estar protegido por lei, ele por si só não encontra formas de fazer uso desta protecção, porque os sindicatos, como representantes dos trabalhadores junto do Governo e das entidades patronais, não estão preparados ou ignoram a dimensão do problema.

O problema saúde ocupacional é extremamente preocupante quando se sabe que milhares de trabalhadores em todo o Mundo são acometidos de problemas de saúde que na sua maioria se manifestam a longo prazo. A deterioração da saúde ocupacional é devida, em grande medida, à exposição a ambientes poluídos a que o trabalhador está sujeito. [6]

O ambiente poluído no local de trabalho pode ser provocado por exposição a doses não recomendadas de substâncias químicas nocivas à saúde, exposição a poeiras, ambientes climáticos não adequados, mau cheiro, excesso de ruído, trabalho sob pressão, falta de conhecimento sobre higiene e segurança.

Um trabalhador em condições inseguras ou num ambiente de trabalho inadequado tem a sua saúde afectada, conseqüentemente, diminui-se a produtividade deste e aumenta-se a facilidade de ocorrência acidentes. Contudo, a diminuição da produtividade não deve ser vista como único motivo para implementação de medidas de segurança e de bem estar emocional.

A rentabilidade da produção é objectivo principal de qualquer processo produtivo e deve-se estar consciente de que ela está intimamente relacionada com o factor humano, gerador de riquezas.

É neste contexto que, devem ser feitas avaliações dos riscos, o estudo dos efeitos das substâncias químicas nocivas usadas na indústria e nos laboratórios.

O relatório apresenta formas de monitoramento de locais de trabalho, particularmente para os gases ou vapores. O objecto do estudo foi a indústria de tintas e laboratórios. Especificamente foram estudados os solventes mais perigosos e mais usados na indústria de tintas (tolueno, xilenos), na fábrica de Tintas Berger - Robiallac e os vapores de mercúrio em 6 laboratórios da Faculdade de Ciências da UEM. Na determinação das concentrações foram usados os métodos de indicação colorimétrica por leitura directa (tubos detectores) e cromatografia em fase gasosa (amostragem e posterior análise no gás cromatógrafo).

2. OBJECTIVOS

O presente trabalho tem como objectivos principais:

- Fazer pesquisa bibliográfica sobre algumas substâncias de maior importância toxicológica encontradas na indústria e nos laboratórios;
- Determinação da concentração de alguns compostos orgânicos e inorgânicos no ambiente de trabalho.

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

A metodologia usada consistiu fundamentalmente em:

- Visitas e entrevistas nas empresas e nos laboratórios da UEM;
- Pesquisa bibliográfica;
- Determinação das concentrações de mercúrio, tolueno e xilenos no ar, usando o método de tubos detectores;
- Determinação das concentrações de tolueno no ar usando o método de cromatografia gasosa.

3.1. Visitas e entrevistas às empresa e laboratórios da UEM

Foram visitadas 15 empresas, sedeadas na cidade e província de Maputo, de vários ramos da indústria e com diferentes substâncias químicas. Para cada visita eram feitas entrevistas baseadas na matéria-prima usada pela empresa, no processo de produção, no tipo de resíduos e derrames e o tratamento dado a estes produtos. Igualmente foram visitados alguns laboratórios da UEM.

Feitas as visitas e com base no potencial tóxico das substâncias em uso, quantidades, número de indivíduos expostos, condições de trabalho, equipamento, aparelhos usados e o carácter de experiências (para o caso de laboratórios), seleccionou-se a indústria de tintas e 6 laboratórios, sendo 4 do Departamento de Física e 2 do Departamento de Química da Faculdade de Ciências - UEM.

3.2. Pesquisa bibliográfica

Tendo em conta os resultados das visitas e entrevistas às empresas e laboratórios da UEM, a pesquisa bibliográfica baseou-se na toxicologia de tolueno, xilenos, benzeno e vapores de mercúrio em ambientes ou locais de trabalho.

4. BASE TEÓRICA

4.1. Bases legais para medição de contaminantes do ar no local de trabalho

Muitas ocupações ou empregos envolvem contactos com substâncias potencialmente perigosas no local de trabalho, particularmente na produção ou na área de processamento. Devido ao alto risco à saúde do trabalhador exposto, tem sido grande preocupação dos governos, investigadores e cientistas a existência da legislação sobre segurança no trabalho.

De modo a reduzir os riscos à saúde foram fixados limites máximos de exposição para diversas substâncias químicas tóxicas, em diferentes países do mundo, segundo a legislação de cada país. O propósito desta legislação é proteger o homem dos acidentes ocupacionais e outros riscos à saúde e meio ambiente. Quanto às substâncias perigosas existem regularmente publicações e regulamentação das suas emissões, de tratamento e manuseamento.

Para melhor cumprimento das diferentes leis e regulamentos da saúde ocupacional deve-se averiguar a colecção das substâncias nocivas de acordo com os níveis de contaminação e o local de trabalho, inventariação, rotulagem das substâncias usadas bem como obtenção de

informações adicionais a partir de fornecedores. Contudo, numa fase inicial, é necessário fazer-se medições em casos especiais e posteriormente a isto far-se-á a avaliação dos resultados e tomada de decisão sobre o uso ou não de certas substâncias que poluem o ambiente de trabalho.

O local de trabalho é monitorado constantemente para assegurar que os limites máximos de exposição das substâncias nocivas não sejam excedidos, o que implicaria uma exclusão definitiva destas substâncias.

Essencialmente estes limites máximos de exposição são dados para aproximadamente 400 substâncias em forma de:

- **Limite de tolerância a exposição de longa duração (TLV - TWA - VLMA)** - é a concentração média ponderada de 8 horas e para uma semana de 40 horas à qual grande parte dos trabalhadores pode estar repetidamente exposto, dia após dia, sem efeitos adversos.[11], [29]

- **Limite máximo de exposição espontâneo (TLV - STEL - VLECD)** - limite de tolerância a exposição de curta duração - é a concentração máxima a que os trabalhadores podem estar sujeitos continuamente por um período até 15 minutos, desde que não sejam permitidas mais de 4 exposições diárias, com pelo menos 60 minutos de intervalo entre os períodos de exposição, e desde que o TLV - TWA não seja excedido. Pode ser recomendado um outro período médio de exposição espontânea, quando os efeitos biológicos observados são especificamente conhecidos.

De país para país, há diferentes definições dos valores STEL. Eles podem ocorrer normalmente em período limitado e frequência por turno. A magnitude dos limites máximos de exposição resulta da legislação individual do respectivo país. Eles funcionam como padrões da avaliação dos locais de trabalho.

-TLV - Ceiling (TLV-C) - concentração que não pode ser excedida mesmo instantaneamente. Refere-se a substâncias de acção rápida sobre o organismo, como por exemplo, o ácido cianídrico.

4.2. Exposições e efeitos tóxicos

A exposição a um agente tóxico pode ser aguda, quando a dose total do tóxico é liberada num único evento e rapidamente absorvida, ou crónica, quando liberada em eventos periodicamente repetidos durante um curto período de tempo. Uma exposição aguda pode determinar um efeito crónico, e um dos eventos da exposição crónica pode, por outro lado, determinar efeitos agudos. Na exposição crónica, quando a taxa de absorção supera a de eliminação, o tóxico acumula-se no organismo até atingir um estado de equilíbrio responsável por efeitos específicos ou até quando a eliminação for muito lenta, atingir níveis de exposição aguda, com seus efeitos consequentes.

A exposição do organismo ao tóxico e consequente absorção pode ocorrer de várias maneiras, tais como: via endovenosa, respiratória, intraperitoneal, subcutânea, intramuscular, intradérmica oral e tópica. [26]

4.3. Índices de toxicidade e padrões de segurança

Qualquer que seja o tipo, uma das características da relação exposição-efeito tóxico é a existência de uma relação dose-resposta, ou seja, a resposta é dependente da dose e a medição desta resposta por métodos variados, é que permite avaliar o grau de toxicidade de uma substância.

A letalidade é um índice preciso e quantificável que informa a potência de um tóxico, mas por si só não permite o conhecimento das suas qualidades. Os índices de

toxicidade são geralmente indicados por: Dose média letal ou dose letal 50, dose eficaz 50, concentração máxima permissível (maximal allowable concentration - MAC) e valor limite tolerado (threshold limit value - TLV).

Em regiões populosas e muito heterogêneas (por exemplo, população de um município) esses padrões não são os mais convenientes, devendo ser substituídos por mais específicos, tais como o padrão de qualidade do ar comunitário ou o padrão de pureza de água, que são de um modo geral mais restritos e exigentes.[13][26]

4.4. Monitoramento do limite máximo de exposição

As análises sistemáticas do ar em locais de trabalho, servem para avaliar o estado actual e como medidas preventivas. As medições a serem feitas devem ser representativas. As conclusões são determinadas com base nos resultados obtidos das medições e normalmente dão-nos informações sobre os níveis de exposição. Estes resultados devem ser protocolados e arquivados.

Para a segurança e o controlo da exposição das substâncias perigosas à saúde dos trabalhadores devem ser tomadas em consideração as seguintes questões:

1. Avaliação dos riscos à saúde, criados durante o trabalho envolvendo substâncias perigosas;
2. Prevenção ou controlo da exposição de substâncias nocivas;
3. Monitoramento rotineiro de substâncias nocivas;
4. Vigilância da saúde do trabalhador;
5. Manutenção do equipamento de controle e aparelhos de protecção respiratória;
6. Informação, instrução e treinamento dos trabalhadores no tratamento das substâncias perigosas.

4.5. Especificações e conversões das concentrações

Para medições de contaminantes no ar, a concentração é usada a uma certa quantidade da substância comparada com o ar. Escolhe-se uma unidade simples e adequada para dar indicação prática da concentração. As altas concentrações são geralmente dadas em percentagem em volume (% vol.), isto é, 1 parte de uma substância em 100 partes do ar. O ar consiste de 21 % vol. de oxigénio (i.e. 100 partes de ar contém 21 partes de oxigénio). As concentrações baixas são expressas em ppm - partes por milhão (ml/m^3), significa 1 parte de uma substância em 1 milhão de partes de ar, ppb referem para 1 parte de substância em 1 bilião de partes do ar.

A conversão de pequenas unidades de concentrações para % vol. é:

$$1 \text{ \% vol.} = 10.000 \text{ ppm} = 10.000.000 \text{ ppb}$$

Os componentes gasosos de ar contêm pequenas partículas sólidas ou pequenas gotículas, chamados aerossóis. A unidade % vol. não é muito usada devido ao pequeno tamanho das gotículas ou partículas. É frequentemente expressa em mg/m^3 .

a) Conversão de mg/m^3 para ppm.

$$C[\text{ppm}] = \frac{\text{Volume molar } [\text{l/mol}]}{\text{massa molar } [\text{g/mol}]} \cdot C[\text{mg/m}^3]$$

O volume molar de qualquer gás é 22,4 l em 25 °C e 101,3 kPa; C é a concentração.



5. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DO AR NO LOCAL DE TRABALHO (GASES OU VAPORES)

Analicamente, a aparelhagem usada para avaliar a contaminação do ar no local de trabalho é baseado em:

- Equipamento de leitura directa;
- Equipamento de colheita de amostra e posterior análise laboratorial.

Para o presente trabalho foram usados os tubos detectores de Dräger (equipamento de leitura directa) e colheita de amostras com os tubos de carvão activado e posterior análise com cromatografia gasosa. [6][12][28]

5.1. Método de tubos detectores

É um método usado internacionalmente para determinação da concentração mássica da maioria das substâncias gasosas ou voláteis. Geralmente é usado na determinação das substâncias tóxicas em locais de trabalho, para vários gases e em concentrações diversas.

O princípio de funcionamento é o da reacção do gás a dosear com o tubo. Para isso, o ar é aspirado por meio de uma bomba para dentro e através do tubo detector específico para esse gás que muda de cor ao reagir com ele. Obtêm-se a concentração pela leitura do comprimento da mancha colorida na escala do tubo, tendo em conta o número de cargas e factores de correcção da pressão, temperatura e humidade relativa.

Os tubos comumente usados são do fabrico alemão, pelo grupo "Drägerwerk", por isso tem a designação de Dräger Tubes" [11]

Tubo de Dräger: É simplesmente um tubo que contém uma preparação química que reage com a substância a ser medida e a reacção é observada pela mudança da cor. Geralmente as extremidades do tubo são fundidas para permanecer em bom estado (estado inicial) durante um período não inferior a dois anos.

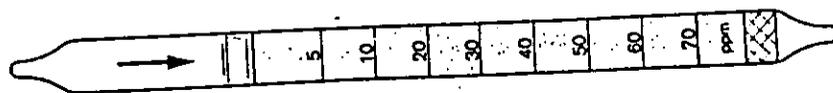
Existem mais de 200 tubos de Dräger e pode-se determinar mais que 350 diferentes gases e vapores.

Muitos dos tubos detectores apresentam escala de medição. A escala permite uma leitura directa da concentração, assim não há necessidade de uma calibração pelo operador. A escala do tubo vem em ppm ou percentagem em volume.

Os tubos de Dräger funcionam acoplados a uma bomba de Dräger.

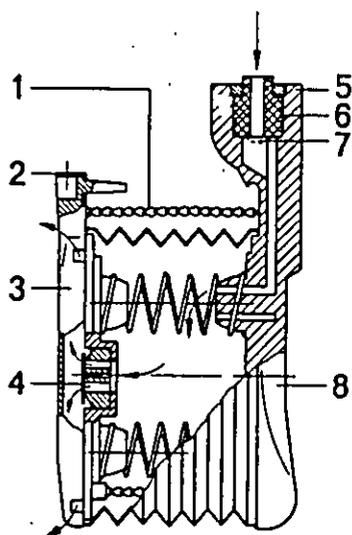
A bomba de Dräger é de operação manual, consiste em ligar o tubo detector com as extremidades quebradas no bocal da bomba e premir completamente a bomba com uma mão e largar a parte superior. Ocorre a sucção automaticamente e o ar passa com gás ou vapor passa através do tubo.

Não se recomenda o uso de bomba de Dräger com um outro tipo de tubo detector, sem que seja de Dräger ou vice-versa.



Fonte: [11]

Fig. 1: Tubo detector de Dräger



Legenda

1. Limite da cadeia
2. Abridor de tubos
3. Tampa da placa
4. Válvula exausta
5. Cabeça da bomba
6. Rolha de borracha
7. Filtro
8. Assegurador da placa

Fonte: [11]

Fig. 2: Esquema da bomba de Dräger "Pump Accuro"

5.1.1. Instruções para utilização de tubos de Dräger

A observação do tubo durante a medição é particularmente importante para assegurar que a descoloração completa do tubo ocorreu no momento exacto e não antes da medição. Esta descoloração pode algumas vezes ocorrer bruscamente, durante a primeira carga, quando se tratar de concentrações altas.

A luz de referência (papel branco) é muito útil, melhora a visibilidade da descoloração.

A comparação do tubo usado com um não usado é também um caminho correcto para avaliar a descoloração.

A seguir apresenta-se o guia de interpretação da indicação:

- Observe o tubo continuamente durante a medição;
- Avaliar a indicação imediatamente depois da medição e de acordo com as instruções para o uso;
- Usar luz suficiente e evitar um contacto directo com a luz solar;

- usar um "background" sobre as cores.
- Comparar com os tubos não usados.
- Guardar os tubos usados para servir de prova ou, quando estiverem selados com borracha poderão mostrar uma mudança depois de um certo tempo.
- Fazer a leitura no tubo detector imediatamente após a medição.

Na leitura da concentração na escala do tubo de Dräger pode-se encontrar três situações diferentes:

- A indicação da cor termina no ângulo direito do eixo longitudinal do tubo;
- A indicação da cor é oblíqua ao eixo longitudinal do tubo;
- O fim da cor de indicação torna-se difusa.

Quando a indicação da cor é no ângulo direito do eixo longitudinal do tubo, a concentração pode ser lida directamente na escala.

Se a indicação da cor é oblíqua ao eixo longitudinal do tubo, isto é, apresenta uma inclinação relativamente ao eixo longitudinal, então, pode ser observada a descoloração mais longa e a mais curta. Neste caso a média da leitura vai indicar a concentração.

Se a indicação da cor se torna progressivamente difusa, o fim da descoloração pode ser difícil de avaliar. Neste caso, considera-se a porção final em que a descoloração é bem visível.

A humidade pode influenciar a indicação da mancha no tubo. Alguns tubos como o de sulfureto de hidrogénio, precisam de uma quantidade mínima de vapor de água, tratando-se de uma reacção do ião, também, pela solubilidade extraordinariamente baixa dos sulfuretos metálicos.

Para outros tipos de tubos, quando houver alta humidade o sistema da reacção possivelmente pode ser diluído. Entretanto, os limites de humidade para qualquer tubo

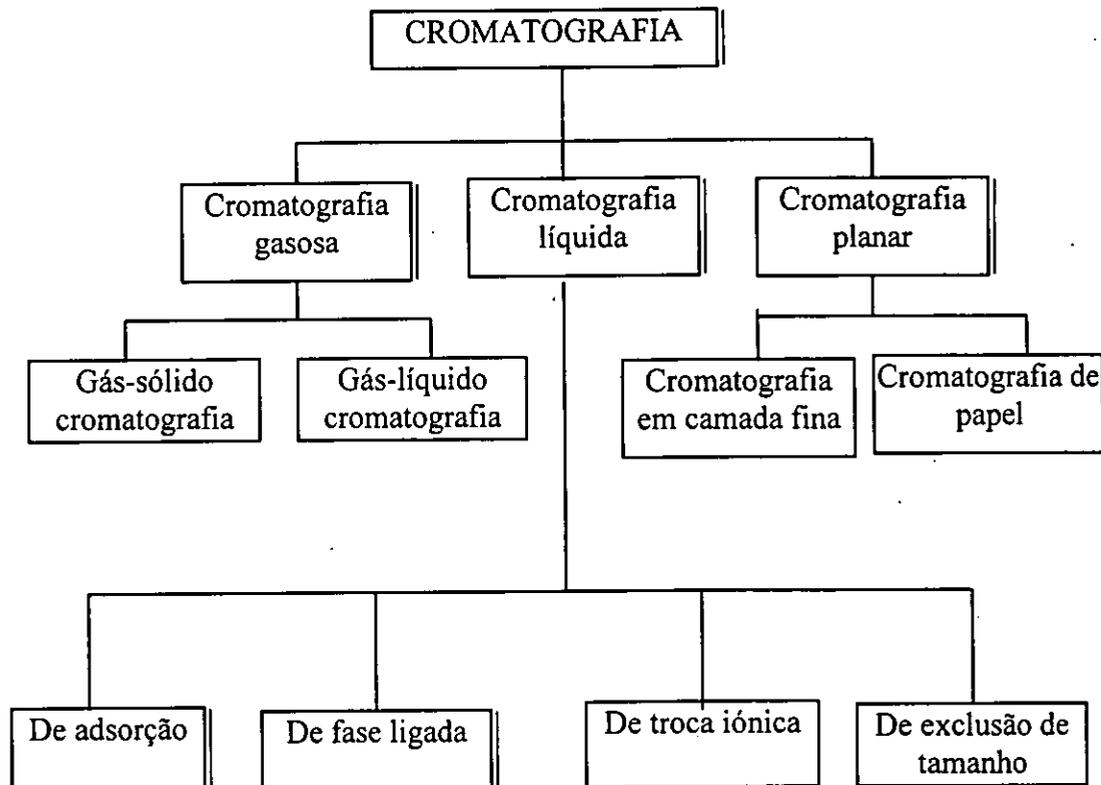
detector devem ser observados para evitar erros graves na medição.

Como regra geral, os limites superiores e inferiores são dados nas instruções de operação ou nos folhetos de cada tubo.

5.2. Método de cromatografia [4][22][30]

Sob a designação geral de cromatografia agrupam-se hoje todos os processos analíticos que, através de fenómenos de adsorção ou partição que têm lugar entre duas fases não miscíveis, conduzem à separação total ou parcial dos componentes de uma mistura. De um modo geral, uma das fases é estacionária, líquida ou sólida e a outra move-se através daquela em contacto íntimo e com fluxo intensivo, podendo ser líquida ou gasosa. A cromatografia pode ser subdividida em várias áreas e, a classificação que se segue relaciona-se com a natureza das fases estacionária e móvel.

Esquema de classificação cromatográfica



Fonte: [22]

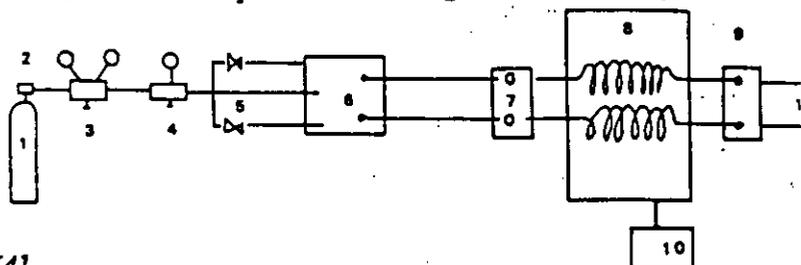
Refere-se cromatografia em fase gasosa a todos os métodos cromatográficos nos quais a fase móvel é um gás quimicamente inerte em relação à fase estacionária e aos componentes da mistura analisada, sendo estes transportados por ele na forma de gases ou vapores.

A aplicação do método fica assim limitada aos compostos cuja volatilidade é suficiente para permitir a sua existência sob a forma gasosa nas condições de operação, ou aos que, não sendo eles próprios voláteis, podem ser transformados por via química em derivados voláteis. Dentro destes princípios, podem distinguir-se dois métodos:

1. Cromatografia gás - sólido - a fase estacionária é sólida e a fase móvel é gasosa. Este processo fundamenta-se na diferença da capacidade de adsorção que um adsorvente possui para cada um dos componentes de uma mistura.
2. Cromatografia gás - líquido, a fase estacionária é um líquido de elevado ponto de ebulição, normalmente assente sobre um suporte sólido, e a fase móvel é um gás inerte. Fundamenta-se na diferente solubilidade que possuem os componentes de uma mistura sob a forma de gases ou vapores, numa dada fase líquida.

5.2.1. Instrumentação

Esquemáticamente está representado na fig.3 um cromatógrafo de gás



fonte:[4]

Legenda: 1. Tubo de gás de arrastamento; 2. Válvula; 3. Manómetro; 4. Manómetro de controlo fino; 5. Controladores de fluxo; 6. Fluxímetros; 7. Injectores; 8. Forno e colunas; 9. Detectores; 10. Programador de temperatura; 11. Saida de sinal para o registor.

O ponto nevrálgico de um cromatógrafo é um tubo no qual se encontra a fase estacionária e através do qual percola o gás de arrastamento. Este tubo, que na maior parte dos casos é enrolado em hélice por razões de economia do espaço, é o local onde os fenómenos que conduzem à separação dos componentes da mistura têm lugar e é introduzida numa das extremidades da coluna com uma micro-seringa, através de um **septo** que conduz ao **injector**. A velocidade e eficiência da separação, bem como a sua reprodutibilidade, são dependentes da temperatura, razão pela qual as colunas se encontram montadas num **forno** de precisão, de temperatura controlada ao décimo de grau, que garante uma boa reprodutibilidade das condições de trabalho. À saída das colunas encontram-se os **detectores**, que respondem aos compostos que delas emergem produzindo um sinal eléctrico que pode ser amplificado e registado num **registador** (eventualmente num **integrador**). A resposta ou respostas do detector, tal como são apresentadas pelo registador, constituem o **cromatograma**.

O sistema de gás (alimentadores e controladores de gás)

O gás é necessário em duas áreas separadas na técnica de cromatografia de gás. Ele é usado como fase móvel na separação cromatográfica e na operação do detector, podendo ser para cada caso diferentes gases conforme especificações. A fase móvel (gás transportador), emprega um dos seguintes gases: Azoto, hélio, hidrogénio, árgon ou dióxido de carbono.

A selecção do gás transportador, tem em conta a compatibilidade deste com o detector usado, assim como a pureza do gás necessário, que normalmente é especificada.

O ajustamento do fluxo correcto de gás é um dos requisitos da cromatografia gasosa. Não é fácil medir e ajustar o fluxo de gás e, para o efeito há vários métodos sendo um dos satisfatórios o da bolha de sabão ou então usar o medidor de fluxo.[4][22][30]

O injector

As amostras gasosas, líquidas ou em solução - são normalmente introduzidas na coluna por injeção no aparelho por meio de uma microseringa. O seu transporte através da coluna faz-se com auxílio de um gás de arrastamento. O fluxo do gás é regulável e controlável, devendo manter-se constante durante a operação. A peça do cromatográfico onde a acessibilidade à coluna é proporcionada e a amostra evaporada e lançada no fluxo gasoso é o **injector**. O rigor da sua concepção é fundamental para a obtenção de cromatogramas de alta qualidade, sendo de importância decisiva que a amostra seja rápida e completamente evaporada.

O modo e as condições sob as quais a amostra é introduzida na coluna têm uma pesada influência na qualidade dos resultados. A quantidade da substância injectada deve ser tão pequena quanto possível (tendo em atenção os limites de detecção), e deve ser rapidamente introduzida de modo a que a sua evaporação seja instantânea e completa. A temperatura no ponto de injeção deve ser controlável e constante. Uma avaria neste sistema é frequentemente responsável pelo aparecimento de picos assimétricos, fenómeno vulgarmente designado por "tailing". Este fenómeno pode igualmente ser causado por sujidade ou por injeção de grandes quantidades de amostra. São também fontes de erros os seguintes factores: o injector pode estar frio; regular e verificar sempre a temperatura, o injector pode conter «memória».

A coluna

As colunas são normalmente de aço inoxidável ou vidro. Modernamente têm sido introduzidas as colunas metálicas de superfície interior coberta de vidro (silanizado) que aliam a resistência do metal à inércia catalítica do vidro ou outras de materiais inertes. De importância cada vez maior e em acelerado ritmo de desenvolvimento, o método de cromatografia gasosa em coluna capilar utiliza colunas de diâmetro inferior a 0.5 mm. A natureza particular deste método, porém, exige tratamento teórico e prático específico que não pode ser considerado neste lugar.

Os factores que mais afectam o bom funcionamento da coluna em gás cromatografia são:

1. O comprimento e o diametro da coluna. As colunas que dão melhores resultados são as capilares que são longas e estreitas;
2. O tamanho das partículas e a estrutura do material suporte. Teoricamente, as menores partículas são as melhores mas há limitações práticas;
3. O método e a uniformidade do enchimento;
4. O fluxo e a pressão de gás transportador;
5. O condicionamento da coluna;
6. As características químicas da fase estacionária, sendo as mais importantes para uma boa fase as seguintes:
 - Baixa pressão de vapor, termicamente estável à temperatura de trabalho;
 - Um bom solvente para os solutos em análise e de baixa viscosidade;
 - Ser quimicamente inerte para a amostra, material da coluna e gás transportador.[4][22][30]

O forno

A coluna usada no gás cromatógrafo é colocada dentro de um forno. A razão é a manutenção da coluna a uma temperatura determinada, pois esta afecta grandemente o equilíbrio de distribuição.

A subida da temperatura aumenta a pressão de vapor de um componente muito mais que a sua solubilidade na fase estacionária. Por isso, se a temperatura flutua mais que 0.1°C, o tempo de retenção torna-se irreal. Os fornos devem ser capazes de serem aquecidos e arrefecidos com precisão. Os fornos podem ser programados para aquecer ou arrefecer em determinados tempos, tendo em vista aumentar a separação ou a velocidade da análise.

O detector

A missão de um detector é produzir uma resposta que seja proporcional à quantidade ou concentração do composto que o atravessa sob a forma de um sinal que pode ser medido. Como não é possível dispor de um detector universal que responda a todas as questões que se põem à cromatografia gás-líquido, é necessário, em cada caso, escolher entre os detectores existentes aquele que melhor se adapta ao fim em vista. As características mais importantes para a escolha de um detector são:

O cromatograma

O cromatograma é um gráfico obtido no registador como resultado de uma análise cromatográfica e a partir do qual se faz a leitura dos resultados tanto em análise qualitativa como quantitativa.

Há dois tipos de cromatogramas, de acordo com o facto de serem de análises rotineiras onde as condições de trabalho já estão definidas ou então, o caso do cromatograma explorador, condições de análise estão ainda por ser definidas.

Informações sobre a amostra são sempre necessárias e permite obter as condições de operação requeridas para uma boa separação e detecção dos compostos na amostra em análise. Quando se está investigando, a forma do primeiro cromatograma dá informações que permitem proceder a modificações na análise para se conseguir melhorar a separação e quantificação. Estes cromatogramas podem ter inúmeros problemas e, para cada caso as seguintes medidas podem ser tomadas.

Baixa resolução

Neste caso os picos não estão separados e aparecem em muito pouco tempo. Para aumentar a separação e prolongar os tempos de retenção é necessário reduzir a temperatura do forno. Se o tempo de análise é razoável mas a separação é fraca, uma mudança da fase estacionária ou o uso de uma coluna capilar pode ajudar a melhorar, mas é conveniente verificar primeiro se não há vácuo no topo da coluna ou um buraco no injector. Se for necessário, corrigir a anomalia e correr de novo a amostra.

Resolução inadequada mas promissora

Se o cromatograma não é bom, isto é, não tem resolução requerida, isso pode ser resolvido pela mudança de um ou mais dos seguintes factores:

1. Mudança da relação de fluxo do gás transportador
2. Redução do tamanho da amostra
3. Uso de uma coluna mais longa

Picos assimétricos

São geralmente devidos à sobrecarga da coluna. Para melhorar:

1. Reduzir o tamanho da amostra
2. Usar uma maior quantidade da fase estacionária

Picos com cauda

Geralmente parecem ser causados por fraca prática da técnica de injeção. Isso pode ser confirmado injectando a mesma quantidade da amostra e de um composto com o mesmo tempo de retenção. A igualdade de caudas mostra a existência de sítios activos. A resolução do problema é o uso de colunas com inibidores de cauda, como é o caso do dimetildiclorosilano.

Em geral todas as colunas capilares contêm inibidores de cauda assim como grande parte das colunas pré-enchidas.

Boa separação mas tempos de retenção longos

Para melhorar, podem ser tomadas as seguintes medidas:

1. Aumentar a temperatura do forno
2. Reduzir a carga da fase estacionária
3. aumentar o fluxo de gás transportador
4. Usar uma coluna mais curta
5. Usar um programador de temperatura

Picos não resolvíveis e longos tempos de análise

Para resolver este problema é conveniente usar um programador de temperatura. Baixa temperatura no início para a resolução dos primeiros componentes e aumentar a temperatura para acelerar os componentes mais lentos. A subida da razão de temperatura é governada pela necessidade de manter boa resolução. Por vezes é necessário mudar a coluna, usando uma que seja mais adequada para o caso em estudo.

Picos pequenos

Resolve-se o problema tomando uma das seguintes medidas:

1. Baixar a posição do atenuador
2. Aumentar o tamanho da amostra (se a coluna estiver sobrecarregada, usar maior percentagem da fase estacionária).
3. Fazer pré-concentração da amostra antes da injeção.
4. Reduzir os tempos de retenção dos picos pequenos

Componentes sem interesse

Componentes com longos tempos de retenção e que têm interesse para análise podem ser removidos rapidamente por aumento da temperatura do forno logo que o último pico de interesse apareça. Isto reduz também o tempo de análise. Esta operação pode ser feita automaticamente por programação da temperatura.

Picos falsos

Nas análises por cromatografia gasosa, é possível, em determinadas circunstâncias, produzirem-se picos que não pertençam aos componentes da amostra. Estes picos falsos têm origem em factos como:

1. Serem produtos da decomposição da fase estacionária.
2. Serem componentes da amostra tratada anteriormente, que são eluídos apenas nesta operação.
3. Serem contaminantes de septos.

Os artefactos são todos os materiais que, pertencendo ou não à amostra, dão origem a picos falsos no cromatograma. De acordo com a sua origem eles obedecem à classificação seguinte:

a) Os artefactos da fase estacionária

Quando uma amostra contém grande quantidade de solvente, enquanto ela passa através da coluna, ela pode deslocar impurezas presentes na fase estacionária produzindo um ou mais picos falsos. Para verificar se este é o caso é necessário injectar solvente puro que tenha picos equivalentes, se este for o problema. Fases estacionárias de poliésteres em particular decompõem-se quando superaquecidas dando como consequência a produção de picos falsos.

b) Impurezas

Componentes que não tenham sido eluídos na análise anterior podem correr produzindo picos que são notavelmente mais largos que os dos componentes da amostra que está sendo analisada (a retenção mais longa na coluna dá picos mais largos). Para clarificar se este é o caso, é necessário operar sem injeção da amostra. Os picos produzidos durante operações com temperatura programada, devem resultar da contaminação de septos. Os septos podem conter ou reter compostos que são armazenados perto do laboratório. Normalmente não há problema de contaminação de septos quando se trabalha isotermicamente. Os picos referidos podem ser produzidos quando se trabalha com temperatura programada, especialmente a temperaturas mais elevadas, se trabalha a partir da temperatura ambiente, o que pode ser confirmado correndo o programa sem injeção da amostra.

c) Decomposição da amostra

Se houver decomposição da amostra enquanto ela passa pela coluna resultará num cromatograma com picos principais. Se a decomposição ocorrer, então dará um número de picos discretos como se uma mistura tivesse sido injectada. Trabalhando com uma temperatura mais baixa no injector, resultará um menor número de picos com redução da decomposição. Este artefacto desaparece completamente somente se a temperatura do injector é mais baixa que a da decomposição da amostra. [4]

Leitura de cromatograma

O método mais exacto para a obtenção de dados quantitativos, a partir de uma análise por cromatografia gás-líquido, consiste no uso de integradores electrónicos, mais ou menos sofisticados. A partir dos sinais fornecidos pelo amplificador, estes aparelhos são capazes de registar directamente as áreas dos picos e de resolver problemas relacionados a má resolução de alguns picos e com desvios ou instabilidade da linha de base. Modernos microprocessadores podem efectuar directamente cálculos vários e fornecer relatos completos da análise após a programação adequada.

Existem também os registadores diferenciais, que fornecem directamente as áreas de picos, que podem ser traduzidas em percentagens de área total de picos eluídos. Estas apenas serão proporcionais à percentagem de cada componente, na mistura a analisar, se todos eles forem eluídos nas condições de trabalho escolhidas.

Para a interpretação quantitativa de um cromatograma diferencial é importante a medição correcta da área dos picos, obtidos em condições óptimas de operação.

Pode-se determinar a área do picos de diversas maneiras a saber:

1. Medição com planímetro;
2. Determinação por pesagem;
3. Integração mecânica;
4. Determinação por média da altura;
5. Determinação por triangulação, sendo este o mais popular.

Todos estes métodos são sensíveis a erros grosseiros e apresentam tantas limitações.
[4][15][30]

O registador

O sinal de saída do detector é fraco e requer por isso um amplificador. Este está no

interior do aparelho e consiste de um meio para ajustar a sensibilidade e um controlador de zero. O instrumento de gravação pode ser um mapa gravador, um integrador ou um sistema computadorizado. Todos eles requerem o sinal de saída do amplificador.

A sensibilidade

A sensibilidade é a medida de resposta ao sinal de saída do detector por unidade de amostra. Para o detector de ionização de chama (FID) as unidades exprimem-se em coulombs/grama. Em detectores de condutividade térmica a unidade utilizada é milivolts/mililitro de gás de arraste/miligrama de substância. A sensibilidade não define na prática a quantidade mínima detectável, uma vez que não entra em conta com o nível de ruído. A menor quantidade detectável é definida pela relação $Q = 2N$, em que N é o nível de ruído da linha de base.

A linearidade

Quando o sinal produzido pelo detector é proporcional à quantidade de substância que atravessa, diz-se detector linear. Na prática, há um limite superior acima do qual o detector satura, o que se reconhece pela forma do pico obtido. A razão linear varia de detector para detector. Para um FID a zona de linearidade média é de 10^7 . Isto significa que a resposta do detector é linear para amostras cuja concentração varia desde o limite de detecção até um valor 10^7 superior a esse limite.

A selectividade

Um detector ideal responde somente a componentes de interesse na amostra analisada. Se isto é possível, então poder-se-á fazer a avaliação qualitativa e quantitativa. Os detectores mais usados são: o detector de ionização de chama (DIC ou FID), o detector de condutibilidade térmica (TCD), o detector de captura electrónica (ECD), o detector de chama fotométrica (FPD) e o detector termoiónico.

O detector DIC ou FID é o mais comumente usado, é de confiança e de fácil manutenção. Baseia-se no facto de que, quando substâncias orgânicas são

queimadas, além de CO_2 e H_2O , produzem-se também iões. Estes iões são recolhidos por um par de eléctrodos polarizados, produzindo-se uma corrente que, depois de amplificada, é transmitida ao registador.

O DIC não responde ou responde mal às seguintes substâncias: He, Ne, Ar, Kr, Xe, O_2 , N_2 , NO, NO_2 , NH_3 , H_2 , H_2O , H_2S , CO, CO_2 , COS, CS_2 , SO_2 , HCOOH, HCHO.

A calibração e determinação dos factores de resposta são necessários para análises quantitativas com este detector. [4][22][30]

5.2.2. Análise qualitativa

A análise qualitativa por cromatografia gasosa é baseada na identificação dos componentes pelos seus tempos de retenção que se relacionam com a posição dos picos no cromatograma. A identificação é feita por comparação do cromatograma da amostra com o de um padrão. Porém é possível que mais de um composto tenham o mesmo tempo de retenção para uma coluna particular e em determinadas condições de trabalho. A identificação deve ser confirmada fazendo um outro cromatograma da mesma amostra numa outra coluna e se necessário com uma fase estacionária diferente.[30] Assim, os diferentes compostos darão tempos de retenção diferentes. A confirmação da identidade do componente é feita por adição de um padrão do composto suspeito (coinjecção). Se se tratar do mesmo composto haverá um aumento da área do pico enquanto compostos diferentes resultarão num aumento do número de picos. A vantagem deste método, é que esta comparação se verifica para qualquer coluna em determinadas condições de trabalho.[4][22]

5.2.3. Análise quantitativa

As relações quantitativas da cromatografia gás-líquido, quando comparadas com outros métodos físico-químicos, aparecem-nos surpreendentemente simples. O mesmo, no entanto, não se pode afirmar no que respeita à obtenção dos dados cromatográficos propriamente ditos, uma vez que a exactidão destes depende de numerosos factores.

Correctamente executada, uma análise por cromatografia gás-líquido fornece resultados de precisão incomparável em curto espaço de tempo, aliando, assim, a qualidade à economia de meio. No entanto, mais que qualquer outro, o método é sensível à habilidade do operador e do funcionamento correcto dos instrumentos.

Os factores que influenciam a análise (técnica de dosagem da amostra, preparação desta, injeção, estado e natureza das colunas, estado e natureza dos detectores, funcionamento do amplificador, condições de registo) quando não cuidadosamente considerados podem ser origem de erros extremamente grosseiros, sobretudo no que se refere à obtenção de resultados quantitativos.

Qualquer que seja o processo utilizado para leitura do cromatograma, o que a análise cromatográfica fornece são medidas de superfície que têm depois de ser correctamente traduzidas em dimensões de significado analítico. Pode-se dizer que, após a preparação da amostra, a análise decorre em três etapas:

1. Obtenção do cromatograma
2. Leitura do cromatograma
3. Cálculos de valores analíticos[4][15][30]

Os factores em jogo, na obtenção de cromatogramas de qualidade foram tratados no ponto 5.2.1. do presente trabalho, pelo que, merecerão destaque as duas últimas etapas.

Avaliação quantitativa

Existem 4 métodos principais: métodos da normalização de áreas, método da normalização de áreas corrigidas, método do padrão interno, método do padrão externo e o método do incremento de concentração. O método de padrão externo é o mais adequado para o presente trabalho. Consiste em preparar padrões com grande precisão e dos quais são analisadas quantidades conhecidas com exactidão.

Calcula-se a resposta absoluta do detector para cada padrão, com base na unidade de

área de pico por unidade de peso da substância analisada. Prepara-se assim, a curva de calibração da composição *versus* área do pico. O mesmo volume da amostra é injectado no cromatógrafo com as mesmas condições cromatográficas do padrão, obtêm-se a área da amostra com concentração desconhecida e a composição (concentração obtém-se pela interpolação entre dois pontos da curva de calibração).

Embora a técnica de injeção têm limite de precisão cerca de 3-5%, este método é adequado para análise de baixas concentrações (análise de traços), a precisão pode ser muito boa até 1%. [4][15][21][30]

Cálculos dos valores analíticos

A questão de saber se a área dos picos corresponde à composição percentual da amostra, em peso ou em moles, foi, no início da aplicação da cromatografia gás-líquido à análise quantitativa, uma questão um tanto indefinida. Cedo, porém, pôde verificar-se que substâncias diferentes provocam, da parte dos detectores, respostas também diferentes e que, por consequência, substâncias presentes numa amostra, em quantidades idênticas, poderiam originar no cromatograma picos de áreas não equivalentes. No caso da análise considerar apenas substância de características químicas semelhantes, pode dizer-se que a percentagem da área de cada pico, em relação ao total de áreas, corresponde aproximadamente à percentagem do componente respectivo na mistura. Erros de 5% a 10% são possíveis. Para que a análise possa ser executada com precisão elevada, dentro de um erro de 0.2 a 2 %, é necessária a introdução de factores de correcção, capazes de transformarem as áreas experimentais em áreas corrigidas, tendo em atenção a resposta específica do detector a cada um dos componentes da amostra. [4][15][30]

6. OS PRINCIPAIS CONTAMINANTES DO AR NA INDÚSTRIA DE TINTAS

A indústria de tintas é uma das indústrias com processo de produção muito simplificado, pois resume-se em juntar a matéria prima, essencialmente os pigmentos (óxidos dos metais), solvente (água, solventes orgânicos - tolueno, xilenos, benzeno, alguns alifáticos: hexano, propano, butano, etc e álcoois) dependendo do tipo de tinta a produzir e resinas num misturador de modo a formar uma pasta homogénea. Seguem-se afinações (que consistem na avaliação da viscosidade, brilho, homogeneidade e afinação da cor preferida) e como última etapa o enlatamento.

Há uma variedade enorme de tipos de tintas, desde tinta plástica, esmalte e entre outras. Na produção de tintas os solventes podem ser usados individualmente ou em combinação. Os mais perigosos são os aromáticos (tolueno, xileno e benzeno), são mais perigosos ainda, porque geralmente encontram-se em misturas e produzem efeitos associados.

Os pigmentos dos metais pesados (Hg, Cr, Ti, Pb, etc) constituem também perigo ao homem. [16][17][20][23][24][26]

6.1. Tolueno

$C_6H_5CH_3$, Tolueno, metilbenzeno, com a fórmula molecular C_7H_8 - é um líquido incolor, menos denso que a água e de odor característico, é solúvel em solventes orgânicos (etanol, acetona, éter dietílico, etc) e reage violentamente com dinitrogenotetraóxido, ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado ou mistura deste com o ácido nítrico concentrado, perclorato de prata, trifluoreto de bromo, tetranitrometano e materiais oxidantes. É incompatível com oxigénio. Pode conter benzeno como impureza, na proporção de 0.3 a 15%.

Tabela 1: Algumas propriedades físicas do Tolueno

Tolueno	
Ponto de ebulição (°C; 101,3 kPa)	81
Ponto de fusão (°C; 101,3 kPa)	-95
Densidade relativa (água = 1) a 20 °C	0.9
Densidade relativa da mistura de vapor/ar (ar = 1) a 20 °C	1.05
Densidade relativa do vapor (ar = 1):	3.2
Pressão de vapor (kPa a 20 °C)	2.9
Solubilidade em água, g/100 ml a 25 °C	0.05
Ponto de inflamação (°C)	4
Temperatura de auto-ignição (°C)	536
Limite de explosividade, % de volume no ar	1.3 -7.1
O coeficiente de partição octano/água (log P)	2.69

fonte:[3][23][26][29].

O tolueno é obtido da destilação do petróleo. E é utilizado na indústria de plásticos, tintas e combustíveis, como solvente da borracha, gordura, resinas e adesivos, como aditivo da gasolina, como solvente na indústria farmacêutica, sacarina, perfumes e como insecticida, como preservativo da urina para exames químicos e como constituinte de asfalto e nafta. É muito usado na produção de ácido benzóico, resinas poliuretano, detergentes, usado na fabricação de explosivos e na extração de vários princípios nas plantas.

O tolueno é absorvido por via oral e respiratória e pela pele. Metabolizado por oxidação em ácido benzóico e depois conjugado com glicina é excretado pela urina sob forma de ácido hipúrico. Cerca de 18% são eliminados pela urina sem alterações. A uma exposição a curta duração o tolueno irrita os olhos e o aparelho respiratório em concentrações elevadas. Engolir o líquido pode provocar a sua aspiração pelos pulmões, com risco de pneumonite química.

A substância pode afectar o sistema nervoso central, provocando perturbação mental, fadiga e náuseas, poderá causar ainda diminuição de consciência, causar arritmias cardíacas e a morte. O contacto prolongado ou repetido com a pele pode provocar dermatite. A substância pode afectar o SNC e o coração provocando arritmias cardíacas, dores de cabeça, fadiga e fraqueza. É geralmente analisado usando o método de cromatografia gasosa com o detector FID e o método de tubos colorimétricos. [16][14][18][23][26][27][29]

Xilenos ou dimetilbenzenos

O xileno comercial é uma mistura dos três isômeros (orto, meta e para, com maior predominância m-xileno, entre 60 - 70%). À temperatura ambiente os xilenos são líquidos incolores com cheiro agradável (aromático), são solúveis em solventes orgânicos, tais como etanol, éter dietílico, acetona e benzeno.

Tabela 3: Algumas propriedades físicas dos xilenos

	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Ponto de ebulição (°C; 101,3 kPa)	144.4	139.1	138.3
Ponto de fusão (°C; 101,3 kPa)	-25.2	-47.9	13.3
Densidade relativa (água = 1) a 20 °C	0.876	0.860	0.857
Densidade relativa da mistura de vapor/ar (ar = 1) a 20 °C	1.02	1.02	1.02
Densidade relativa do vapor (ar = 1):	3.7	3.7	3.7
Pressão de vapor (kPa a 20 °C)	0.66	0.79	0.86
Solubilidade em água, g/100 ml a 25 °C	0.02	0.02	0.02
Ponto de inflamação (°C)	17; 31, 32	25; 29	25; 27
Temperatura de auto-ignição (°C)	460 - 465	530	525 - 530
Limite de explosividade, % de volume no ar	1.0 - 6	1.1 - 7	1.1 - 9
O coeficiente de partição octano/água (log P)	2.8	3.2	3.15

fonte: [3][24][26][29].

Os xilenos são obtidos pela destilação do petróleo e usados na indústria de tintas, de impressão, do couro, borracha, plásticos, tecidos, como agente desgordurante e como constituinte dos combustíveis de aviões, na fabricação de pesticidas, na indústria farmacêutica. Podem ser absorvidos pelo corpo por inalação dos seus vapores, através da pele, e por ingestão. Após absorção, uma pequena parte é eliminada sem alterações e o restante metabolizado por oxidação formando ácido metilbenzóico, que pode ser conjugado ou eliminado como tal pela urina. A uma exposição de curta duração, o vapor desta substância irrita a garganta e os olhos. Engolir o líquido pode provocar a sua aspiração pelos pulmões com risco de pneumonite química. A exposição poderá causar dores de cabeça, fadiga e perturbação mental, perda de consciência e morte. Portanto, a uma exposição prolongada ou repetida, o líquido remove gordura da pele. Risco de afecção pulmonar após a inalação de concentrações elevadas dos vapores dos xilenos, pode afectar o SNC, provocando dores de cabeça, insónia e irritabilidade. *A dose letal para um adulto é cerca de 15 ml.*

No ar, pode ser analisado usando a adsorção com carvão activado da casca do coco, e posterior eluição com dissulfureto de carbono ou um outro solvente apropriado e cromatografia de gás com o detector FID. [14][16][17][18][24][26] [27][29]

6.3. Vapores de mercúrio

O mercúrio metálico é líquido prateado e inodoro à temperatura ordinária, tem tensão de vapor muito baixa. Quando exposto ao ar, a sua superfície recobre-se lentamente por uma camada delgada de óxido de mercúrio. Reage violentamente com acetileno, cloro e amoníaco. É incompatível com acetileno e gases amoniacaís.

Mercúrio, Hidrargírio (Hg) - O metal é encontrado naturalmente na atmosfera, mas a sua concentração pode variar muito sob influência de numerosos factores, passando de níveis de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ considerados naturais para $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas próximas de depósitos. Existem naturalmente na água, mas o seu teor também sofre influência de fontes contaminantes e em alimentos a uma concentração inferior a $0.03 \text{ mg}/\text{kg}$.

Tabela 3: Algumas propriedades físicas do Mercúrio

<i>Mercúrio</i>	
Ponto de ebulição (°C; 101,3 kPa)	357
Ponto de fusão (°C; 101,3 kPa)	-39
Densidade relativa (água = 1)	13.5
Densidade relativa do vapor (ar = 1):	6.9
Pressão de vapor (Pa a 25 °C)	2.7
Solubilidade em água	Nenhuma

fonte: [3][5][19][26][29].

O metal e seus compostos são usados em séries electrolíticas para a fabricação de cloro e soda, como catalizadores na fabricação de plásticos, como preservadores na indústria de cosméticos e na fabricação de aparelhos eléctricos, lâmpadas incandescentes, lâmpadas a vapor, fungicidas, insecticidas, pigmentos, papel e instrumentos de controle e medição.

Na medicina são empregues como diuréticos e antissépticos, e em odontologia.

A absorção digestiva do mercúrio metálico é praticamente nula, mas os seus vapores são rapidamente e bem absorvidos por via respiratória e inclusive através da pele. Após absorção localiza-se preferentemente no sistema nervoso e rins, sendo excretado inicialmente por uma fase rápida fecal e, a seguir, lentamente por via urinária e fecal em proporções semelhantes. [26]

Os compostos alquilados, entre os quais se destaca o metil-mercúrio, são absorvidos por qualquer via, localizando-se principalmente nos rins, cérebro e eritrócitos.

A excreção é renal e fecal, havendo um circuito enteroepático, pois os níveis biliares são cerca de 3 vezes maiores do que os encontrados nas fezes.

A exposição de curta duração, a substância irrita a pele e olhos. A inalação de vapores pode causar edema pulmonar. A substância pode afectar o SNC, os efeitos podem ser retardados. Uma exposição prolongada ou repetida pode afectar o sistema cardiovascular, o sistema nervoso e os rins. Pode provocar defeitos de nascença, especificamente danos cerebrais. [3][5][19][26][29].

TABELA 4: Valores limites de exposição ocupacional

Composto químico	Valores limites de exposição ocupacional - TLV			
	VLMA - TWA		VLECD - STEL	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Tolueno	100	375	150	565
Vapores de mercúrio	5.10 ⁻³	5.10 ⁻²	2,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²
Xilenos	100	434	150	651

Adaptado.[3][11][19][29]

Os limites de tolerância não são uma fronteira rígida entre o perigo e não perigo, mas sim, valores a partir dos quais deve haver uma reflexão, pois, valores acima destes causam danos para a maioria dos indivíduos.

7. PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental consistiu em:

- I. Determinação da concentração de tolueno e xilenos no ar, na fábrica Tintas Berger Moçambique (Robbialac), usando o método de tubos detectores;
- II. Determinação da concentração de tolueno no ar, na fábrica Robbialac usando o método de cromatografia gasosa;
- III. Determinação da concentração de vapores de mercúrio nos laboratórios dos Departamentos de Física e Química da Faculdades de Ciências, usando o método de tubos detectores.

Para a realização das medições das concentrações dos contaminantes do ar no local de trabalho, foram seleccionadas na *fábrica Robbialac* as secções de pesagem, processamento e enlatamento e o laboratório de controle de qualidade.

Nos laboratórios dos Departamentos de Física e Química da Faculdade de Ciências - UEM: Fez-se medições nas bancadas de trabalho, nos cantos das paredes ou nos aparelhos em que se trabalha com mercúrio e nichos, pois, em todos os locais cujo soalho ou bancadas sejam de má qualidade, com juntas mal unidas ou frestas, as gotículas de mercúrio derramado podem ficar alojadas nesses interstícios. [2].

7.1. Amostragem

Para amostragem foram usados os seguintes materiais e equipamentos:

- Bombas de absorção "Chronos pump" com respectivas baterias que são carregadas pela corrente eléctrica durante 8 horas no mínimo (a bomba e a bateria formam uma unidade) e cronómetro;
- tubos de carvão activado fundidos nas extremidades;
- fluxímetro de esferas com um volume de 500 ml;
- dispositivo para controlar a humidade e absorção em caso de excesso;
- tampas de polietileno;
- tubo plástico ou de borracha tipo mangueira;
- abridores de tubos de carvão activado.

Procedimento:

Identificado o lugar de amostragem, primeiro quebraram-se as extremidades do tubo do carvão activado, ligou-se o tubo de carvão activado à bomba com uma tubagem plástica ou de borracha. Entre a bomba e o tubo de carvão colocou-se um dispositivo de controlo da humidade relativa. A secção de apoio do tubo de carvão activado deve estar próximo da bomba.

A primeira aspiração foi a calibração da bomba usando um tubo de carvão activado em bom estado e um fluxímetro de esfera (o fluxo desejado é ajustado com ajuda do ponteiro "on" e o do "by pass").

Prendeu-se a bomba na cintura de um trabalhador de modo a minimizar a inconveniência no seu trabalho normal, atravessando o ombro até a zona entre a boca e o nariz. Este trabalhador é da secção ou sector seleccionado para amostragem. O fluxo na bomba foi ajustado antes e depois da amostragem. Depois de 10 minutos, registou-se o volume na bomba, o tempo, a temperatura e a pressão barométrica (tomou-se a pressão atmosférica). Desligou-se o tubo da amostra e imediatamente selou-se as duas extremidades com tampas de polietileno, etiquetou-se cada tubo e embrulhou-se num plástico, depois de uns 30 minutos guardou-se no congelador, das 17.30 até 8.00 horas do dia seguinte, momento do início da preparação das soluções.

7.2. Preparação dos padrões

As soluções-padrão do tolueno para a preparação da curva calibração foram preparadas gravimetricamente e fez-se uma série de diluições para cobrir o intervalo da análise.

- Solução padrão de tolueno, cerca de 50mg/ml (solução mãe)

Pesou-se com exactidão, aproximadamente 500mg de tolueno em um balão volumétrico aferido de 10 ml, diluiu-se com n-hexano até aferição e agitou-se bem.

- Solução padrão de tolueno, cerca de 5mg/ml

Pipetou-se 1.0 ml da solução padrão mãe, para um balão volumétrico de 10.0ml, diluiu-se com n-hexano até aferição e agitou-se bem. O procedimento foi o mesmo para as concentrações: 4mg/ml, 3mg/ml, 2mg/ml e 1mg/ml.

De modo a definir parâmetros cromatográficos e controlar a detecção mínima nas condições do trabalho, foram feitas outras diluições: a 0.5mg/ml, 0.4mg/ml, 0.3mg/ml, 0.2mg/ml, 0.1mg/ml, 0.05mg/ml, 0.005mg/ml e 0.0005mg/ml. Nestas duas últimas soluções não houve detecção, isto é apenas saiu o pico do solvente.

7.3. Preparação das amostras

Pipetou-se 1.0 ml do solvente de adsorção (n-hexano) em um tubo de ensaio de 20 ml e fechou-se imediatamente. Quebrou-se as extremidades do tubo do carvão activado com o abridor. Abriu-se a o tubo de ensaio e, removeu-se o lã de vidro e descarregou-se o conteúdo da secção de adsorção do tubo de carvão no tubo de ensaio contendo n-hexano e fechou-se imediatamente. Agitava-se ocasionalmente durante 30 minutos para assegurar uma maior adsorção.

O mesmo procedimento foi usado para a preparação das amostras da secção de apoio do tubo do carvão activado.

7.4 - Determinação da concentração de tolueno e xilenos na fábrica-Tintas Berger Moçambique LDA. (Robbialac)

Tintas Berger Moçambique LDA - Robbialac - é uma empresa vocacionada à fabricação de tintas, resinas e produtos afins. Essencialmente produz tintas para construção civil, automóveis ligeiros e tintas de uso marítimo. São produzidos três tipos de tintas: Tinta esmalte ou sintética, tinta plástica e tinta celulósica. A empresa tem 69 trabalhadores afectos na fábrica. Trabalham em um único turno, das 7.00 até às 17.00 com um intervalo de 1 hora para o almoço.

7.4.1. Determinação da concentração de tolueno e xilenos usando o método de tubos detectores

Foram usados os tubos "Dräger tube - toluene 5/a" e "Dräger tube - xylenes 5/a" a bomba de Dräger "Pump accuro" para a determinação da concentração, termómetro para medição da temperatura e higrómetro "LAMBRECHT" para a medição da humidade relativa.

Durante a medição os trabalhadores estiveram a laborar normalmente. Os resultados destas determinações encontram-se nas tabelas 5,6, 7, 8, 9.

7.4.2. Determinação da concentração de tolueno usando o método de cromatografia gasosa.

Depois da determinação de tolueno e xilenos usando tubos detectores, houve necessidade de repetir-se a análise, apenas para o tolueno por causa da falta dos padrões dos xilenos, usando o método da cromatografia gasosa.

Para a determinação da concentração do tolueno foi injectado 1 μ l do padrão ou da amostra, num cromatógrafo de gás "Varian 3400" acoplado a um integrador "Varian 4270".

Com um sistema de detecção de ionização da chama (FID), coluna capilar polar "I.D" n^o 7424474, fase líquida: DB-Wax - 30mx0.253mm e 0.25 μ m da espessura do filme. Limite de temperatura: 20 a 250 °C

Condições de operação

- temperatura da coluna: 200 °C;
- temperatura de injeção: 225 °C;
- temperatura do detector: 250°C;
- intervalo de temperatura: 40 a 200°C;
- quantidade da amostra injectada: 1 μ l ;
- programa da temperatura: início 40 °C (3min) 3°C/ min; 200°C (10min);
- duração da migração 36 minutos;
- solvente: n-hexano;
- gás transportador - Hélio com fluxo de 30ml/min;
- gás de "make up" - Azoto - fluxo 30ml/min;
- combustível - Hidrogénio - fluxo 30ml/min;
- comburente - Oxigénio - fluxo 300ml/min.

O integrador foi programado para calcular e apresentar a área do pico, a percentagem e o tempo de retenção de cada substância eluída.

Para cada solução do padrão (na preparação da curva de calibração), amostras e o branco, a injeção foi em triplicado no mínimo.

A partir das áreas dos picos dos padrões traçou-se a curva de calibração. Foi com base nesta última que se obteve as concentrações das amostras.

Aplicando a fórmula abaixo calcula-se a concentração total da substância analisada na amostra do ar, $E(a)$ em mg/m^3

$$E(a) = \frac{(W_f - W_b - B_f - B_b) \cdot 10^3}{V} \quad (1)$$

W_f - é a concentração mássica da substância analisada, na solução da amostra preparada a partir da secção maior do tubo de carvão activado;

W_b - é a concentração mássica da substância analisada na solução da amostra preparada a partir da secção de apoio do tubo de carvão;

B_f - é a concentração mássica da substância analisada na solução do branco preparada a partir da secção maior tubo do carvão activado;

B_b - é a concentração mássica da substância analisada na solução do branco preparada a partir da secção de apoio do tubo do carvão activado;

V - é o volume em litros da amostra do ar.

7.5. Determinação da concentração de vapores de mercúrio nos laboratórios dos Departamentos de Física e Química da Faculdades de Ciências, usando o método de tubos detectores

Foram usados os tubos "Dräger tube - mercury vapour" e a bomba de Dräger "Pump accuro". Termómetro para a medição da temperatura ambiente e higrómetro "LAMBRECHT" para a medição da humidade relativa

Fez-se a determinação da concentração dos vapores de mercúrio em 6 laboratórios da Faculdade de Ciências, nomeadamente: Laboratório de investigação, laboratório de electricidade e magnetismo, laboratório de física moderna e laboratório de física nuclear no Departamento de Física, laboratório de instrumentação e laboratório de polarografia no Departamento de Química. Os resultados estão apresentados na tabela 11.

8. RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

8.1. Resultados analíticos obtidos usando os tubos detectores de Dräger

A - Tolueno e xilenos

Como teste em branco de tolueno e xilenos, fez-se medições destes contaminantes no ar livre, na parcela N° 858, quarteirão 6, talhão nº4, localizada na Machava. É uma zona sem fábricas perto e com poucas habitações.

Premida a bomba tantas vezes necessárias para cada tubo detector, não se mostrou nenhuma mudança da cor, à temperatura de 32 °C, humidade relativa de 75%, usando uma bomba de Dräger e tubos detectores "Dräger tube - toluene 5/a e Dräger tube - xylenes 5/a". Significa isto que a zona apresenta teores de tolueno e xilenos menores relativamente ao intervalo mensurável com estes tubos detectores.

Este procedimento foi usado também para o mercúrio. Portanto, a concentração de tolueno, xilenos e mercúrio lida nos tubos detectores de Dräger, no local de trabalho da fábrica Robbiillac e nos laboratórios da UEM reflecte a concentração no ar destes contaminantes.

A tabela 5. indica a concentração de tolueno no sector de produção de tintas celulósicas, para automóveis ligeiros. Foram feitas quatro determinações para cada secção. As concentrações (ppm) apresentadas na tabela foram lidas directamente da

escala do tubo de Dräger e reflectem o teor de tolueno contaminante no local e no instante da medição. Para a avaliação do risco, estes valores, devem ser comparados com os valores tolerados de exposição instantânea (TLV - VLECD).

Tabela 5: Concentração de tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros

Secção	Determinações (X_i) em ppm				Tratamento estatístico simplificado		
					X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s / N^{1/2}$
pesagem	30	30	31	30	30	0.5	30.2 ± 1
processamento (no agitador)	140	135	140	140	139	2.5	139 ± 5
enlatamento	270	280	290	285	281	8.5	281 ± 18

Neste sector apenas trabalha-se com tolueno como solvente. As humidades relativas foram: 75, 75, 76 e 69% para cada dia da medição. As medições foram feitas num período entre as 10.00 e 12.30 e 14.30 - 16.00 horas, momento em que todas as secções da fábrica estão em funcionamento.

Na tabela, X_m é o valor médio das determinações, s é o desvio padrão e μ é o intervalo de confiança.

De modo a avaliar o efeito do sistema de ventilação montado neste sector (ventilação local ou ventilação por aspiração localizada), foram feitas medições no momento do repouso (máquinas e ventilador desligados), no momento do funcionamento do misturador e no momento logo depois de o misturador estar desligado. A tabela 7 indica os resultados desta medição.

Tabela 6: Concentração do tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros em alguns momentos de produção.

Momento	Determinações (X_i) em ppm				Tratamento estatístico simplificado		
					X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s / N^{1/2}$
Logo depois das misturas	2	2.5	2.5	3	2.5	0.4	2.5 ± 1
Funcionamento do misturador	10	12	11	11	11	0.8	11.0 ± 2

No momento de repouso a concentração do tolueno no sector é menor que o intervalo mensurável, isto porque o tubo de Dräger não mostrou uma mudança total da cor.

Comparando estes resultados com os da tabela 6, constata-se que o sistema é eficiente, pois, nas secções de pesagem, processamento e enlatamento as concentrações são (30, 139 e 281 ppm) respectivamente, relativamente a 2.5 ppm no momento logo depois do funcionamento e 11ppm no momento do funcionamento do misturador na sala deste sector de produção.

A tabela 7 indica a concentração de tolueno no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas. Foram feitas 5 determinações para cada secção. Na secção de pesagem o tubo detector não mostrou uma mudança notável e avaliável, significa isto que a concentração de tolueno nesta secção é inferior ao limite de detecção do tubo Dräger usado. "Intervalo de detecção 5 - 400 ppm".

Tabela 7: Concentração de tolueno no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas (Condições ambientais: temperatura 32 °C e humidade relativa 76%)

Secção	Determinações (X_i) em ppm					X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s / N^{1/2}$
Processamento	21	22	20	21	22	21.2	0.8	21 ± 2
Enlatamento	61	62	66	66		63.8	2.6	64 ± 6

A tabela 8 indica a concentração dos xilenos no ar, no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas. Neste sector usam-se diferentes solventes. Na determinação de interferências dos xilenos e tolueno (o benzeno como principal), tentou-se medir a concentração deste, não tendo sido possível, porque o tubo de Dräger do benzeno usado mostrou uma viragem brusca da cor cinzenta clara para cor branca ao em vez da cor castanha escura. Esta indicação segundo Dräger (1997), mostra que a concentração do benzeno no local é menor que a do tolueno e dos xilenos.

Tabela 8: Concentração dos xilenos no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas

Secção	Determinações (X_i) em ppm					Tratamento estatístico simplificado		
						X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s / N^{1/2}$
pesagem	50	50	49	50	50	49.8	0.5	50 ± 1
processamento	150	200	150	200	200	180.0	27.4	180 ± 53
enlatamento	200	200	250	250	200	220.0	27.4	220 ± 53

Comparando os resultados das tabelas 8 e 9, observa-se que, os teores dos xilenos são maiores que os teores do tolueno neste sector .

Relacionando os teores dos xilenos com o valor limite tolerado para exposição espontânea (TLV - VLECD: 150 ppm), constata-se que na secção de pesagem o teor dos xilenos é aceitável, enquanto que nas secções de processamento e enlatamento com teores 180 e 200 ppm respectivamente, estão acima dos valores aceitáveis.

A tabela 9 indica a concentração do tolueno e dos xilenos no laboratório de controle de qualidade da fábrica. Foram feitas 10 determinações, para as duas substâncias. Condições ambientais: temperatura 28 °C e humidade relativa 45%.

Tabela 9: Concentração do tolueno e dos xilenos no laboratório de controle de qualidade da Robbialac

Substância	Determinações (X_i) em ppm									
Tolueno (ppm)	39.0	40.0	40.0	40.0	39.0	38.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Xilenos (ppm)	50.0	50.0	50.0	50.0	49.0	50.0	50.0	49.0	50.0	50.0

Uma vez mais mostra-se que o teor dos xilenos é maior que do tolueno.

Estes valores quando forem comparados com os valores tolerados de exposição instantânea do tolueno e xilenos (150 ppm), pode-se concluir que são teores aceitáveis para um laboratório de controle de qualidade de produção de tintas. O tratamento estatístico destes resultados está apresentado na tabela 10.

Tabela 10: Tratamento estatístico dos resultados obtidos no laboratório de controle de qualidade da fábrica

Substância	X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s/N^{1/2}$
Tolueno	39.6	0.7	39.6 ± 1
Xilenos	49.8	0.4	49.8 ± 0.6

B - Mercúrio

A tabela 11 apresenta os resultados da medição da concentração dos vapores do mercúrio em 6 laboratórios da Faculdade de Ciências. Estão apresentados os locais seleccionados para as medições, as condições ambientais no momento da medição.

Tabela 11: Concentração dos vapores de mercúrio em 4 laboratórios do Departamento de Física e 2 do Departamento de Química da Faculdade de Ciências -UEM.

Local de medição	Condições ambientais		Intervalo da concentração exposta (mg/m^3)	Número de cargas (n)	Comparação com o TLV* de Hg: $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ Quantas vezes é maior ou menor
	Hdade relat (%)	t ($^{\circ}\text{C}$)			
Laboratório de investigação (Departamento de Física)	70	28	0.05 - 0.1	40	2
Laboratório de Electric.e magnetismo (Dpt. Física)	45	25	0.2	10	4
Laboratório de física moderna (Dpt. Física)	63	24	0.17 - 0.2	11	4
Laboratório de Física Nuclear	43	25	<0.05	40	normal
Laboratório de Instrumentação (Dpt. Química)	67	26	0.05 - 0.1	30	2
Laboratório de polarografia	70	26	0.17	12	3

*1. TLV: Treshold Limit Value. 2. Hdade relat: Humidade relativa.

Para interpretar estes resultados há necessidade de considerar sempre a fonte principal do mercúrio no laboratório e as condições de contaminação e posteriormente fazer-se a comparação com o limite de tolerância.

TLV: 0.05 mg/m^3 , Um indivíduo normal poderá ser exposto ao mercúrio durante 8 horas de serviço diário e 40 horas por semana sem efeitos adversos.

Na tabela, o laboratório de física nuclear apresenta valores aceitáveis. Os laboratório de electricidade e magnetismo e de física moderna apresentam teores de mercúrio 4 vezes superiores, o laboratório de polarografia com teores 3 vezes superiores e os laboratório de investigação no Departamento de Física e laboratório de instrumentação (Dpt. Química) com teores 2 vezes superiores ao TLV de mercúrio. O risco é bem elevado para o caso de permanência.

8.2. Resultados analíticos obtidos usando o método de cromatografia gasosa

A cromatografia de gás foi usada apenas para o tolueno, por causa da falta dos padrões dos xilenos.

A tabela 12 indica as áreas dos picos dos padrões. É com base nesta tabela que se fez a curva de calibração, concentração do padrão em mg/ml versus área do pico.

Tabela 12: Áreas dos picos das soluções do padrão

Concentração dos padrões mg/ml	Área em unidades de área			Tratamento estatístico simplificado		
	A ₁	A ₂	A ₃	\bar{X}_m	s	$\mu = \bar{X}_m \pm t \cdot s / N^{1/2}$
1.0	281.3	291.1	289.6	287.3	5.3	287 ± 13
2.0	591.3	565.3	552.2	567.6	19.9	570 ± 49
3.0	796.1	774.2	805.8	792.0	16.2	792 ± 40
4.0	961.2	865.7	842.8	889.9	62.8	890 ± 156

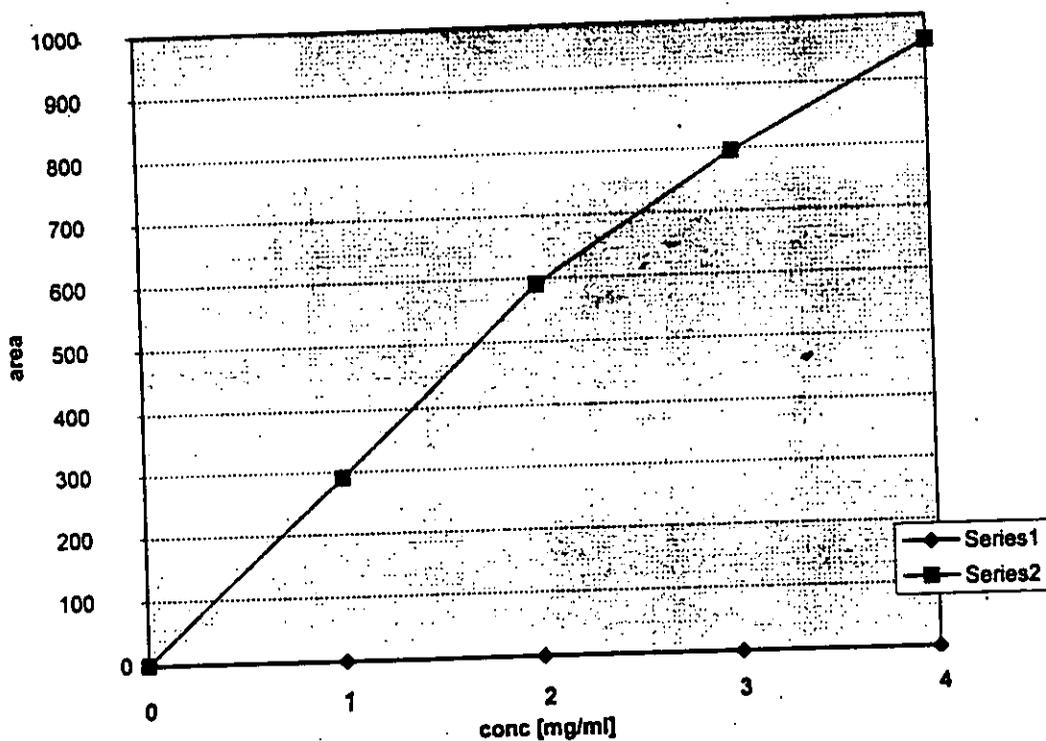


Fig. 4: Curva de calibração do tolueno

A curva de calibração do tolueno, tem no eixo das abcissas as concentrações dos padrões e no eixo das ordenadas as áreas dos picos dos padrões do tolueno.

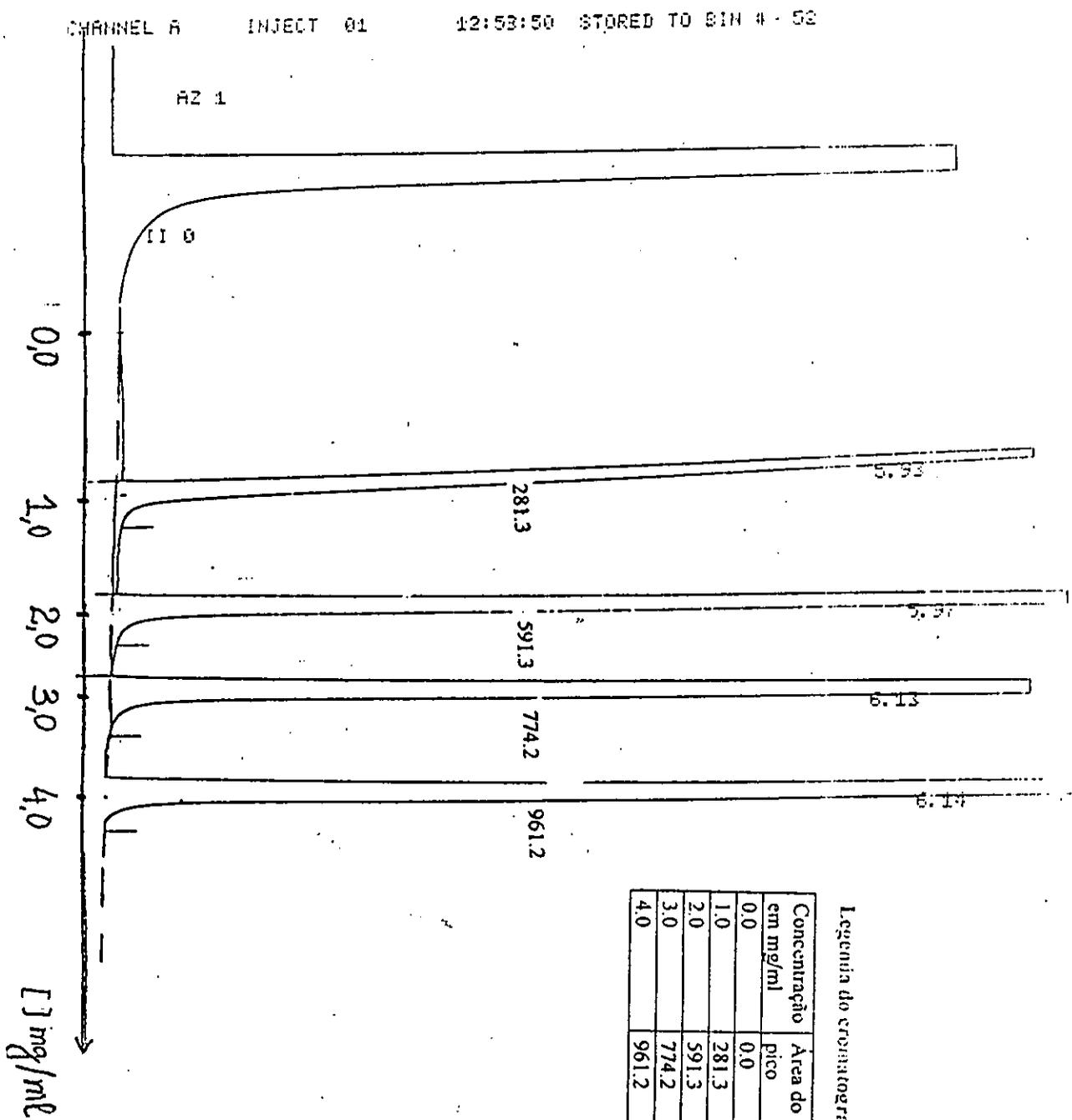


Fig. 5: Comparação das áreas dos picos das padrões

Legenda do cromatograma para a curva de calibração

A tabela 13 indica a concentração de tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros.

Tabela 13: Concentração de tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros

Secção	Determinações (X_i) em mg/m^3			Tratamento estatístico simplificado		
				X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s/N^{1/2}$
Pesagem	117.6	112.6	131.9	120.7	4.9	121 ± 12
Processamento	434.8	519.7	654.7	536.4	53.9	536 ± 134
Enlatamento	1130	1076	1049	1086	20	1086 ± 50

De modo a facilitar a comparação dos resultados obtidos com o método de tubos detectores e os obtidos pelo método de cromatografia gasosa, converteu-se as concentrações médias da tabela 13 de mg/m^3 para ppm.

A tabela 14 dá a comparação entre os teores de tolueno obtidos no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros, usando o método de tubos detectores de Dräger (TD) e o método de cromatografia gasosa (GC) e comparação destes com o limite de tolerância da exposição a curto prazo (TLV - VLECD).

Tabela 14: Comparação dos resultados de TD e GC e com o TLV - VLECD de tolueno

Secção ou momento	TD	GC	TLV-VLECD
	(ppm)	(ppm)	
Logo depois das misturas	2.5	3.3	150 ppm
Funcionamento do misturador	11.0	13.6	
Pesagem	30.3	31.4	
Processamento	138.8	139.7	
Enlatamento	281.3	282.8	

Verifica-se uma concordância entre os resultados obtidos por ambos os métodos, particularmente tomando em conta as dificuldades de manuseamento e tomada de amostras em estudos de poluição.

A comparação destes resultados com o TLV- VLECD de tolueno, mostra que o estado da sala de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros é ótimo, pois são concentrações muito inferiores a 150 ppm (TLV- VLECD).

Na secção de pesagem com 31,4 ppm, o trabalhador pode estar exposto a estas concentrações durante o tempo todo normal de trabalho, na sua vida sem efeitos adversos à saúde.

Na secção de processamento, precisamente no agitador o teor de tolueno é de 138,8 e 139.7 ppm para TD e GC respectivamente. Estes valores são próximos de 150 ppm que é o valor tolerado para uma exposição de curta duração.

Na secção de enlatamento o teor de tolueno de 281.3 e 282.8 ppm para TD e GC respectivamente, é quase duas vezes maior que o limite de tolerância a uma exposição espontânea. Nesta secção o risco é grande.

A tabela 15 indica a concentração do tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros no momento do funcionamento do misturador e no momento logo depois do misturador estar desligado.

Tabela 15: Concentração do tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros em alguns momentos de produção

Momento	Determinações (X_i) em mg/m^3			Tratamento estatístico simplificado		
				X_m	s	$\mu = X_m \pm t \cdot s / N^{1/2}$
Logo depois das misturas	16.0	10.4	11.5	12.7	1.4	12.7 ± 3.6
Funcionamento do misturador	47.9	53.4	58.9	52.4	2.7	52.4 ± 6.6

A tabela 16 indica a concentração de tolueno no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas

Tabela 16: Concentração de tolueno no sector de produção de tintas esmalte e plástica

Secção	Determinações (X_i) em mg/m^3			Tratamento estatístico simplificado		
				\bar{X}_m	s	$\mu = \bar{X}_m \pm t \cdot s/N^{1/2}$
processamento	85.2	85.4	85	85.2	0.1	85 ± 0.3
enlatamento	254.2	250	243.3	249.2	2.7	249 ± 7

Neste sector usa-se misturas de solventes, desde os solventes alifáticos (isopropano, n-hexano, etc) aos aromáticos, mas com maior frequência o tolueno, xilenos (orto, meta e para) e benzeno, que coincidentemente são os mais tóxicos.

A tabela 17 indica a comparação dos resultados obtidos no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas com o método de tubos detectores e com o método de cromatografia gasosa.

Tabela 17: Comparação dos teores de tolueno obtidos no sector de produção de tintas esmaltes e plásticas com o método TD e o método GC

Secção ou momento	TD	GC		TLV-VLECD
	(ppm)	mg/m^3	(ppm)	
Processamento	21.2	85.2	22.2	150 ppm
Enlatamento	63.8	249.2	64.9	

Neste sector, os teores de tolueno nas duas secções são aceitáveis a um local de trabalho (TLV- VLECD de tolueno 150 ppm).



9. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1. Fábrica Robbialac

Na fábrica há contaminação do ar pelos solventes tolueno e xilenos. Concretamente:

- ◆ No sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros, na secção de enlatamento a concentração do tolueno (282.8 ppm) é superior a 150 ppm, limite de tolerância a uma exposição espontânea. Trabalhadores desta secção estão em risco de contrair doenças profissionais ou já contraíram; nas secções de processamento e pesagem, os teores de tolueno são menores que 150 ppm (139.7 e 31.4 ppm) respectivamente, são teores aceitáveis a um local de trabalho para uma exposição de curta duração.
- ◆ No sector de produção de tintas esmaltes e plásticas, nas secções de processamento e enlatamento, os teores de tolueno são aceitáveis. Os teores dos xilenos não são aceitáveis. A secção de pesagem apresenta um valor 3 vezes menor que o TLV -VLECD de xilenos (150 ppm), podendo-se afirmar à partida, que não há risco significativo provocado por estes solventes.
- ◆ No laboratório de controle de qualidade: Tanto os teores de tolueno como os dos xilenos são aceitáveis para um local de trabalho.
- ◆ As instalações da fábrica estão seguramente protegidas de incêndio, explosões ou fogo.
- ◆ Tem um sistema de ventilação muito forte, isto, em certa medida diminui o risco a que os trabalhadores estão expostos (Vide tabela 6).

Recomendações para a fábrica Robbialac:

- ◆ Melhoramento das condições e fomento de higiene, segurança no trabalho e meio ambiente (Saúde ocupacional) na fábrica a todos os níveis.
- ◆ Introdução de equipamento de protecção individual, com a maior urgência nas secções de processamento (agitador) e enlatamento.
- ◆ Registo da saúde ocupacional e inspecção médica periódica aos trabalhadores.

2. Universidade Eduardo Mondlane, Faculdade de Ciências - Departamentos de Física e Química

Os laboratórios de investigação, física moderna, electricidade e magnetismo e física nuclear no Departamento de Física e Química instrumental e polarografia no Departamento de Química estão contaminados pelo mercúrio. À excepção do laboratório de física nuclear, que apresenta teor de mercúrio menor que TLV, os outros laboratórios têm teores de mercúrios não aceitáveis para um local de trabalho.

Recomendações para a UEM.

- ◆ Eliminação de mercúrio nos laboratórios contaminados.
- ◆ Visita médica periódica, de modo a continuar-se com os estudos sobre os danos provocados por mercúrio nos trabalhadores expostos.

3. Quanto aos métodos usados:

- ◆ O método de colheita de amostra e posterior análise laboratorial, pela cromatografia gasosa é mais eficiente e exacto, mas bastante dispendioso.
- ◆ O método de tubos colorimétricos é de fácil operação e leitura. Os seus resultados são fiáveis para concentrações muito baixas (5 ppm).
- ◆ Este método é adequado para monitoramento de locais de trabalho, enquanto que o método de cromatografia gasosa é recomendado para trabalhos de investigação de maior rigor, fixação de normas de qualidade, padrões, etc.

Referências Bibliográficas

- [1] **Baccou, N.; et al** Química Analítica Quantitativa Elementar, Editora Blucher LTDA. São Paulo. (1997). pp 1-30.
 - [2] **Baptista, M. J.** Segurança em laboratórios Químicos. 1ª edição. Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia. Vol.único. Lisboa. (1979). pp 419.
 - [3] **Budavari, S. et al.** The Merck Index: An Enciclopedia of chemicals, Drugs and Biologicals. 11th edition, RahWay, New York. 1989 pp 1043, 1170, 1195.
 - [4] **Chaves das Neves, H.J.** Introdução à Prática da Cromatografia Gás-Líquido. 1ª edição. Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia. Portugal. (1980). pp 106.
 - [5] **CHEMINFO** Canadian Centre Occupational Health and Safety. Record number 3325 Mercury. (1997). Pp 6.
 - [6] Criterios de Salud Ambiental 8 - Oxidos de Azufre y Particulas em suspensão - WHO Washington. 1982
 - [7] **Dräger.** Dräger tube Toluene 5/a. Instructions for use 234-230e. 16th edition. Drägerwerk Aktiengesellschaft Lubeck . Germany. (1987). folheto
 - [8] **Dräger.** Dräger tube Xylenes 5/a. Instructions for use 234-231e. 11th edition. Drägerwerk Aktiengesellschaft Lubeck. Germany. (1987). folheto
 - [9] **Dräger.** Dräger tube Benzene 15/a. Instructions for use 234-8101741e. 1st edition. Drägerwerk Aktiengesellschaft Lubeck. Germany. (1991). folheto
 - [10] **Dräger.** Dräger tube Mercury Vapour. Instructions for use 234-231e. 7th edition. Drägerwerk Aktiengesellschaft Lubeck. Germany. (1993). folheto
 - [11] **Dräger.** Dräger- Tube Handbook, Soil, Water and air investigation as well as technical gas analysis. 9th edition. Drägerwerk Aktiengesellschaft Lubeck . Germany. (1994). pp 520.
 - [12] **Ferreira, J., et al.** O Homem e o Ambiente, Biologia de 8º ano de escolaridade. 3ª edição. Vol.único. Edições ASA. Porto. (1991). pp 175.
-

- [13] **Gonçalves, D.; et al.** Química orgânica experimental, McGraw-Hill editora. Vol. único. São Paulo. (1988). pp 20 - 39.
- [14] **ISO.** Standards compendium, Environment - Air quality. 1st edition, International Organization for Standardization. France. (1994). pp 788 - 810.
- [15] **Johnson, E. L. & Stevenson, R.** Basic Liquid Chromatography - Varian Associates, Inc. United State of America. (1978). pp 223 - 242.
- [16] **Lefèvre, M. J.** Abrége des urgences toxicologiques industriels non pharmaceutiques. Masson. Paris. (1980). pp 245.
- [17] **Lundberg, P.** Environmental Health Criteria 190 - Xylenes. International Programme on Chemical Safety (IPCS). World Health Organisation (WHO) - Geneva. (1997). Pp 147.
- [18] **Lunsford, A.R.** NIOSH Manual os Analytical Methods. Hydrocarbons. Aromatic: Method 1501. 4th edition. Cincinnati, Ohio, National Institute for Occupational Safety and Health. (1994). pp 7.
- [19] **Material Safety Data Sheet. Mercury.** Aldridch Chemical Co. Inc. West St. Paul. (1997). pp 4.
- [20] **McConnel R.** Environmental Health Criteria 150 - Benzene. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Vol. Único. World Health Organisation - Geneva. (1993). pp 156.
- [21] **Miller, J.N & Miller J.C.** Statistics for Analytical Chemistry. 2nd edition, JohnWiley & Sons. Vol. Único. Toronto. (1988). pp 227.
- [22] **Ntimane, A. P.M.** Análise de Óleos Essenciais de origem Vegetal por Cromatografia Gasosa. Trabalho de Licenciatura. pp 59. Universidade Eduardo Mondlane. Maputo. (1996).
- [23] **NTP Cemical Respository (Radian Corporation) - Toluene.** (1991). pp 11.
- [24] **NTP Cemical Respository (Radian Corporation - Xylenes (Mixed).** (1991). pp 8.
- [25] **Ohlweiler, O. A.** Química Analítica Qauntitativa Vol.1, 3^a edição. Técnicos e Científicos Editora Ltda. Rio de Janeiro. (1982). pp 241 - 273.
-

- [26] **Samuel S.** Intoxicações agudas. Monografias médicas - Série "Pediatría" vol.III,2ª edição. Sarvier - São Paulo. (1979). pp 419.
- [27] **Shulsky M.** Organic Method Evaluation Branch.. Method nº 07 - OSHA Analytical laboratory. Salt Lake City, Utah. (1989). pp 4.
- [28] **Strauss, W.** Industrial gas cleaning the principles and practice of control of gaseous and particulate emissions, 1st edition, Pergamon Press Ltd. West Germany. (1966). pp 471.
- [29] 1992 - 1993 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agentes and Biological Exposure Indices, ACGIH, Cincinnati, OH (1992)
- [30] **Willard, H. et al.** Análise Instrumental. 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. (1979). pp 604 -647.
-

Anexos

Anexo A. Procedimentos analíticos usando os tubos de Dräger

A.1. Tubo de Dräger de controle de tolueno

Tolueno 5/b

Intervalo padrão de medição:	50 a 300 ppm/5 a 80 ppm
Número de cargas:	2 / 10
Tempo de medição:	1.00 mn. aprox/5.00mn. aprox.
Desvio padrão:	± 10 a 15%
Mudança da cor:	Branco → castanho pálido
Temperatura:	2 a 40 °C
Humidade absoluta:	Max: 20 mg H ₂ O/l

Interferências: 10 ppm de fenol, 1000 ppm de acetona, 1000 ppm etanol e 500 ppm de octano não são indicados.

- Xilenos (todos os isômeros) e benzeno são indicados com mesma a sensibilidade, com diferentes mudanças da cor. Assim, a presença de p-xileno é indicada pela cor violeta, do benzeno é indicada com pela cor verde amarelada.

Observações:

O tubo detector é usado uma e única vez, mesmo depois de um resultado negativo.

A coloração da mancha pode permanecer durante alguns dias quando o tubo estiver selado por uma borrocha.[7]

Anexo A.2. Tubo de Dräger para controlo de xileno 10/a**campo de aplicação**

Determinação dos xilenos no ar ou em gases industriais

Funcionamento

O tubo contém uma camada indicadora branca. Ao premir a bomba, aspira-se a amostra do ar ou amostra do gás através do tubo detector, a camada indicadora muda de cor para castanho avermelhado, esta mudança da cor mostra a presença dos xilenos.

Condições ambientais

- . temperatura: 0 até 40°C
- . Humidade absoluta: 3 até 15 mg/l (corresponde a 50% de humidade relativa a 30 °C).
- . pressão do ar: Para corrigir a influência da pressão a indicação deve ser multiplicada pelo factor F.

$$F = \frac{1013 \text{ hPa}}{\text{pressão atmosférica efectiva (hPa)}} \quad (2)$$

Pré-requisitos ou Condições

- Os tubos Dräger devem ser utilizados exclusivamente com uma bomba detector de gases (Dräger) ou Quantmetro 1000. No caso contrário pode-se apresentar erros consideráveis na medição.
- Sempre que fazer medições tomar em consideração as instruções de operação da bomba.
- Antes de realizar a medição verificar as possíveis fugas na bomba. [8]

Continuação Anexo A.2.**6. Realização e avaliação da medição**

- Romper as pontas do tubo detector com abridor de tubos
- Inserir o tubo detector na bomba, com a seta virada a bomba.
- Margem de medição: 5 até 400 ppm (n=5)
- Aspirar o ar ou a amostra de gás através do tubo detector. Uma carga leva 6 a 12 segundos.
- Ler o comprimento da mancha com a cor castanha avermelhada.
 - . multiplicar o valor pelo factor F para correcção da pressão atmosférica.
 - . Registrar o valor da medição. Desvio padrão relativo: ± 20 a 30%
 - . Observar as possíveis interferências
 - . limpar a bomba com ar depois da medição

TLV- STEL: 100 ppm xilenos (composto de isómeros)

1 ppm de xileno = 4,44 mg/m³ de xileno

1 mg/m³ de xileno = 0.23 ppm de xileno (20 °C, 1013 hPa)

Interferências

- Estireno, venil acetato, tolueno etilbenzeno e acetaldeído são indicados mas, com diferença de sensibilidades
- 500 ppm de octano, 200 ppm metanol e 400 ppm etilacetato não interferem. [8]

Anexo A. 3. Tubo de Dräger CH 23101 Vapor de mercúrio 0.1/b

Campo de aplicação

Determinação de vapores de mercúrio no ar ou em gases industriais

Funcionamento

O tubo contém duas camadas: uma preliminar com coloração branca e a camada indicadora com coloração amarela pálida.

Quando se aspira o ar ou amostra do gás através do tubo detector, a camada indicadora muda para cor de laranja, na presença de vapores de mercúrio.

Condições ambientais

. temperatura: 0 até 40°C

. Humidade absoluta: < 20 mg/l (corresponde a 100% de humidade relativa a 23 °C).

. pressão do ar: Para corrigir a influência da pressão atmosférica, multiplicar a indicação pelo factor F da equação 2.

Pré-requisitos ou Condições

- Os tubos Dräger devem ser utilizados exclusivamente com bombas de Dräger: Model 21/31, accuro, accuro 2000 ou Quantimetro 1000.
- No caso contrário pode se apresentar erros consideráveis na medição.
- Sempre que fazer medições tomar em consideração as instruções de operação da bomba (no folheto).
- Antes de realizar a medição verificar as possíveis fugas na bomba.
- O valor medido é aplicável apenas ao lugar e a data da medição.

Continuação do anexo A.3.**Realização e avaliação da medição**

- Romper as pontas do tubo detector com abridor de tubos
- Inserir o tubo detector na bomba, com a seta virada a bomba.
- Aspirar o ar ou a amostra de gás através do tubo detector a um número apropriado de cargas, não superior a 40, até atingir uma coloração laranja para toda a zona marcada.
- Margem de medição: 0.05 a 2 mg/m³ (1 a 40 cargas)
- Ler o comprimento da mancha com a cor de laranja na camada indicadora.

nº de cargas	1	2	3	4	6	8	10	12	14	16
conc.[mg/m ³]	2	1	0.7	0.5	0.33	0.25	0.2	0.17	0.14	0.12

nº de cargas	18	20	40
conc.[mg/m ³]	0.11	0.1	0.05

- . multiplicar o valor pelo factor F para correcção da pressão atmosférica.
- . Registrar o valor da medição. Desvio padrão relativo: ± 30%
- . Observar as possíveis interferências
- . limpar a bomba com ar depois da medição

TLV (USA - 1992): 0.1 mg/m³ de Hg
 1ppm de Hg = 10 mg/m³ de Hg
 1 mg/m³ de Hg = 0.1 ppm de Hg (20 °C, 1013 hPa)

Interferências

- A medição de vapores de mercúrio não é possível na presença de halogéneos livres.
- Não há interferência pelo AsH₃, PH₃, H₂S, NH₃, NO₂, SO₂ e hidrazina, enquanto as suas concentrações estiverem nos valores de TLV - TWA. [10]

Anexo A.4: Tubo de Dräger de controlo de Benzeno 15/a

Campo de aplicação: Determinação do benzeno no ar e em gases industriais.

Funcionamento: O tubo de Dräger contém uma camada preliminar (pré-camada) com a cor cinzenta clara, uma camada indicadora com a cor branca e uma camada comparativa com uma cor castanha avermelhada.

Ao aspirar o ar através do tubo a camada preliminar absorve outros interferentes aromáticos. A camada indicadora muda de cor para uma cor castanha avermelhada na presença de benzeno.

Condições ambientais

Temperatura: 0 a 30 °C

Humidade absoluta: 5 a 12 mg H₂O/l (corresponde 100% a 14 °C)

Pressão atmosférica: Para corrigir a influência da pressão atmosférica multiplicar o valor da indicação pelo factor F na equação 2.

Condições ou Pré-requisitos

- Os tubos Dräger devem ser utilizados exclusivamente com uma bomba detector de gases (Dräger) ou Quantimetro 1000 de Dräger, no caso contrário pode se apresentar erros consideráveis na medição.

- Sempre se fazer medições tomar em consideração as instruções de operação da bomba (no folheto).

- Antes de realizar a medição verificar as possíveis fugas na bomba. [9]

Continuação de anexo A.4.**6. Realização e avaliação da medição**

- Romper as duas pontas do tubo detector com um abridor de tubos.
- Inserir firmemente o tubo detector na cabeça da bomba, com a seta em direcção da bomba.

Intervalo padrão de medição: 15 a 420 ppm

- Aspirar o ar ou amostra do gás através do tubo em um número de cargas tantas vezes necessárias (n), até que o tom ou a intensidade da cor da camada indicadora coincida com o da camada comparativa. (n é prescrito no tubo ou no folheto). Nunca ultrapassar 20 cargas. Cada carga leva 6 a 12 segundos de tempo.
- Dada a igualdade da cor, a avaliação é feita em concordância com a seguinte tabela:

nº de cargas	2	3	4	5	6	7	10	14	20
conc.[ppm]	420	210	150	105	75	60	30	25	15

- Multiplicar o factor F pelo valor, para corrigir a pressão do ar. O resultado é registado. O desvio padrão relativo: $\pm 30\%$.
- Ter cuidado com as possíveis interferências.
- Depois da medição, limpar a bomba com ar.

- Valores TLV (USA-1990): 10 ppm

1 ppm de benzeno = 3.26 mg/m³ de benzeno

1 mg/m³ de benzeno = 0.31ppm (20°C, 1013hPa)

Interferências

- Igualmente são indicados outros hidrocarbonetos aromaticos (tolueno, xileno, etilbenzeno). Em tal caso não é possível efectuar medições de benzeno.
- Os hidrocarbonetos alifáticos (petróleos), álcoois e ésteres não interferem na medição do benzeno. [9]

Anexo B:

**Cromatogramas das amostras do ar no sector de produção
de tintas celulósicas para automóveis ligeiros.**

CHANNEL A INJECT 01 10:18:23 STORED TO BIN # 36

AZ 1

II 0

5.90

DATA SAVED TO BIN # 36

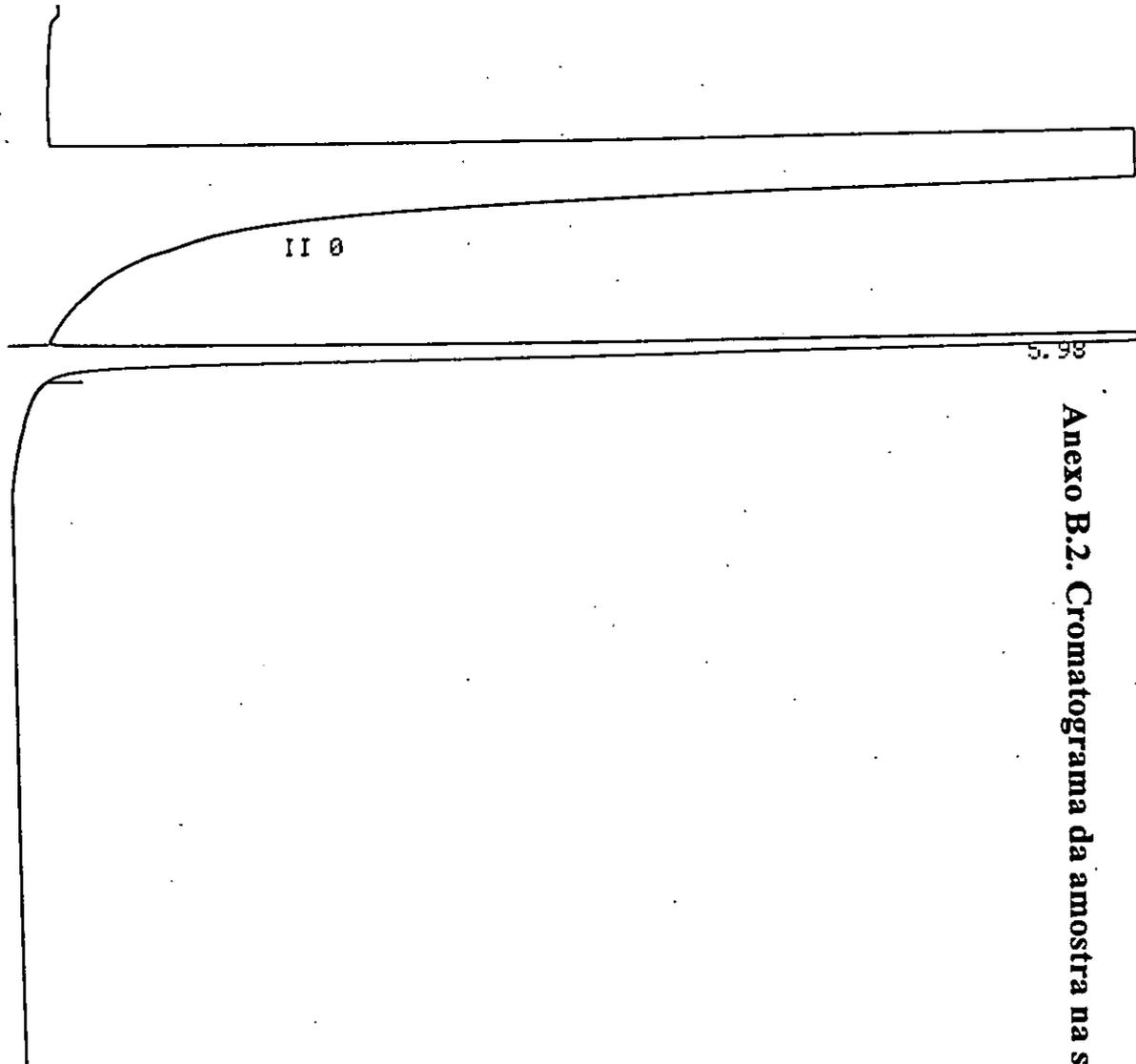
INPUT OVERRANGE AT RT= 2.75

CALIB		01	10:18:23	CH= "A"	PS= 1.
FILE 1.	METHOD 0.	RUN 36	INDEX 36		BIN 36
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	100.	5.9	106495	01	
TOTAL	100.		106495		

Anexo B.1. Cromatograma da amostra na secção de pesagem

520

CHANNEL A INJECT 01/23/98 15:15:41 STORED TO BIN # 21



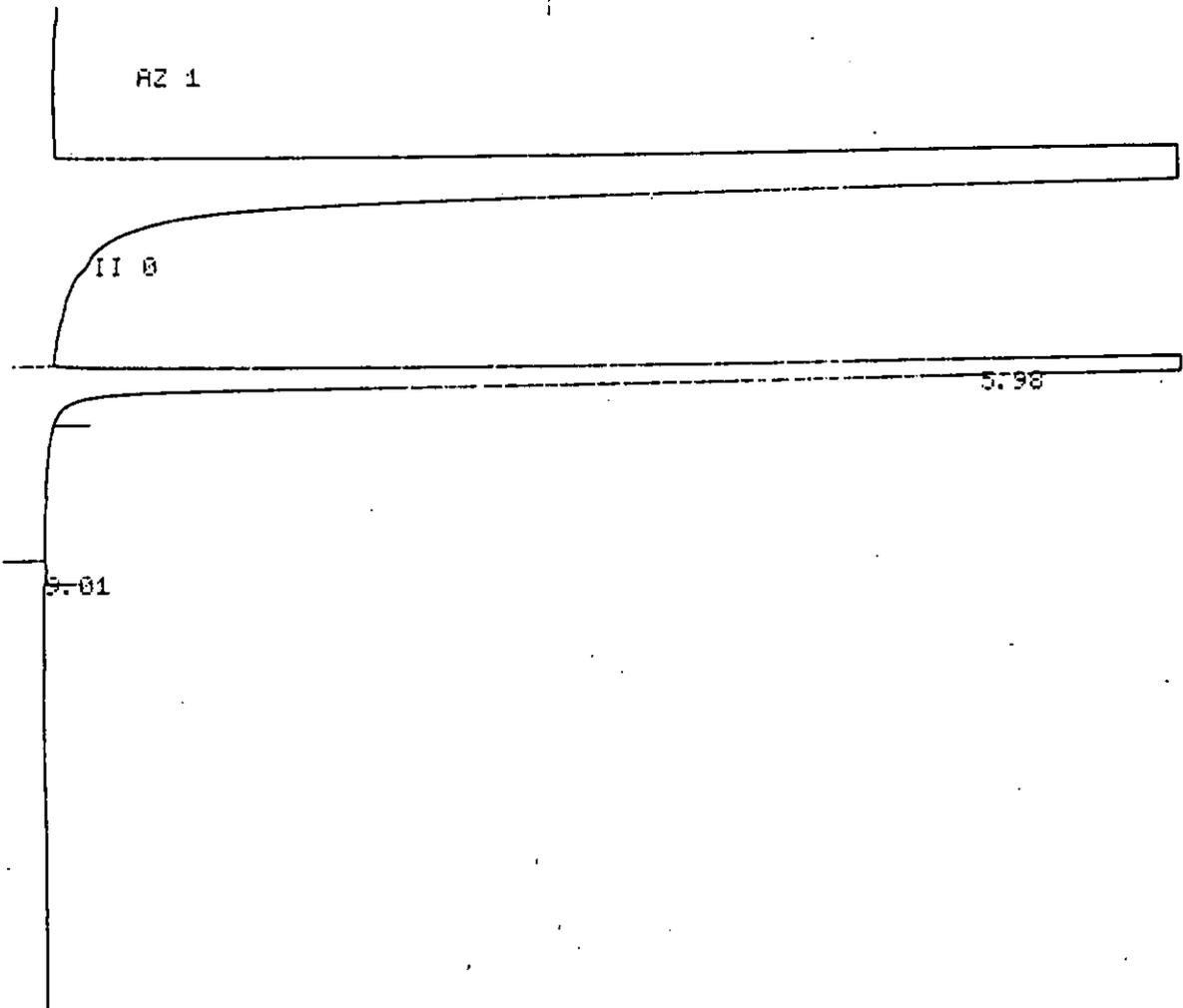
DATA SAVED TO BIN # 21

INPUT OVERRANGE AT RT= 2.79

CALIBR			01/23/98 15:15:41	CH= "A"	P
FILE 1.	METHOD 0.	RUN 21	INDEX 21		B..
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC		
1	100.	5.98	253539 01		
TOTAL	100.		253539		

Anexo B.2. Cromatograma da amostra na secção de processamento

CHANNEL A INJECT 01 13:05:23 STORED TO BIN # 6



DATA SAVED TO BIN # 6

INPUT OVERRANGE AT RT= 2.78

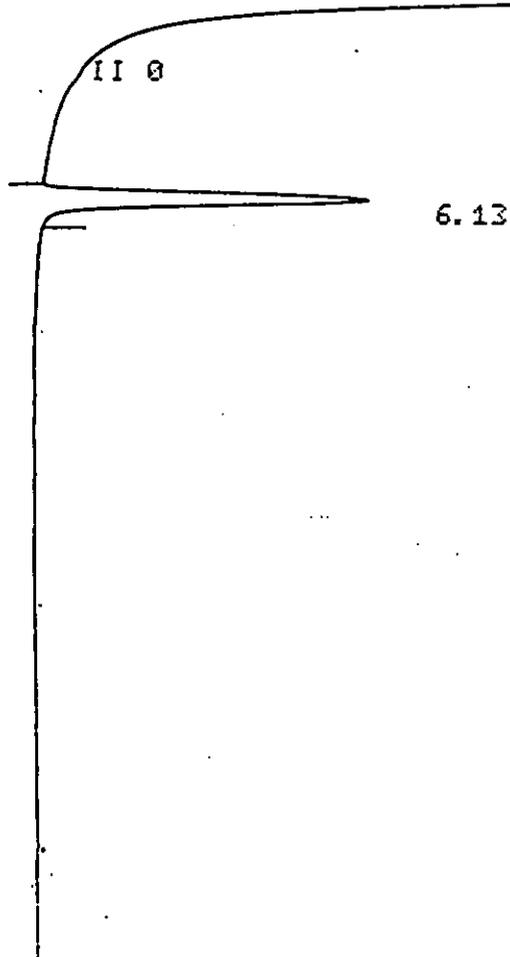
CALIB 01 13:05:23 CH= "A" PS= 1.
FILE 1. METHOD 0. RUN 6 INDEX 6 BIN 6

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	99.933	5.98	565273	01
2	0.067	9.01	377	01
TOTAL	100.		565650	

Anexo B.3. Cromatograma da amostra na secção de enlatamento

CHANNEL A INJECT 01 14:25:44 STORED TO BIN # 24

AZ 1



Anexo B.4. Cromatograma da amostragem logo depois das misturas

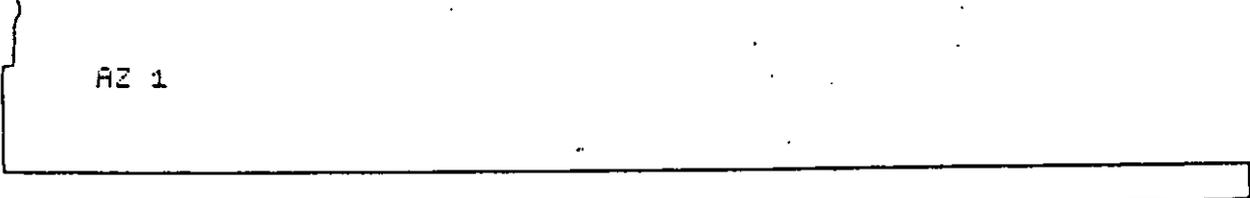
DATA SAVED TO BIN # 24.

INPUT OVERRANGE AT RT= 2.84

CALIB 01 14:25:44 CH= "A"

FILE 1. METHOD 0. RUN 24 INDEX 24

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	100.	6.13	47517 01
TOTAL	100.		47517



DATA SAVED TO BIN # 28

INPUT OVERRANGE AT RT= 2.87

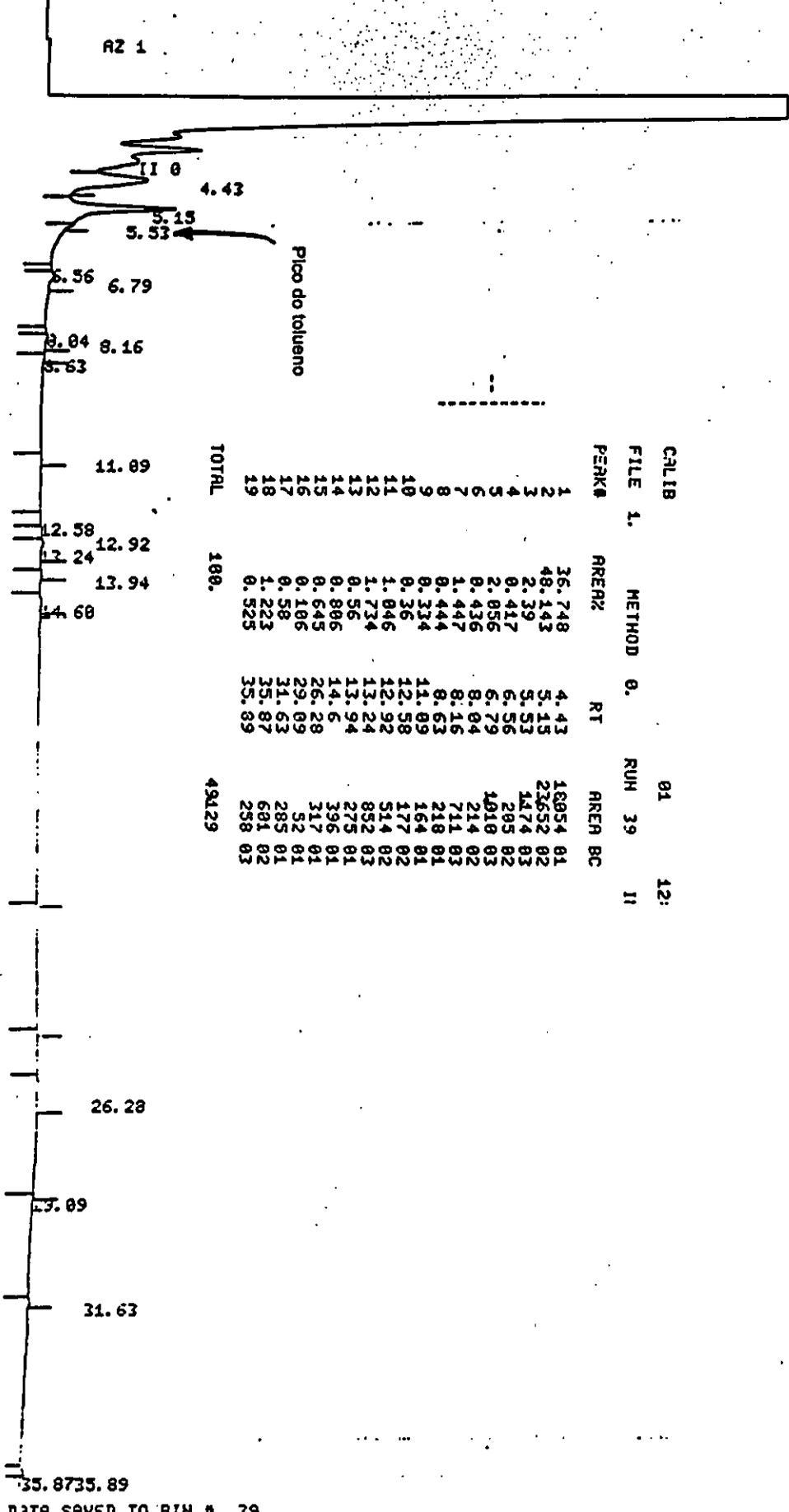
FILE	METHOD	RUN	INDEX	CH	PS	BIN
1.	0.	28	28	"A"	1.	28
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC		
1	100.	6.12	71074	01		
TOTAL	100.		71074			

Anexo B.5. Cromatograma da amostragem no momento do funcionamento do misturador

Anexo C:

**Cromatogramas das amostras do ar no sector de produção
de tintas esmaltes e plásticas.**

Anexo C. 1. Cromatograma da amostra na secção de processamento

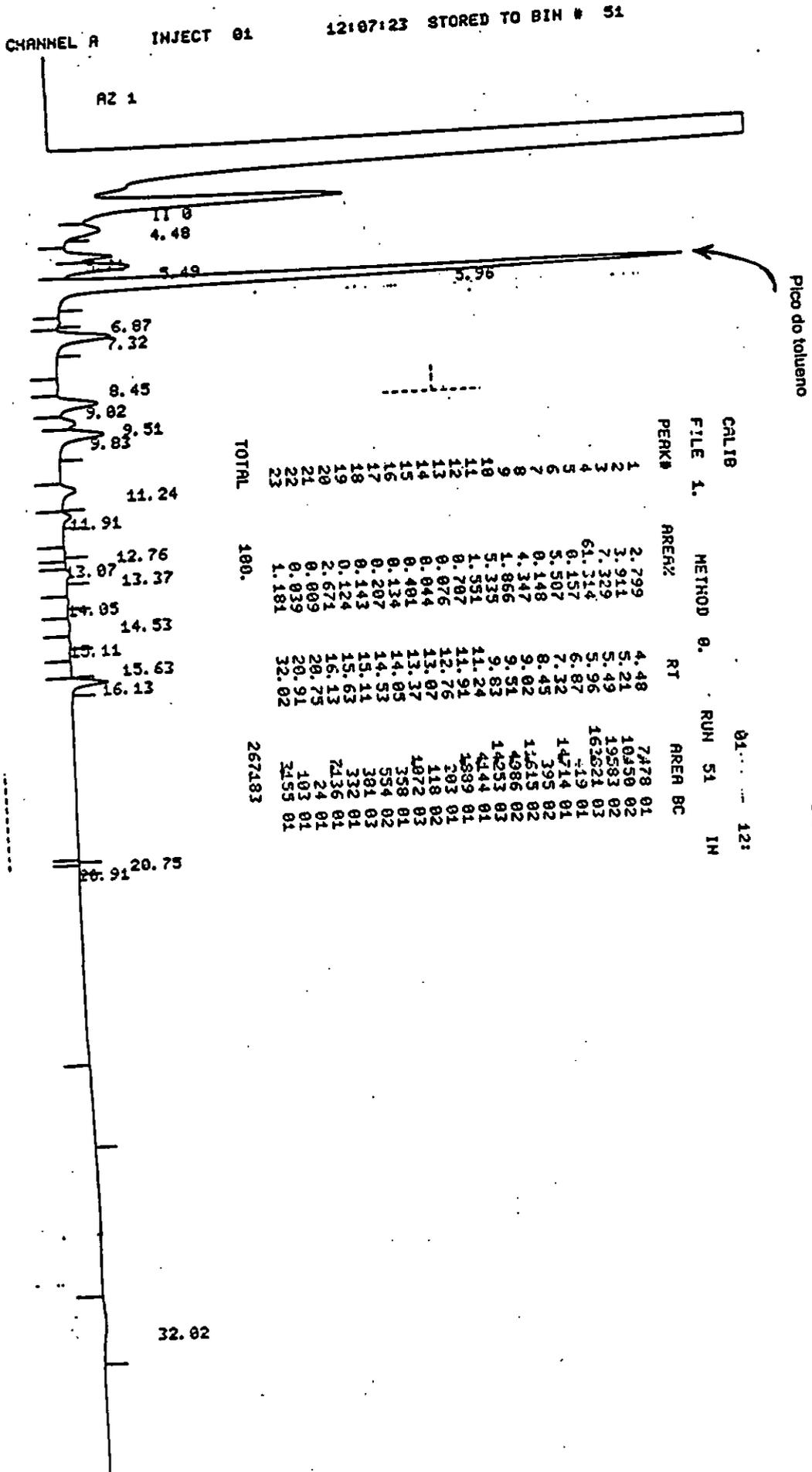


PEAK#	RRER%	RT	AREA BC
1	36.748	4.43	16054 01
2	48.143	5.13	23652 02
3	2.339	5.53	1474 03
4	0.417	6.56	205 02
5	2.056	6.79	1010 03
6	0.436	8.04	214 02
7	1.447	8.16	711 03
8	0.444	8.63	218 01
9	0.334	11.09	164 01
10	0.36	12.58	177 02
11	1.046	12.92	514 02
12	1.734	13.94	852 03
13	0.56	26.28	275 01
14	0.806	14.6	396 01
15	0.645	26.28	317 01
16	0.106	29.09	52 01
17	0.58	31.63	285 01
18	1.223	35.87	601 02
19	0.525	35.89	258 03
TOTAL	100.		43129

DATA SAVED TO BIN # 39

INPUT OVERRANGE AT RT= 2.75

Anexo C.2. Cromatograma da amostra na secção de enlatamento



Anexo D. Áreas dos picos da amostra nos dois sectores de produção de tintas

A seguir estão apresentadas as tabelas 18 e 19. Apresentam as áreas dos picos. Estes valores foram tirados dos cromatogramas. Foram usadas estas áreas para obtenção das concentrações.

Tabela 18: Áreas dos picos da amostra de tolueno no sector de produção de tintas celulósicas para automóveis ligeiros

Secção ou momento	Áreas dos picos de tolueno		
	A ₁	A ₂	A ₃
Secção de pesagem	99.6	97.1	106.5
Secção processamento (no agitador)	253.5	294.8	360.3
Secção de enlatamento	591.3	565.3	552.2
Amostragem logo depois das misturas	50.2	47.5	48.0
Amostragem no momento do funcionamento do misturador	65.7	68.4	71.1

A tabela 19 indica a áreas dos picos da amostra no sector de produção de tintas esmalte e plásticas.

Tabela 19: Sector de produção da tintas esmaltes e plásticas

Secção ou momento	Área dos picos de tolueno		
	A ₁	A ₂	A ₃
número de determinações			
Secção de processamento	1.1	1.0	1.2
Secção de enlatamento	166	164	161

Anexo E. Tratamento estatístico dos resultados (Parte teórica)

1. Valor médio

$$X_m = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) / N = 1/N \sum_{i=1}^{i=N} X_i$$

onde X_i - são as determinações.
N- o número de determinações

2. Desvio médio

$$d_m = (\sum |X_i - X_m|) / N$$

onde: X_i - são as determinações.
N- o número de determinações
 X_m - é o valor médio

3. Desvio padrão é calculado pela equação:

$$s = [\sum (X_i - X_m)^2 / (N-1)]^{1/2}$$

Em química analítica são também muito usados o desvio médio relativo e desvio padrão relativo, em partes por cem ou em partes por mil.

$$\text{O desvio médio relativo (\%)} = (d_m / X_m) \cdot 100$$

$$\text{O desvio padrão relativo - \%RSD} = (S / X_m) \cdot 100$$

4. Distribuição t de Student

Este teste é usado para estabelecer limites de confiança quando se lida com resultados cuja amostra provém de população com desvio padrão s desconhecido. O termo **confiança** significa neste caso que se pode afirmar com certa probabilidade que os limites mínimos e máximos estão incluídos nos valores do parâmetro em estudo. Os limites de confiança determinam o intervalo de confiança e o tamanho deste depende do nível de confiança pretendido. Usa-se

normalmente o valor de 95% que corresponde a um risco de 5%. Os limites de confiança são dados por: $\mu = X_m \pm t.S/N^{1/2}$

onde s é o desvio padrão da amostra e t é uma constante para $n-1$ graus de liberdade e nível de confiança α . À medida que o número de graus de liberdade tende para o infinito, t aproxima-se de uma curva normal. Os valores de t-student (grau de confiança da média) com as respectivas probabilidades e graus de liberdade são valores tabelados. [1][21][25]

5. Rejeição de resultados

Quando são feitas várias medições de uma mesma grandeza, um resultado pode diferir consideravelmente dos demais. O juízo das discrepâncias dos resultados analíticos é atribuído com base nos critérios estatísticos. Dentre os vários testes estatísticos, o teste Q de Dixon que é utilizado somente quando o número de resultados é inferior a 10 é apropriado para o presente trabalho.

O teste Q rejeita valores críticos com um nível de confiança de 90%, baseado nos valores críticos do quociente de rejeição tabelados.

$$Q = (X_s - X_p) / (X_{\max} - X_{\min})$$

Onde X_s - O resultado suspeito

X_p - O resultado mais próximo do resultado suspeito

X_{\max} - O resultado mais alto

X_{\min} - O resultado mais baixo

$Q_{\text{obs}} = Q > Q_{\text{crit}}$ - Rejeita-se o resultado

Se o menor valor é aceite, então o maior valor é testado e o processo é repetido até que o maior e o menor valores sejam aceites. Quando a série de medidas é constituída por três valores, aparentemente um valor será duvidoso, de modo que, será feito somente um teste.