

Validação de método para o doseamento de Anilina em amostras de ar de locais de trabalho

Ivone da Conceição de Almeida Rodrigues

Relatório Científico de estágio ao abrigo do Prodep III

66(047.3)
LEQ 2000/RODi

Porto
Outubro de 2001

Validação de método para o doseamento de Anilina em amostras de ar de locais de trabalho

Ivone da Conceição de Almeida Rodrigues

Relatório Científico de estágio ao abrigo do Prodep III

Porto
Outubro de 2001



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



prodep III
Mais Educação

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro de Estudos e Desenvolvimento de Materiais

66 (047.3) / LE9 2000 / R002

Universidade do Porto Faculdade de Engenharia Biblioteca
Nº 87417
CDU
Data 05/04/2007

INDÍCE

SUMÁRIO.....	3
INTRODUÇÃO.....	4
SAÚDE OCUPACIONAL.....	7
HIGIENE DO TRABALHO	8
PRODUTOS QUÍMICO – UTILIZAÇÃO/RISCOS PARA A SAÚDE E O AMBIENTE	8
CONTAMINANTES QUÍMICOS	9
ESTUDO DA EXPOSIÇÃO A CONTAMINANTES QUÍMICOS.....	13
<i>Monitorização Ambiental</i>	13
Identificação.....	13
Quantificação	14
Representatividade das colheitas de ar	19
Análise laboratorial	20
AMINAS AROMÁTICAS	21
ANILINA	23
<i>Sinónimos</i>	24
<i>Propriedades Físicas</i>	24
<i>Produção</i>	24
<i>Aplicações Industriais</i>	25
<i>Metabolismo</i>	25
<i>Monitorização Biológica</i>	26
<i>Perigos para a saúde</i>	26
<i>Efeitos na Saúde</i>	27
Intoxicação aguda.....	27
Intoxicação crónica	28
<i>Medidas de Prevenção</i>	28
<i>Vigilância Médica</i>	30
<i>Medidas de Primeiro Auxílio</i>	30
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
ENSAIOS PARA A OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	33
ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE.....	34

PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO	34
ENSAIOS DE PREPARAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO	37
ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESADSORÇÃO	37
APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	39
ENSAIOS PARA A OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS	39
ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE.....	40
ENSAIOS DE PREPARAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO	41
ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESADSORÇÃO	47
CONCLUSÃO	49
BIBLIOGRAFIA	50
ANEXO I.....	52
ANEXO II	53
ANEXO III.....	54

Sumário

A anilina é uma amina aromática com grande utilização a nível industrial. A sua utilização e produção pode constituir um risco grave para a saúde, uma vez que esta foi classificada como sendo muito tóxica e suspeita-se que seja carcinógena. O perigo da exposição industrial à anilina surge pela facilidade com que pode ser absorvida tanto por inalação como por absorção cutânea.

A actividade experimental realizada teve como objectivo a validação de um método, utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa para o doseamento de anilina em amostras de ar de locais de trabalho, de modo a que posteriormente seja possível avaliar o risco de exposição à anilina de postos de trabalho.

Introdução

O trabalho enquanto factor imprescindível ao desenvolvimento económico e social tem representado um papel de inegável importância ao longo de toda a história da Humanidade.

A rapidez das mudanças nas condições de trabalho tem sido dependente do desenvolvimento tecnológico e da automatização nos países industrializados, permitindo a possibilidade de prevenção de muitos dos problemas tradicionais que afectam a saúde e a segurança do trabalhador.

Actualmente, e de acordo com a definição preconizada pela Organização Mundial de Saúde, a chamada “força laboral mundial” abrange cerca de 45% da população do Universo. Trata-se de um avultado contingente de pessoas que dedicam uma considerável parte da sua vida adulta ao desempenho de actividades profissionais nem sempre isentas de perigo e, muitas vezes, pouco gratificantes. Por isso, a salubridade dos ambientes de trabalho constitui um factor relevante em matéria de saúde e bem estar das populações [14].

Apesar de reconhecida a influência das condições de trabalho no estado de saúde dos trabalhadores, nos locais de trabalho, com frequência, são criadas situações de risco.

Fontes ligadas à Organização Mundial de Saúde (OMS) referem que, a nível mundial, as condições de trabalho de cerca de dois terços da população activa estão abaixo dos padrões mínimos de qualidade, ou seja, representam um risco real de saúde e integridade física das pessoas. As estatísticas mundiais apontam para, anualmente, se verificarem:

- 120 milhões de acidentes de trabalho;
- 220 mil acidentes fatais;
- 157 milhões de novos casos de doenças profissionais.

Pelo exposto, pode concluir-se que ao trabalho estão associados factores que, de forma significativa, põem em risco um número elevado de trabalhadores, embora seja consensual o conceito de todos os trabalhadores terem direito a um local de trabalho saudável e seguro.

As situações de risco referidas podem advir do equipamento e dos métodos de trabalho utilizados (acidentes de trabalho, posturas incorrectas), do ar ambiente no local de trabalho (poluição química, biológica ou física) ou da própria organização do trabalho (relações humanas, ritmo de trabalho, monotonia). Assim, no local de trabalho podem estar presentes vários factores de risco, nomeadamente [8]:

- actos perigosos;
- factores ambientais (poluentes químicos, agentes biológicos e agentes físicos);
- factores ergonómicos;
- factores psicológicos;

A frequência com que ocorrem situações de risco com cada um dos factores de risco inerentes ao trabalho varia com o estado de desenvolvimento económico e a cultura das sociedades.

Nos países em vias de desenvolvimento, as doenças profissionais causadas por inalação ou contacto com produtos tóxicos são muito frequentes e constituem o principal problema a combater [8].

Nas sociedades desenvolvidas, onde os processos são tecnologicamente mais evoluídos, são os problemas relacionados com as posturas e cargas e as questões relacionadas com o trabalho monótono que ganham maior relevância [8].

Em Portugal co-habitam aquelas duas realidades. Como país integrado na UE, são aplicados os conceitos e princípios dos países desenvolvidos, que são patentes, nomeadamente, na legislação. Mas, por outro lado, algumas características próprias, com destaque para a falta de uma cultura de prevenção na nossa sociedade, fazem com que também sejam relevantes alguns dos problemas das sociedades menos desenvolvidas [8].

Portugal, continua a ser o país da União Europeia que maior percentagem de sinistralidade laboral apresenta (a taxa média é de 10% contra 3% da UE). Apesar de alguma controvérsia dos indicadores estatísticos disponíveis sobre acidentes de trabalho e doenças profissionais, não deixa de ser reconhecido por todos os parceiros sociais, sem excepção, que a situação atinge contornos de tal gravidade, que se torna urgente adoptar medidas adequadas e eficazes com vista a inverter este fenómeno, que comporta consequências gravíssimas quer para os trabalhadores e empresas, quer para o próprio Estado[9].

A situação actual resulta em grande medida das más condições de trabalho nas empresas portuguesas, da ausência de uma cultura relativa à segurança, higiene e saúde no trabalho, do incumprimento da lei, do débil funcionamento dos serviços inspectivos e da falta de sensibilização, informação e formação da generalidade dos trabalhadores e empresas portuguesas.

Anualmente, na União Europeia morrem cerca de 8.000 trabalhadores em consequência de acidentes de trabalho e mais de 10 milhões sofrem de incapacidades e problemas de saúde. Portugal, continua a comandar o pelotão da frente em matéria de acidentes de trabalho [9].

Em 1999 ocorreram 212.177 acidentes de trabalho dos quais 307 foram mortais contra 2226.200 dos quais 287 foram mortais em 2000 [9].

No que respeita à taxa de incidência dos acidentes de trabalho, são os sectores da construção, transformação e extracção os mais atingidos.

Os custos financeiros da reparação são muito elevados. Os custos directos (dias de trabalho perdidos - cerca de 10 milhões/ano -, primeiros socorros, assistência médica, medicamentosa e hospitalar, indemnizações e pensões) são apenas a ponta do iceberg, pois existem também custos indirectos muito elevados e que importa contabilizar: (substituição do trabalhador, formação a novos trabalhadores, destruição de máquinas e equipamento, etc.) [9].

Calcula-se que os custos da sinistralidade representam em Portugal anualmente cerca de 4% do PNB, enquanto que os custos de prevenção seriam cerca de metade daquele valor [9].

Há pois, que apostar na prevenção que deverá ser tida em consideração pelos empresários portugueses como um investimento e não um custo [9].

A melhoria das condições de vida e de trabalho não significa necessariamente custos para as empresas. Poderá trazer melhores condições de motivação e produtividade, uma concorrência leal entre empresas e a redução das necessidades de financiamento da segurança social.

Aos trabalhadores deve ser assegurado o trabalho em condições socialmente dignificantes por forma a promover a sua realização pessoal e a proteger a sua saúde e segurança.

A política de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho constitui presentemente um instrumento básico para a melhoria das condições de trabalho e para aumentar a produtividade, competitividade e qualidade das empresas.

Os trabalhadores já deveriam ter recebido uma formação suficiente e adequada no domínio da segurança, higiene e saúde no trabalho, tendo em conta as especificidades dos riscos profissionais, as características técnicas e organizacionais da empresa, o sector ou ramo de actividade, etc., o que ainda não aconteceu.

Saúde Ocupacional

A **Saúde ocupacional** foi defenida, por um grupo de trabalho que integrou membros da Organização Mundial de Saúde (OMS) e do International Labour office (ILO), como sendo a área que se dedica à promoção e manutenção do mais elevado padrão de bem-estar físico, mental e social dos trabalhadores de todos os sectores de actividade; da prevenção das alterações de saúde provocadas pelas suas condições de trabalho; da protecção dos trabalhadores contra riscos resultantes de factores adversos, no seu local de trabalho; de proporcionar ao trabalhador um ambiente de trabalho adaptado ao seu equilíbrio fisiológico e psicológico [8].

Como objectivos fulcrais da Saúde Ocupacional podem ser destacados os seguintes [8]:

- criar e manter condições de trabalho que permitam atingir padrões de bem-estar físico, mental e social nos trabalhadores e na comunidade envolvente;
- desenvolver métodos de prevenção que permitam eliminar e/ou conter riscos profissionais em níveis considerados aceitáveis.

Analisando os objectivos a atingir, verifica-se que são necessárias as contribuições de vários ramos das ciências e da técnica, pelo que o conceito de Saúde Ocupacional é abrangente e multidisciplinar. Deste modo, as actividades da Saúde Ocupacional integram intervenções diferenciadas, sendo de salientar as áreas da Segurança, Higiene do trabalho, Ergonomia, Medicina do Trabalho, Enfermagem do trabalho, Psicologia do trabalho, etc..

Higiene do Trabalho

A Higiene do Trabalho é a área de Saúde Ocupacional que integra um conjunto de metodologias não médicas necessárias à prevenção das doenças profissionais. As suas actividades têm como principal objectivo o controlo da contaminação do ar dos locais de trabalho por agentes químicos, biológicos e físicos gerados na actividade laboral. Incide, portanto, principalmente na problemática ar ambiente com o objectivo de não surgirem alterações no estado de saúde dos trabalhadores. Também analisa e controla o impacte provocado, no ambiente exterior, pelas emissões (líquidas e gasosas) e resíduos sólidos da produção [8].

Produtos Químicos – Utilização/Riscos para a Saúde e o Ambiente

Tudo no mundo físico é composto por substâncias químicas. Até hoje, mais de seis milhões de produtos químicos sintéticos foram registados pela Associação Americana de Produtos Químicos, e desconhece-se o número de substâncias químicas que se produzem naturalmente no ambiente [14].

A utilização de alguns produtos químicos, designados por “produtos químicos perigosos”, podem comportar riscos graves para o homem e/ou o ambiente. Estes riscos podem tomar diversas formas que resultam das características físicas, químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas das substâncias em causa [8].

Os acidentes ou incidentes que têm origem no manuseamento de produção químicos são frequentes, ocorrendo não só nas actividades ligadas ao sector químico, mas também em variados locais de trabalho, como oficinas, lavandarias, indústria têxtil, manufatura de sapatos e nas unidades de metalomecânica. Também nas actividades domésticas, nomeadamente nos actos de limpeza, e em actividades de lazer, como a pintura e trabalhos de colagem, podem acontecer situações acidentais de exposição a químicos [8].

Para a prevenção dos riscos associados ao manuseamento dos produtos químicos é fundamental, por um lado, identificar os perigos específicos de cada substância ou preparação e, por outro lado, fazer chegar essa informação a todos os utilizadores [8].

Cabe aos fabricantes, importadores proceder à avaliação prévia dos perigos que os produtos químicos que colocam no mercado podem apresentar. Também é da responsabilidade a classificação do produto químico, numa das categorias referidas. A cada uma destas categorias corresponde um símbolo e um conjunto de indicações.

Para o manuseamento seguro de produtos químicos é fundamental fornecer aos utilizadores toda a informação que lhes permita não só identificar os produtos perigosos, mas também conhecer os perigos que lhes estão associados e, ainda, aconselhar-se quanto à forma de os utilizar com segurança. Esta informação deve ser disponibilizada pelo fornecedor do produto químico perigoso, sendo comunicado por duas vias: rótulo e fichas de dados de segurança [8].

Contaminantes Químicos

O ar é, por assim dizer, um mar gasoso onde o homem vive e trabalha, pelo que a sua maior ou menor qualidade exerce uma influência determinante na vida e na saúde dos trabalhadores [14].

Por natureza o organismo humano está preparado para viver e desenvolver actividade em ambientes de ar puro. Daí que a presença de contaminantes na atmosfera dos locais de trabalho represente sempre um risco para a saúde e bem-estar das pessoas, podendo igualmente afectar a produção e o meio ambiente [14].

A via respiratória constitui a porta de entrada mais importante para as substâncias nocivas presentes no ar que costumam classificar-se em poeiras, fibras, fumos, vapores, gases e aerossóis. E, ao entrarem no organismo humano, entre outros efeitos nocivos, podem dar origem a intoxicação, pneumoconioses e queimaduras. Por outro lado, em determinadas circunstâncias são susceptíveis de provocar explosões [14].

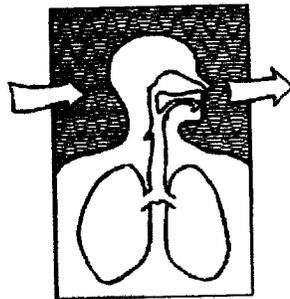


Figura 1 – Vias respiratórias

Através do mecanismo de inalação, os gases, vapores, e parte das poeiras e dos aerossóis penetram nas vias respiratórias, podendo atingir os alvéolos pulmonares e a partir daí entrar na circulação sanguínea. As poeiras grossas ficam retidas nas fossas nasais e nas vias respiratórias superiores [14].

Costumam distinguir-se as partículas em suspensão no ar em “inaláveis” por penetrarem somente nas vias respiratórias superiores, tendo portanto, uma acção essencialmente localizada e “respiráveis” por atingirem os alvéolos pulmonares. Evidentemente que estas últimas apresentam maiores riscos em consequência da sua passagem para os vasos sanguíneos e daí para o fígado, rins e medula óssea [14].

No entanto, a entrada dos contaminantes no organismo humano poderá dar-se também por via cutânea, isto é, a absorção pode ser favorecida pela sudação ou permitida por eventuais lesões da pele, sendo ainda possível que ocorra indirectamente através do

vestuário; da camada superior da pele o contaminante pode atingir a hipoderme e de seguida entrar na corrente sanguínea [14].

Por último, há a via digestiva que pode ocorrer por ingestão accidental de contaminantes líquidos e sólidos, sendo ainda possível que a saliva e os alimentos sirvam de veículo para os gases e aerossóis [14].

Quanto aos efeitos sobre o organismo humano, as poeiras costumam dividir-se em “inertes”(sem propriedades nocivas, mas sobrecarregando as vias respiratórias) “tóxicas” (mais ou menos solúveis no sangue, e a sua acção exerce-se sobre determinados órgãos) alergizantes (reacções alérgicas como a asma e eczema, etc..) e fibrogéneas por poderem provocar fibrose pulmonares, características das pneumoconioses, afectando gravemente as trocas gasosas [14].

Por sua vez, os gases e vapores podem ser asfixiantes (não sendo tóxicos ocupam nos pulmões o volume de oxigénio necessário à respiração e à vida), tóxicos (perturbam os processos fisiológicos), irritantes (destroem as mucosas), alergizantes, cancerígenos e ainda mutagénicos e teratógenicos (provocam mutações genéticas e outras) [14].

Entretanto, sendo difícil eliminar por completo a acção destes contaminantes perigosos na atmosfera nos locais de trabalho, restará a via da redução dos níveis de exposição que podem ser admitidos na atmosfera dos locais de trabalho. Trata-se de valores em revisão contínua, consoante o avanço dos conhecimentos relativos aos vários contaminantes e à definição por parte de cada país do que constitui ou não ameaça à saúde humana. Em Portugal já existem normas que estabelecem os Níveis Admissíveis de Concentração (NAC), expressos em mg/m^3 ou p.p.m. (partes por milhão abaixo dos quais os trabalhadores podem estar expostos, dia-a-dia, sem efeitos prejudiciais à sua saúde [14].

Assim a existência de ar mais ou menos puro nos locais de trabalho dependerá da redução das concentrações de contaminantes até aos níveis admitidos pelas normas em vigor. Para tanto, recorre-se ao procedimento clássico em prevenção no trabalho, isto é, deverá actuar-se antes de mais, sobre a fonte de contaminação e depois ou complementarmente prever medidas ao nível do meio que difunde o contaminante; por

último ao nível do receptor, podendo recorrer-se à actuação conjugada dos vários processos. O que, na prática, se traduz, quanto à actuação na fonte pela [14]:

- Substituição do contaminante;
- Modificação do processo com vista à redução de poeiras, gases e vapores;
- Isolamento da fonte;
- Captação do contaminante junto à fonte;
- Combustão do contaminante;
- Humidificação.

Actuando no meio ambiente dever-se-á:

- Proceder a frequentes operações de limpeza;
- Instalar adequado equipamento de ventilação e alarme;
- Distanciar o foco contaminante do trabalhador.

Quando a actuação na fonte e no meio ambiente não se revelar eficaz para garantir a saúde dos trabalhadores, haverá que actuar, como último recurso, ao nível do receptor [14]:

- Pondo à disposição adequado equipamento de protecção individual;
- Isolando o trabalhador, caso as circunstâncias o permitam;
- Controlando os tempos de exposição;
- Informando e formando o trabalhador sobre os riscos dos contaminantes e o modo de os evitar, sobretudo em situações de emergência.



Figura 2 – Exemplos de equipamento de protecção individual (EPI)

Estudo da Exposição a Contaminantes Químicos

Monitorização Ambiental

A monitorização ambiental para avaliar a exposição de um trabalhador aos diferentes contaminantes inclui a identificação das substâncias presentes, a determinação dos níveis de contaminantes no ar dos locais de trabalho e também conhecer a actividade desenvolvida pelo trabalhador durante o dia de trabalho, ou seja, a sua descrição de tarefas. Apenas com este conjunto de informação é possível avaliar a exposição do trabalhador e verificar se está dentro dos padrões considerados aceitáveis. No caso de serem detectadas situações de risco, ou seja, quando os níveis de contaminante no ar inalado pelo trabalhador ultrapassam o que é considerado aceitável, procede-se à implementação de medidas correctoras adequadas às situações [8].

A metodologia utilizada na monitorização ambiental compreende quatro fases [8] :

- identificação dos potenciais factores de risco ambientais e das respectivas fontes emissoras;
- quantificação dos factores identificados;
- avaliação da exposição dos trabalhadores (dos postos de trabalho);
- estabelecimento de medidas de prevenção.

Identificação

A identificação dos potenciais riscos ambientais num local de trabalho exige, numa visita, obter informações sobre o processo fabril, as condições de laboração, a organização do trabalho, e também observar os métodos de trabalho. Esta etapa é concretizada através da administração de um inquérito, designado por Inquérito de Saúde Ocupacional [8].

Como informação fundamental a recolher destaca-se a seguinte [8]:

- Condições de higiene e salubridade das instalações - A observação com base na legislação existente para as unidades industriais que permite avaliar as condições de laboração.

- Diagrama fabril-Esquema (operações fabris-equipamento);
- Listagem de matérias-primas, intermediários e produtos finais;
- Localização dos postos de trabalho e descrição das tarefas e sua duração;
- Recursos humanos (dados demográficos) e distribuição pelos postos de trabalho;
- Horários de trabalho (existência de horas extraordinárias);
- Análise dos meios de prevenção existentes;
- Registo de doença profissional e/ou de sintomatologia

A análise desta informação permite estabelecer o programa de avaliação de riscos ambientais, decidir os contaminantes a quantificar, as técnicas a utilizar para a quantificação e caracterizar a situação dos postos de trabalho relativamente ao risco de exposição.

Quantificação

A quantificação dos contaminantes presentes no ar do local de trabalho é obtida através de duas metodologias: métodos directos e métodos que requerem análise laborial posterior.

Métodos directos

Estes métodos utilizam equipamentos que de imediato dão resposta sobre a concentração do contaminante no ar do local de trabalho em estudo. Entre os métodos directos destacam-se os aparelhos de leitura directa e os tubos colorimétricos [8].

Aparelho de leitura directa

(monitores contínuos e monitores descontínuos)

Estes equipamentos, através de um sinal analógico ou digital ou de ambos, fornecem a concentração em contínuo ou a concentração pontual do contaminante específico para o qual foi concebido. Existem vários equipamentos que recorrem a diferentes técnicas analíticas, nomeadamente, a cromatografia gasosa, a espectrofotometria e a fotoionização. Qualquer um destes equipamentos necessita de uma calibração prévia,

para o contaminante em causa, o que, nos locais de trabalho com contaminação múltipla, pode trazer problemas de interferências. Como exemplo referem-se monitores de monóxido de carbono, de gases anestésicos, de TDI [8].

Tubos colorimétricos

Os tubos colorimétricos são dispositivos analíticos integrados, constituídos por um tubo com um enchimento que reage com o contaminante em causa, dando uma resposta qualitativa e quantitativa

Os tubos em causa são acoplados a uma bomba manual, de fole ou de pistão. No caso de tubos de longa duração são utilizadas bombas alimentadas a baterias ou eléctricas. Existem tubos colorimétricos para uma gama muito alargada de gases. As limitações deste método directo são a sua resposta, que deve ser considerada apenas como semiquantitativa, e as interferências quando estão presentes mais do que um contaminante [8].

Métodos que requerem análise posterior

Quando são utilizados métodos com análise posterior à colheita de amostras de ar representativas das situações a estudar. Na figura seguinte está esquematizado o sistema de colheita.

Ar + contaminante → Colector do contaminante → Bomba → Ar

A bomba utilizada para forçar o ar a atravessar o meio colector é uma bomba com bateria interna recarregável e que deverá estar devidamente calibrada (caudal ajustado para o colector e método analítico escolhidos).

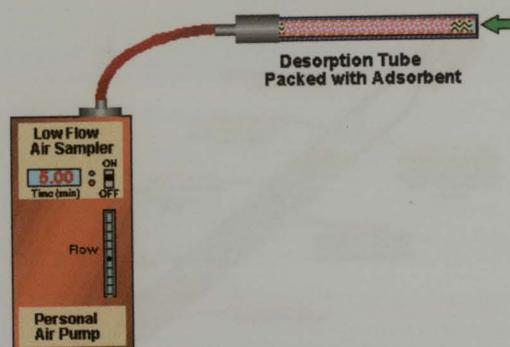


Figura 3 – Bomba individual de amostragem

Colectores do contaminante

Os colectores utilizados variam consoante as técnicas de retenção mais adequados ao contaminante a dosear. Os colectores mais utilizados e respectiva técnica de retenção são os seguintes:

- Suportes sólidos;
- Suportes líquidos;
- Filtros.

Suportes sólidos – adsorção

Os suportes sólidos que retêm o contaminante por adsorção podem dividir-se em sistemas activos e sistemas passivos.

Sistemas activos

A base de funcionamento deste sistemas consiste em aproveitar a propriedade que alguns sólidos porosos apresentam de reter por adsorção superficial determinados contaminantes gasosos. O adsorvente sólido coloca-se no interior de um tubo através do qual se faz circular o ar a analisar.

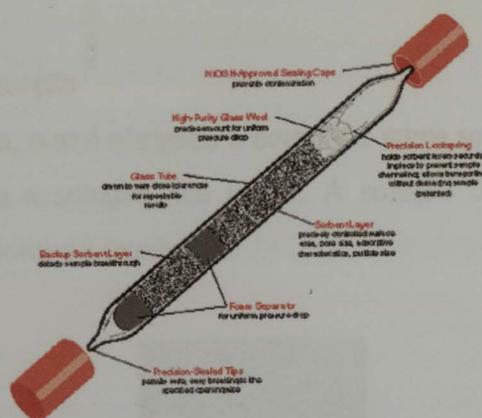


Figura 4 – Tubo adsorvente

O enchimento é disposto em duas camadas dentro do tubo. A primeira camada a ser atravessada contém uma quantidade de enchimento dupla da camada seguinte. A segunda camada serve para garantir que não houve saturação do meio colectador e consequente perda do poder de captar o contaminante. Existem vários enchimentos adsorventes quer de origem natural (carvão activo, sílica gel, alumina), quer sintéticos (Chromosorb, Tenax, Amberlit, etc.) [8].

Sistemas passivos

Este método consiste em reter o contaminante gasoso utilizando um adsorvente recoberto com uma solução que reage com o contaminante a captar, sem necessidade da passagem de ar forçado através do colectador. O fenómeno que preside à recolha do contaminante no colectador é a difusão. Este amostrador, que pode tomar a forma de uma banda ou de um círculo, é colocado directamente no vestuário do trabalhador [8]

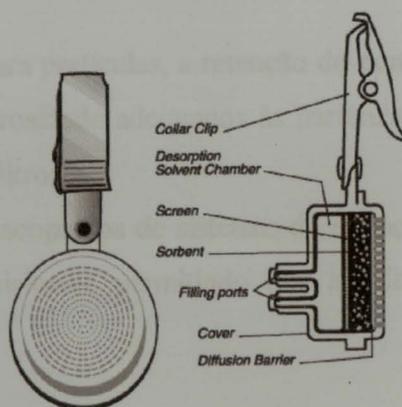


Figura 5 – Amostrador passivo

Suportes líquidos – absorção

Neste sistema de colheita, o ar é obrigado a borbulhar numa solução, o contaminante em análise, e reagindo com a solução fica retido. A solução de colheita é contida nos designados frascos lavadores ou *impingers*.

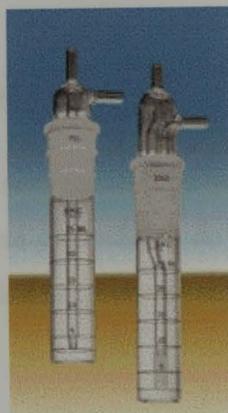


Figura 6 - Impingers

Estes frascos, com uma capacidade total de 30-50 ml (solução de colheita de 10-20 ml), caracterizam-se por ter uma tubuladora central que preferencialmente termina numa placa porosa; por esta entra o ar a analisar, que é obrigado a borbulhar na solução. Lateralmente existe outra tubuladora para a saída do ar, já sem o contaminante em causa. O processo de retenção é por reacção química do contaminante com a solução, ou seja, por absorção, estando indicado para gases (por exemplo: amoníaco, ozono, cloro, ácido sulfídrico, etc.) [8].

Filtros – Filtração

Neste processo, utilizado para partículas, a retenção do contaminante é por filtração. Os filtros são de material e porosidade adequados às partículas a que se pretende estudar, sendo colocados em porta-filtros.

Os porta-filtros podem ser acoplados de sistemas de retenção das partículas de maiores dimensões, por exemplo ciclones, permitindo que ao filtro apenas chega a fracção respirável [8].

O filtro é atravessado por ar forçado, e as partículas presentes nesse ar, de dimensão superior ao poro, ficam retidas. No decorrer do processo de filtração são geradas forças gravitacionais e electrostáticas, que vão permitir recolher no filtro partículas de dimensão superior ao seu poro.

O material mais utilizado nos filtros é a fibra de vidro e de celulose e as membranas dos ésteres de celulose [8].

Representatividade das colheitas de ar

As colheitas de ar têm que ser representativas das situações em análise. A representatividade das colheitas está dependente do local da colheita, do **momento** em que é efectuada e da sua **duração**, bem como da **eficiência do sistema** de colheita (colector, caudal de ar) [8].

Considerando o objectivo das colheitas de ar, a análise do ar inspirado pelo trabalhador, o local da colheita preferencial deverá ser junto das suas vias respiratórias. Por vezes é também conveniente realizar colheitas referentes ao ambiente geral; neste caso, a colheita deve ser realizada a cerca de 1,5 m do pavimento. Com o objectivo de caracterizar a emissão do contaminante também se realizam colheitas de ar junto à fonte emissora.



Figura 7 – A colheita de amostras de ar deve ser junto às vias respiratórias

Relativamente ao momento em que se realiza a colheita e à sua duração, o período de recolha deve estar de acordo com o tempo de execução da tarefa a analisar e deve cumprir os requisitos do método analítico utilizado para o doseamento do contaminante.

O sistema colector tem de ser adequado à situação que se pretende estudar, por isso terá de ser analisada a possibilidade de existirem interferências ao processo de retenção e encontrar formas das eliminar, por exemplo utilizar dois sistemas colectores em série (um filtro prévio a um frasco lavador). Por outro lado, o caudal de colheita de ar deve ser ajustado de modo a permitir tempo suficiente de contacto entre o contaminante e o material colector, por forma a permitir o processo de retenção daquele. Nos suportes sólidos activos, o caudal deve ser muito baixo, inferior a 0,2 ml/min., para que o ar atravesse os grãos do enchimento, os rodeie e seja possível a retenção por adsorção; no caso dos filtros, o caudal já pode ser mais elevado, 1,5-2l/min [8].



Figura 8 – Colheita de amostras de ar, utilizando tubos de adsorção.

Análise laboratorial

A componente laboratorial contribui para a aquisição de informação química sobre a contaminação do ar, a nível dos átomos e moléculas, o que permite a identificação do contaminante, e de seguida, a sua quantificação. Os elementos fornecidos para esta componente devem responder a requisitos de:

- qualidade de resultados “exactidão” (obtenção de resultados próximos do valor real) e “precisão” (obtenção de resultados concordantes por aplicação do método diversas vezes em condições predeterminadas);
 - sensibilidade dos métodos analíticos (possibilidade de dosear, com qualidade, quantidades reduzidas de contaminante);
 - rapidez na obtenção dos resultados (técnicas analíticas expeditas)
- custos acessíveis, para cada resultado.

Face ao conjunto alargado de produtos químicos utilizados nos locais de trabalho, as técnicas analíticas utilizadas nesta componente laboratorial da Higiene do Trabalho são muito diversificadas. Exemplos de técnicas analíticas são: Gravimetria, Microscopia, Espectrofotometria de absorção atómica, Espectrofotometria do visível, Cromatografia Gasosa, HPLC, Difracção dos Raios X, etc..



Figura 9 – Cromatógrafo Gasoso

Aminas Aromáticas

As aminas aromáticas são uma classe de químicos derivados a partir de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo benzeno, tolueno, antraceno, difenil, etc., através da substituição de pelo menos um átomo de hidrogénio por um amina (-NH₂).

Quando um dos átomos de hidrogénio do grupo -NH₂ é substituído por um grupo alquilo ou arilo, o composto resultante é uma amina secundária; quando ambos os átomos de hidrogénio são substituídos, resulta uma amina terciária. O hidrocarboneto pode conter um ou dois grupos amina, mais raramente três. É assim possível produzir uma gama considerável de compostos e, de facto as aminas aromáticas constituem uma grande classe de químicos de grande valor técnico e comercial [7].

A anilina é a amina aromática mais simples, consistindo de um grupo $-NH_2$ ligado ao anel benzénico e é a mais vastamente utilizada na indústria. Outros compostos importantes do ponto de vista de saúde ocupacional incluem a dimetilnilina, a dietilnilina, as cloroanilinas, as nitroanilinas, as toluidinas, as clorotoluidinas, as difenilaminas, 4-aminodifenil, benzilamina, o-toluidina, o-anisidina, etc. [7].

Os processos de produção normalmente envolvem duas etapas; primeiro nitrção do hidrocarboneto parente para formar os compostos nitro, e depois uma redução catalítica a amina. Algumas vezes uma aminação directa pode ser efectuada fazendo reagir o cloro- ou hidroxido derivado do hidrocarboneto parente com amónia em condições apropriadas [4].

As aminas aromáticas raramente ocorrem naturalmente; elas são compostos sintéticos usadas principalmente na síntese de outros químicos. Actualmente as aminas aromáticas mais importantes no mercado são a anilina e 2,4-toluenodiamina as quais são usadas como intermediários na produção de isocianatos, matérias-primas básicas para a produção de poliuretanos. Aminas aromáticas especialmente a anilina são também usadas como intermediários na produção de vasto intervalo de corantes e pigmentos. Outra utilização das aminas aromáticas é na produção de certos anti-oxidantes, os quais são usados para melhorar a resistência da borracha à deterioração e envelhecimento.

As aminas aromáticas são também utilizadas em colorações do cabelo e de peles, como agentes endurecedores nos sistemas de resinas epóxicas, como agentes analgésicos e antipiréticos, etc.[4].

A produção e a utilização de certas aminas aromáticas pode constituir um perigo grave e por vezes inesperado. No entanto, uma vez que durante os últimos anos estes perigos tornaram-se mais conhecidos, tem havido a tendência para as substituir por outras substâncias ou por tomar precauções, as quais têm diminuído os riscos.

O principal risco de absorção reside no contacto com a pele, devido ao facto das aminas aromáticas serem quase todas lipossolúveis. Este risco é o mais importante, porque na prática industrial não é facilmente valorizado [3].

Existe, no entanto também um risco considerável de absorção por inalação. Isto pode ser o resultado da inalação de vapores, mesmo apesar da maior parte destas aminas

apresentarem volatilidade baixa à temperatura normal; ou pode resultar a partir da respiração do pó dos produtos sólidos. O perigo ocupacional do ponto de vista prático é menor mas a sua toxicidade é praticamente a mesma que a amina correspondente, e tanto a inalação do seu pó como o contacto com a pele devem ser considerados perigosos [3].

A ingestão de aminas não é considerada como um perigo ocupacional no verdadeiro sentido da palavra. No entanto a absorção de aminas aromáticas deste modo representa um sério perigo.

As aminas passam por um processo de metabolização dentro do organismo e os agentes activos reais são os metabolitos, alguns dos quais induzem à metahemoglobina, enquanto outros são carcinógenos. Estes metabolitos geralmente tomam a forma de hidroxilaminas (R-NHOH), mudando para aminofenóis (H₂N-R-OH). A excreção destes metabolitos constitui um meio de estimar o grau de contaminação quando o nível de exposição é tal, que estes são detectáveis [3].

Anilina

A anilina é um composto químico orgânico de fórmula molecular C₆H₅NH₂. Trata-se de uma amina aromática derivada do benzeno. É um líquido oleoso, praticamente incolor o qual escurece para uma cor castanha com a exposição à luz ou ar e com a idade. Apresenta um odor característico e é inflamável (ponto flash 70°C-76°C). Entra em ebulição a 184°C e quando aquecida até à decomposição origina fumos tóxicos (óxidos de azoto, monóxido de carbono e dióxido de carbono). Trata-se de um composto que é moderadamente solúvel em água e miscível com a maior parte dos solventes orgânicos.

Em condições normais de temperatura e de pressão, a anilina é um produto estável. É uma base fraca que dá com os ácidos minerais sais geralmente muito solúveis na água.

A oxidação da anilina é possível, através de um grande número de compostos: peróxido de hidrogénio, ácidos persulfúricos, ácidos crómicos, clorato de sódio, etc.. De acordo com os oxidantes utilizados e as condições em que se efectua a reacção, são muito diversos os produtos resultantes da oxidação; muitos deles são importantes corantes industriais [3].

No caso de alguns animais de laboratório, a anilina e certos derivados da anilina revelaram-se carcinógenos, mas relativamente aos humanos não existe a certeza se causará ou não cancro. Exemplos dos derivados da anilina são: a anisidina, a trimetilnilina, etc. [3].

A "International Agency for Research on Cancer (IARC)" classificou a anilina como pertencendo à categoria 3, isto é, "Não pode ser classificada como sendo carcinógena nos humanos" (IARC, suplemento 4, 1982) [12].

A EPA considera que a anilina seja provavelmente carcinógena para os humanos e foi classificada como pertencendo ao grupo B2 [13].

Sinónimos

Aminobenzeno, Fenilamina, Óleo de anilina, Aminofenol, benzenamina.

Propriedades Físicas

Peso molecular:	93,12 g/mol
Pressão de vapor:	0,67 mmHg (25°C)
Solubilidade na água:	3,2% em volume (20°C)
Gravidade específica:	1,022 (20°C)
PH:	8,1 (solução 0,2 M)
Ponto de ebulição:	184°C
Ponto de fusão:	-6.2°C
Densidade relativa do vapor:	3,22 (Ar=1)
Taxa de evaporação (BuAc=1):	< 1

Produção

Existem dois processos comerciais principais em uso para a produção da anilina.

O primeiro e o normalmente usado é a hidrogenação catalítica do nitrobenzeno a uma temperatura de 250-300°C e a uma pressão ligeiramente abaixo da atmosférica (0.5 a 1 bar). Como catalisador, emprega-se um suporte neutro de sílica ou caulino, impregnado com um metal. O metal usado pode ser níquel, ferro ou cobre ou outro qualquer

catalisador de hidrogenação, como os óxidos de metais pesados (crómio, vanádio, molibdénio, etc.).

O segundo processo comercial comum é a aaminação do fenol a uma temperatura à volta dos 400-500°C sobre alumínio activado [1].

Aplicações Industriais

Entre outras aplicações, a anilina é usada [4]:

- Na produção de numerosos corantes sintéticos e na produção de outros químicos intermédios, alguns dos quais são também usados na produção de outros produtos para além de corantes. É por esta razão que muitos corantes têm a palavra anilina no seu nome comum, como a anilina preta (um dos melhores corantes conhecidos), a anilina vermelha, amarela, azul, púrpura, laranja, verde, e outros;
- Na produção de aditivos químicos usados no processamento da borracha (aceleradores da vulcanização) e antioxidantes para a borracha;
- No fabrico de alguns produtos farmacêuticos (por exemplo: fenacitina, acetanilida, etc);
- Como agente de coloração nos processos de tinturaria na indústria têxtil (por exemplo: corantes para couros, peles e algodão);
- Como intermediário na produção de isocianatos, matérias-primas básicas para a produção de poliuretanos;
- Na produção de agroquímicos;
- Na produção de 4,4 – metileno di-isocianato (MDI).

Metabolismo

De acordo com algumas pesquisas realizadas, verificou-se que a anilina não era encontrada no ar expirado por sujeitos que estiveram expostos. Menos de 1% da dose de anilina absorvida era excretada inalterada na urina; 15 a 60% é oxidada a p-aminofenol, o qual é excretado nas 24 horas depois da exposição [3].

Um metabólito em menor extensão é a fenilhidroxiamina, que é aparentemente responsável por muitos dos efeitos tóxicos produzidos pela anilina.

Alguns investigadores consideram que uma concentração urinária de p-aminofenol de 10 mg/L é um aviso de uma potencial exposição tóxica à anilina e uma concentração de 20 mg/L indica a necessidade de intervenção médica. A concentração urinária de p-aminofenol parece também estar directamente relacionada com os níveis de metahemoglobina no sangue dos trabalhadores expostos à anilina [3].

Monitorização Biológica

O grau de exposição pode ser determinado através de uma análise quantitativa da metahemoglobina na corrente sanguínea. Esta medição pode ser útil nos casos de intoxicação aguda e menos útil para verificações de rotina. Um aumento de 2% da concentração de metahemoglobina no sangue é indicativo de uma exposição significativa à anilina [3].

Outra análise relativa ao grau de exposição pode ser baseada no nível do metabólito p-aminofenol na urina. Concentrações urinárias de p-aminofenol maiores do que 10 mg/L ou uma taxa de excreção urinária de p-aminofenol maior do que 13 mg/h representa uma exposição excessiva à anilina [3].

Perigos para a saúde

A anilina é um líquido inflamável, que comporta um risco de incêndio moderado. O perigo da exposição industrial à anilina surge da facilidade com que pode ser absorvida tanto por inalação ou por absorção cutânea. Absorção através de ingestão, a qual pode originar sérias consequências, não cai dentro do campo da patologia ocupacional [4].

Devido a ser moderadamente volátil, concentrações perigosas de vapor podem surgir nas condições industriais. É solúvel nos lípidos e pode ser facilmente absorvida através da pele intacta, particularmente na forma de líquido mas também em menor extensão como vapor. O risco depende da temperatura, da transpiração, do grau de solubilidade nos lípidos e na água, da integridade da pele e da utilização de solventes. Foi demonstrado experimentalmente que o vapor da anilina pode ser absorvido via cutânea e respiratória em aproximadamente iguais quantidades; no entanto a velocidade de absorção do líquido através da pele é cerca de 1 000 vezes maior do que a do vapor. A causa encontrada mais frequente de intoxicação industrial é a contaminação acidental da

pele, tanto através de contacto accidental ou indirectamente através da utilização de roupa e calçado contaminados. A utilização de vestuário limpo e impermeável e uma rápida lavagem no caso de contacto accidental constituem a melhor protecção [4].

A anilina foi classificada como sendo muito tóxica nos humanos, com uma dose letal provável nos humanos de 50 a 500mg/kg para uma pessoa de 150 lb [13].

Os efeitos biológicos de muitos derivados de anilina são semelhantes aos da própria anilina. Alguns podem variar no grau, outros podem diferir na sua acção ou nos órgãos que afectam.

Efeitos na Saúde

Intoxicação aguda

A intoxicação aguda por anilina e seus homólogos e por a maior parte dos seus derivados resulta a partir da inibição da função hemoglobina através da formação de metahemoglobina. A metahemoglobina está normalmente presente no sangue a um nível de cerca a-2% da hemoglobina total. A cianose na mucosa da boca começa a tornar-se aparente para níveis de 10-15%, se bem que sintomas subjectivos não são normalmente experimentados até que os níveis de metahemoglobina da ordem dos 30% sejam alcançados. Com um aumento acima deste nível a cor da pele dos pacientes escurece, e mais tarde ocorre enxaqueca, fraqueza, a que se segue, se a absorção continuar, coma, paragem cardíaca e morte. A maior parte dos casos de intoxicação aguda reagem favoravelmente ao tratamento e a metahemoglobina desaparece completamente depois de 2 a 3 dias. O consumo de álcool contribui para o agravamento da intoxicação[3].

O efeito tóxico imediato da anilina é no sangue, como já foi referido, com a conversão de parte da hemoglobina a uma forma que não é eficaz no transporte do oxigénio, resultando na diminuição de várias actividades essenciais do corpo. O sintoma característico e mais precoce é a cianose, que origina o aparecimento da cor ardósia em especial no rosto e nas extremidades do corpo. Dependendo da intensidade da intoxicação poderá ocorrer excitação nervosa, confusão mental, convulsões ou, raramente poderá ocorrer sangue na urina [3].

Intoxicação crónica

Em pessoas continuamente expostas a pequenas doses de anilina a cianose é discreta, mas anemia, perda de energia, perturbações digestivas, e enxaquecas podem estar presentes. A convalescência depois de várias intoxicações é lenta, devida à consequente anemia.

Para além dos efeitos e sintomas anteriormente referidos, provocados pela intoxicação por anilina, existe também referência a casos de irritação das vias respiratórias, olhos e pele. A intoxicação por anilina poderá afectar o fígado e os rins, causando insuficiência renal, dor na micção e hematuria.

Medidas de Prevenção

Substituição

Não existe substitutos conhecidos para a anilina nos processos onde as suas propriedades particulares são necessárias ou quando funciona como ponto de partida na produção de outros compostos[3].

Controle

- a) Devem ser adoptados métodos mecânicos de manuseamento de substâncias para reduzir a possibilidade de contacto com a pele.
- b) Quando utilizada a temperaturas elevadas, a anilina deve ser manuseada num sistema fechado, ou quando isto não é possível deve ser fornecida uma ventilação de eficaz para remover o vapor e para prevenir a sua acumulação no local de trabalho.
- c) Uma boa ventilação geral deve ser sempre fornecida nos locais de trabalho onde as substâncias são manuseadas, particularmente no tempo quente.

- d) Deve-se tomar cuidado para evitar derramamentos e salpicos da substância. Se ocorrer derramamento a área deve ser limpa imediatamente e os resíduos armazenados de uma forma segura.
- e) O pavimento dos postos de trabalho deverá ser impermeável (não utilizar matérias porosas, tais como asfalto, alcatrão, etc., que absorvem a anilina) e limpo frequentemente.
- f) Ambos os trabalhadores e supervisores devem ser advertidos sobre os riscos que a anilina apresenta e educá-los a realizar o trabalho de uma maneira limpa e segura.
- g) Os recipientes que se encontrem nas oficinas deverão ser hermeticamente fechados.
- h) Os desperdícios impregnados de anilina deverão ser depositados em recipientes especialmente concebidos para o efeito.

Protecção Individual

- Deve-se colocar à disposição dos trabalhadores equipamentos de protecção individual (luvas, calçado de segurança, aventais, impermeáveis, óculos e máscaras). Um conjunto adicional deste tipo de vestuário deve ser fornecido para imediata substituição de vestuário eventualmente contaminado. *Nota: Deve ser realçado que a borracha natural é facilmente permeável à anilina, quando o contacto é repetitivo. Deve-se ter cuidado na escolha do tipo de borracha das botas e luvas.*



Figura 10 – Equipamento de protecção individual (EPI)

- Nos vestiários os fatos de trabalho devem-se encontrar separados do restante vestuário.
- Unidades de lavagem incluindo chuveiros, devem ser fornecidas e localizadas de modo a que o acesso seja fácil por parte das pessoas expostas à substância. Se um contacto accidental ocorrer, as partes afectadas podem ser limpas sem demora. Deve-se também exigir rigorosa higiene corporal e abstenção de bebidas alcoólicas.
- Caso seja necessário entrar em reservatórios contendo anilina dever-se-á tomar as devidas precauções (como por exemplo: utilização de máscara de respiração, etc.).

Vigilância Médica

Devem-se realizar exames clínicos completos periodicamente às pessoas empregues na produção de anilina e compostos amino e nitro e na produção de explosivos a partir desse compostos, tendo em atenção afecções cutâneas, sanguíneas ou urinárias. Sendo assim fundamental fazer estimativas de rotina da hemoglobina no sangue (para detectar anemia) e para a presença de metahemoglobina. Também as análises à urina para metabólitos da anilina podem comprovar-se úteis [3].

Medidas de Primeiro Auxílio

Todo o vestuário, incluindo o calçado que se pense que esteja contaminado por líquido ou vapor deve ser removido imediatamente. As áreas afectadas da pele e do cabelo devem ser lavadas rigorosamente em água tépida e com sabão e só com água se forem atingidos os olhos.. Se ocorrer cianose deve-se administrar oxigénio. A vítima deve permanecer em repouso e uma muda completa de roupa deve ser fornecida. A vítima deve ainda ser examinada por um médico, de modo a verificar se é necessário um tratamento posterior.

Procedimento Experimental

O procedimento experimental que a seguir se descreve é o recomendado pela NIOSH – Método nº 2002 (Anexo I). Segundo este método a colheita de amostras de ar contendo anilina deverá ser através de tubos de sílica gel. Estas amostras serão posteriormente analisadas em laboratório. A técnica analítica a ser utilizada para a identificação e quantificação da anilina é a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. A seguir descreve-se os reagentes e equipamento, assim como os vários ensaios realizados para validar o método para o doseamento da anilina.

REAGENTES:

- Etanol 95%, qualidade cromatográfica
- Anilina
- Hidrogénio, purificado
- Azoto, purificado
- Ar filtrado e comprimido

EQUIPAMENTO:

- Bomba individual de amostragem com tubagem de ligação flexível



Figura 11 – Bomba individual de amostragem

- Cromatógrafo gasoso, com as seguintes características (Anexo III):

➔ Marca: Philips –PU 4400

➔ Injector:

- Intervalo de temperatura: 50 até 450 °C
- Intervalo de proteção de temperatura: 101 até 405 °C
- Limite de temperatura: Automático/Inteligente – desligando se a temperatura aumenta mais do que 10 °C acima do limite estabelecido.
- Sistema de injeção Split/Splitless

➔ Detector:

- Detector de ionização de chama (FID)
- Temperatura de operação: 100 até 450 °C
- Resposta: tipicamente $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ gs}^{-1}$ para tolueno
- Intervalo linear: 10^7
- Limite de temperatura: Automático/Inteligente – desligando se a temperatura aumenta mais do que 10 °C acima do limite estabelecido.

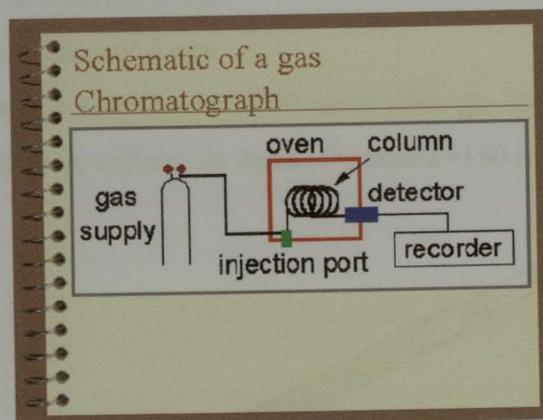


Figura 12 – Esquema de um Cromatógrafo Gasoso

➔ Coluna Capilar:

- Fases: Polietileno glicol
- Comprimento: 30 m
- Diâmetro interior: 0,32 mm
- Espessura do filme: 0,50 μm

➔ Controlo e visualização dos parâmetros:

O controlo é realizado através de um teclado incorporado no cromatógrafo, o qual permite o acesso fácil a todos os parâmetros. Um mostrador electrónico mostra os valores estabelecidos e os actuais. Existem também luzes individuais que indicam o estado do programa de temperatura.

- Sistema de Tratamento de Dados:
 - Software PU 4880
 - Computador
- Fluxímetro de bolha
- “vials” de vidro, 10 ml
- Seringas, 5, 10, 20 μ l
- Pipetas, 1 ml
- Banho Ultra-sónico
- Tubos adsorventes de vidro
 - Comprimento: 7 cm
 - Diâmetro externo: 6 mm
 - Diâmetro interno: 4 mm
 - Contendo 2 secções de 20/40 mesh sílica ge, separadas por uma porção de espuma de uretano de 2mm (1ª camada=150 mg; 2ª camada=75 mg)

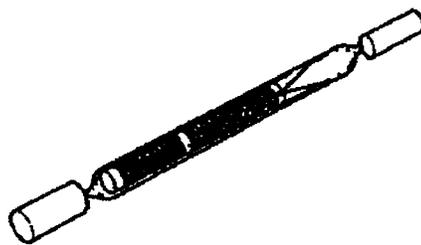


Figura 13 – Tubo adsorvente

Ensaio para a optimização das condições cromatográficas

Realizaram-se vários testes iniciais de modo a otimizar as condições analíticas, nomeadamente o programa de temperaturas e o caudal do gás de arrasto (N_2). Como o solvente de extração que seria posteriormente utilizado era o etanol, por isso começou-se por injectar etanol de modo a determinar o seu tempo de retenção e a visualizar a

forma do pico, depois injectou-se uma solução de anilina em etanol nas mesmas condições anteriores, com o objectivo de verificar se os dois picos se separavam e qual seria o tempo de retenção da anilina. Seguidamente foram realizadas mais injeções da mesma solução de anilina em etanol, mas variando as condições cromatográficas, isto é, programa de temperaturas e o caudal do gás de arrasto (N_2) de modo a observar quais as condições que conduziam a uma melhor separação dos picos da anilina do etanol e a uma linha de base estável.

Para determinar o limite de detecção do cromatógrafo foram-se injectando diferentes concentrações da solução de anilina em ordem decrescente até ao ponto em os valores medidos, isto é, as áreas obtidas distinguiam-se dos “brancos”.

Ensaio para a determinação da reprodutibilidade

A reprodutibilidade das injeções é crítica, por isso esta deve ser estudada para se poder decidir qual a melhor técnica a ser utilizada de modo a aumentar a exactidão das análises.

Para determinar a reprodutibilidade realizaram-se 15 injeções de $0,5 \mu l$ da solução correspondente ao 3º padrão.

Preparação das soluções padrão

A quantificação de contaminantes presentes no ar exige que o cromatógrafo esteja rigorosamente calibrado. Para quantificar a anilina existente em atmosferas industriais realizou-se uma calibração absoluta usando soluções volumétricas da anilina em etanol. Com esse objectivo foram preparadas cinco soluções padrão de concentrações diferentes.

Antes de se preparar as curvas de calibração deve-se começar por escolher um intervalo de trabalho, isto é, uma gama de concentrações, a qual deverá incluir o valor limite de exposição recomendado pela NIOSH.

No caso da anilina o valor limite de exposição recomendado pela NIOSH é 2 ppm, a partir da seguinte equação é possível determinar esse valor limite em μl de contaminante (anilina) por ml de agente desadsorvente (etanol).

$$\frac{\mu\text{l}_{\text{contaminante}}}{\text{ml}_{\text{agente desadsorvente}}} = \frac{L \times V_S \times F}{P} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

L – Valor limite NIOSH, em ppm ($\mu\text{l}_{\text{contaminante}}/\text{l}_{\text{ar}}$)

V_S – Volume de ar amostrado, em litros

F – Factor de conversão de p.p.m. a mg/m^3

P – Densidade do Contaminante, em g/ml

A densidade da anilina a 20 °C é 1,022 (Apêndice XXX) e nas condições PTN pode-se usar o seguinte factor de conversão:

$$1 \text{ ppm} = 3,81 \text{ mg}/\text{m}^3 \quad (\text{Anexo I})$$

O volume de amostragem de ar recomendado pela NIOSH situa-se no intervalo entre 5 a 30 L (Anexo I), seleccionando um volume de ar de 20 L e substituindo na equação (1) obtém-se um valor para a concentração limite de $0,149 \mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$.

As soluções padrão foram preparadas de modo a incluir na sua gama de concentrações este valor da concentração limite. Estas foram obtidas a partir de uma solução mãe, a qual foi preparada adicionando $10 \mu\text{l}$ anilina a 990 ml de etanol. Desta solução foram extraídos os seguintes volumes, para preparar as cinco soluções padrão: 4, 8, 12, 16 e 20 μl . Cada volume extraído foi introduzido num “vial”, ao qual se adicionou etanol até fazer 1 ml de solução.

As concentrações das soluções padrão preparadas, encontram-se na tabela 1.

Tabela 1- Valores das Concentrações das soluções padrão

	1º Padrão	2º Padrão	3º Padrão	4º Padrão	5º Padrão
$\mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2
$\mu\text{g}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$	40,88	81,76	122,64	163,52	204,4

Pela análise da tabela pode-se verificar que as concentrações dos padrões preparados são equivalentes a aproximadamente 0,3; 0,5; 0,8; 1,1 e 1,3 vezes o limite de exposição recomendado pela NIOSH.

Ensaio de preparação das curvas de calibração

Depois de se ter preparado um conjunto de cinco soluções padrão de anilina de concentração conhecida, injectou-se $0,5 \mu\text{l}$ de cada solução padrão no cromatógrafo, e mediu-se a área. As curvas de calibração foram preparadas através da construção de gráficos com os dados colhidos, colocando em abcissa as concentrações da anilina ($\mu\text{g}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$) e em ordenada os valores das áreas dos picos obtidos. Para cada solução padrão realizaram-se duas injeções, obtendo-se assim duas áreas de picos correspondentes, isto é, os dados utilizados para traçar a curva de calibração foram determinados a partir de análises em duplicado dos padrões.

Para a mesma gama de concentrações foram construídas cinco curvas de calibração.

Ensaio para a determinação da eficiência de desadsorção

Quando se monitoriza contaminantes presentes no ar, deve-se ter em consideração a eficiência de colheita do tubo adsorvente e a eficiência de desadsorção do solvente desadsorvente para um contaminante específico. A NIOSH recomenda para o caso da anilina que o tubo de sólido adsorvente seja de sílica gel ($150 \text{ mg}/75 \text{ mg}$) e que o fluxo de ar utilizado na amostragem da anilina se situa no intervalo entre $0,02$ e $0,2 \text{ l}/\text{min}$ (Anexo I)

Para determinar a eficiência de desadsorção foram preparados cinco tubos adsorventes com uma solução de anilina, além destes cinco tubos foram também preparados mais dois tubos adsorventes, um com solvente (etanol) e o outro com o meio em branco.

O procedimento experimental que a seguir se descreve foi repetido para os cinco tubos adsorventes com a solução de anilina. Em primeiro lugar começou-se por preparar uma solução de calibração com uma concentração igual a $10 \mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$. Seguidamente quebrou-se as pontas de um tubo de adsorção de sílica gel, depois introduziu-se a extremidade do tubo numa tubagem flexível a qual já se encontrava conectada à bomba, por fim o tubo foi colocado num suporte e na posição vertical.

Da solução previamente preparada foram retirados com uma seringa $10 \mu\text{l}$ e injectou-se na secção frontal do tubo adsorvente. A seguir ligou-se a bomba de modo a passar ar pelo tubo. Ao fim de 30 minutos removeu-se o tubo do suporte e tapou-se ambas as pontas com tampas plásticas apropriadas. Relativamente à preparação do tubo

adsorvente com solvente (etanol), o procedimento experimental utilizado foi igual ao anteriormente descrito, só que em vez de injectar $10 \mu\text{l}$ da solução de anilina, foram injectados $10 \mu\text{l}$ de etanol.

Para o tubo branco quebrou-se as pontas de um tubo adsorvente e tapou-se imediatamente. Por fim todos os tubos foram colocados no congelador e permaneceram aí toda a noite.

No mesmo dia foram também preparadas cinco soluções padrão de anilina com uma concentração igual a $0,1 \mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$. Todas as soluções foram preparadas do seguinte modo:

Da solução de calibração previamente preparada, retirou-se com uma seringa $10 \mu\text{l}$ dessa solução e introduziu-se num “vial”, o qual já continha 1 ml de etanol, obtendo-se assim uma solução com uma concentração igual a $0,1 \mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$.

Estas soluções padrão frescas foram seguidamente analisadas no cromatógrafo, isto é, injectou-se $0,5 \mu\text{l}$ de cada solução no cromatógrafo e registou-se a área obtida para cada pico, as injeções foram feitas em duplicado. Depois as soluções foram armazenadas sob as mesmas condições que os tubos adsorventes e no dia seguinte voltou-se a analisar as mesmas soluções de modo a verificar se as condições cromatográficas se mantinham.

Nesse mesmo dia também se procedeu à desadsorção das soluções de anilina adsorvidas nos tubos. Para desadsorver a anilina usou-se como solvente de desadsorção o etanol.

Todos os tubos tiveram o mesmo tipo de tratamento incluindo o branco. Começou-se por deixar os tubos atingirem a temperatura ambiente, uma vez que estiveram no congelador. Depois para cada tubo retirou-se as tampas e removeu-se as duas camadas de adsorvente, as quais foram colocadas em “vials” separados que já continham cada um 1 ml de etanol. Para que a adsorção fosse completa, agitaram-se todos os “vials” durante uma hora em banho ultra-sónico. Posteriormente à agitação, retirou-se com uma seringa $0,5 \mu\text{l}$ de cada solução contida nos “vials” e analisou-se no cromatógrafo. As injeções foram feitas em duplicado para cada solução.

As primeiras e segundas camadas de adsorvente de cada tubo foram analisadas do mesmo modo. A análise das segundas camadas de adsorvente é realizada para verificar se ocorreu “breakthrough”, isto é, para garantir que não houve saturação do meio colector e consequentemente perda da capacidade de captar o contaminante.

Foram realizados 2 ensaios de determinação da eficiência de desadsorção.

Apresentação e Análise de Resultados

Ensaio para a otimização das condições cromatográficas

Após a realização de vários ensaios, observou-se que eram as condições cromatográficas que a seguir se descrevem, as que originavam uma melhor separação dos picos da anilina e do etanol, assim como uma linha de base mais estável. Sendo assim recomenda-se as seguintes condições para o GC:

Caudais dos Gases no GC:

Na tabela abaixo encontram-se os valores dos caudais do gás de arrasto (N_2) e dos gases do FID (Ar e H_2).

Tabela 2- Caudais dos Gases do GC

Gases	Caudal (ml/min)
Azoto	0,50
Hidrogénio	37,5
Ar	328

Os valores dos caudais encontram-se dentro das gamas recomendadas pelo fabricante.

Programa de Temperaturas do GC:

Injector: $T=230\text{ }^\circ\text{C}$
Detector: $T=245\text{ }^\circ\text{C}$
Coluna : $T_{\text{inicial}}=120\text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{tempo}_{\text{inicial}}=6\text{ min}$
Rampa= $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
 $T_{\text{final}}=210\text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{tempo}_{\text{final}}=3\text{ min}$

No Anexo II encontram-se representados dois exemplos dos cromatogramas que se obtiveram com estas condições cromatográficas, para duas concentrações diferentes da solução de anilina.

Da observação dos cromatogramas, conclui-se que o tempo de retenção da anilina nestas condições cromatográficas é aproximadamente 8,2 min.

Ensaio para a determinação da reprodutibilidade

Na tabela abaixo encontram-se os valores das áreas dos picos correspondentes a 15 injeções de uma solução de anilina com concentração $0,12 \mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$ (3º padrão).

Tabela 3 – Valores das áreas dos picos correspondentes ao 3º padrão

Concentração ($\mu\text{l}_{\text{anilina}}/\text{ml}_{\text{etanol}}$)	Área(XX)
0,12	14,146
0,12	14,012
0,12	15,243
0,12	14,051
0,12	14,917
0,12	15,239
0,12	15,013
0,12	15,303
0,12	15,165
0,12	15,122
0,12	14,301
0,12	14,696
0,12	14,416
0,12	14,271
0,12	14,766
Área média=	14,711
Desvio Padrão=	0,4718
Coefficiente de variação (%)=	3,2072

O coeficiente de variação, expresso como uma percentagem, foi calculado do seguinte modo:

$$\text{Coeficiente Variação (\%)} = \frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Área média}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

O valor obtido para o coeficiente de variação foi 3,21%, uma vez que este valor se encontra dentro do intervalo de 0 a 5%, conclui-se que a reprodutibilidade das injeções é razoável, não sendo assim necessário recorrer a outros métodos de análise como sejam a técnica do “padrão interno” e a “flush technique”.

Ensaio de preparação das curvas de calibração

Foram construídas cinco curvas de calibração, todas em dias diferentes.

Nas tabelas que se seguem encontram-se os valores das áreas dos picos obtidos para injeções de cada padrão, realizadas em duplicado.

A partir da informação contida em cada tabela, traçou-se a curva de calibração correspondente. O conjunto de dados de cada tabela, constituído pelos valores das concentrações das soluções padrão de anilina e das áreas dos picos correspondentes foi submetido a uma análise de regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados.

A função de calibração linear é dada pela equação (3).

$$y = a + bx \quad \text{Equação 3}$$

Os coeficientes são obtidos a partir da equação (4) e (5) para o declive da função calibração (sensibilidade) e para a ordenada na origem respectivamente.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{Equação 5}$$

Tabela 4 – Valores das áreas dos picos correspondentes às soluções padrão

Padrão nº	Conc. (μ ganilina/ml)	Área (mV)
0	0	0
1	40,88	6,458
1	40,88	6,147
2	81,76	11,434
2	81,76	11,254
3	122,64	16,506
3	122,64	16,54
4	163,52	22,984
4	163,52	23,023
5	204,4	28,937
5	204,4	29,037

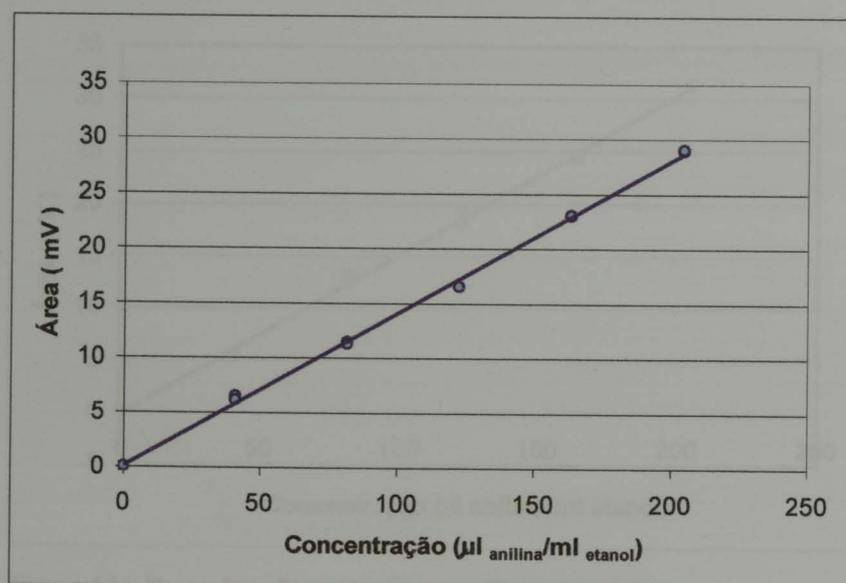


Figura 14 – Recta de calibração para a anilina

A função calibração obtida foi:

$$y = 0,14x + 0,1 \quad \text{Equação 6}$$

Com um coeficiente de correlação igual a 0,999.

Tabela 5 - Valores das áreas dos picos correspondentes às soluções padrão

Padrão nº	Conc. ($\mu\text{g}_{\text{anilina}}/\text{ml}$)	Área (mV)
0	0	0
1	40,88	5,445
1	40,88	5,322
2	81,76	12,208
2	81,76	13,284
3	122,64	18,052
3	122,64	19,385
4	163,52	24,312
4	163,52	24,322
5	204,4	31,284
5	204,4	31,300

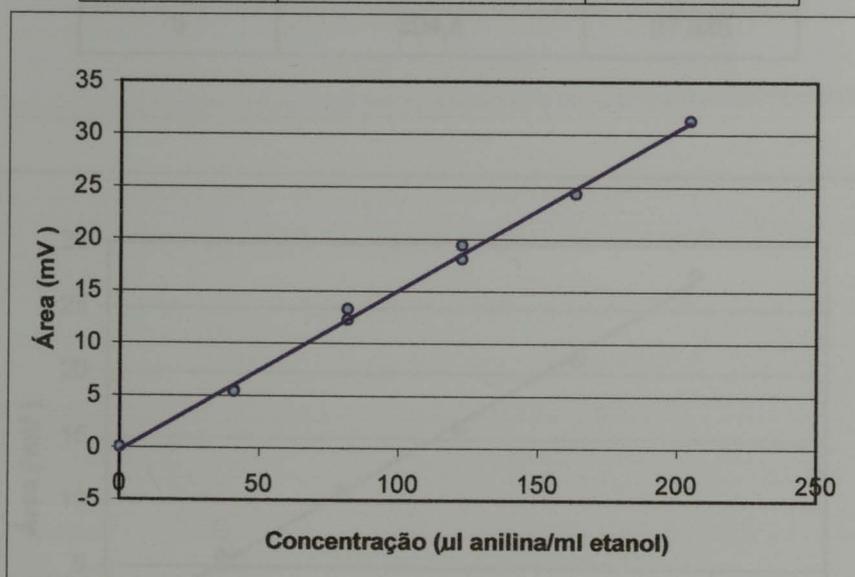


Figura 15 – Recta de calibração para a anilina

A função calibração obtida foi:

$$y = 0,15x - 0,3$$

Equação 7

Com um coeficiente de correlação igual a 0,999.

Tabela 6 - Valores das áreas dos picos correspondentes às soluções padrão

Padrão nº	Conc. ($\mu\text{g}_{\text{anilina}}/\text{ml}$)	Área (mV)
0	0	0
1	40,88	5,781
1	40,88	5,029
2	81,76	10,875
2	81,76	10,785
3	122,64	15,696
3	122,64	15,984
4	163,52	21,335
4	163,52	21,093
5	204,4	27,761
5	204,4	27,528

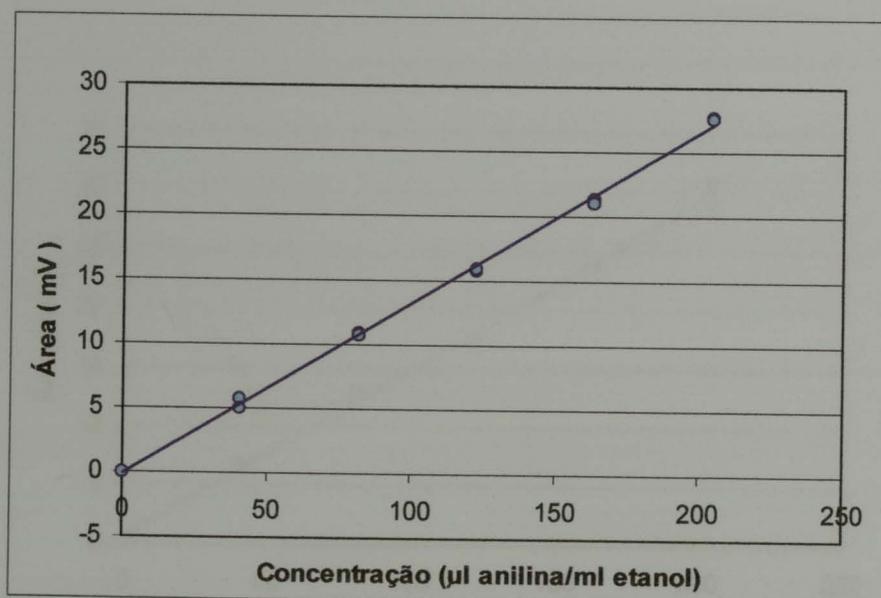


Figura 16 – Recta de calibração para a anilina

A função calibração obtida foi:

$$y = 0,13x - 0,2$$

Equação 8

Com um coeficiente de correlação igual a 0,999.

Tabela 7 - Valores das áreas dos picos correspondentes às soluções padrão

Padrão nº	Conc. ($\mu\text{g}_{\text{anilina}}/\text{ml}$)	Área (mV)
0	0	0
1	40,88	6,434
1	40,88	6,786
2	81,76	12,432
2	81,76	12,876
3	122,64	17,566
3	122,64	17,319
4	163,52	23,735
4	163,52	23,559
5	204,4	30,759
5	204,4	29,038

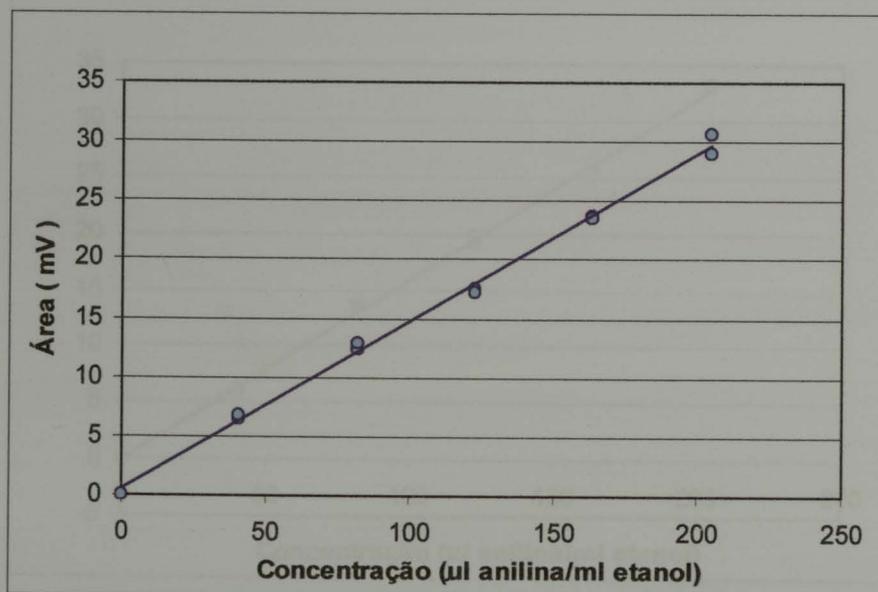


Figura 17 – Recta de calibração para a anilina

A função calibração obtida foi:

$$y = 0,14x + 0,5 \quad \text{Equação 9}$$

Com um coeficiente de correlação igual a 0,998.

Da análise dos dados obtidos na calibração, verifica-se que o coeficiente de correlação é aproximadamente 0,998. O desvio das várias rectas de calibração situa-se entre 0,13 e

Tabela 8 - Valores das áreas dos picos correspondentes às soluções padrão

Padrão nº	Conc. ($\mu\text{g}_{\text{anilina}}/\text{ml}$)	Área (mV)
0	0	0
1	40,88	6,124
1	40,88	6,149
2	81,76	13,540
2	81,76	13,768
3	122,64	19,228
3	122,64	19,851
4	163,52	25,432
4	163,52	25,245
5	204,4	33,062
5	204,4	33,236

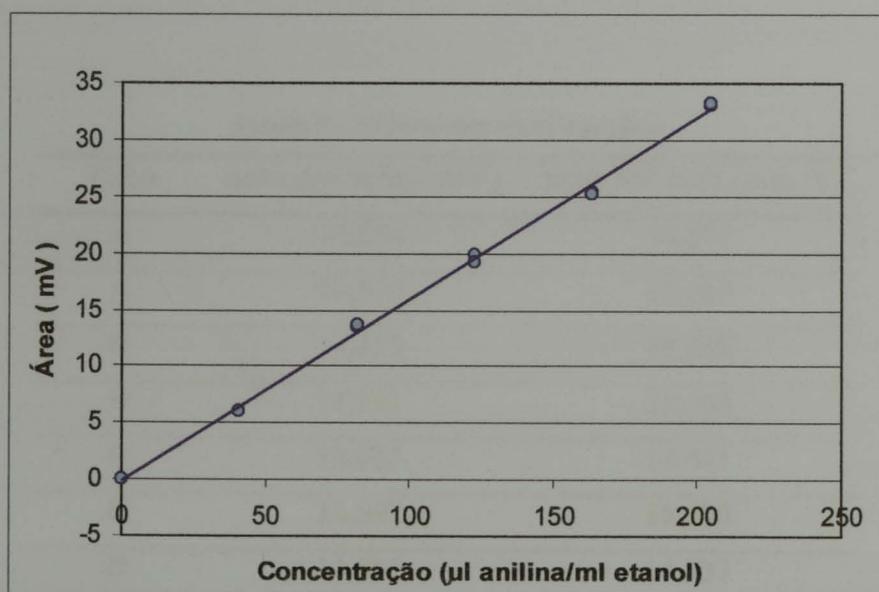


Figura 18 – Recta de calibração para a anilina

A função calibração obtida foi:

$$y = 0,16x - 0,1 \quad \text{Equação 10}$$

Com um coeficiente de correlação igual a 0,999.

Da análise das cinco curvas de calibração, verifica-se que o coeficiente de correlação é aproximadamente 0,999. O declive das várias rectas de calibração situa-se entre 0,13 e

0,16, esta pequena oscilação deve-se ao facto de as curvas de calibração terem sido realizadas em dias diferentes, e como as condições cromatográficas não são rigorosamente as mesmas de dia para dia, devido por exemplo à variação dos caudais dos gases do cromatógrafo, a qual acontecia pelo facto da mesma linha de gases servir quatro cromatógrafos, os quais nem sempre se encontravam em funcionamento ao mesmo tempo. As condições ambientais, nomeadamente a temperatura podem também ter exercido alguma influência, assim como a existência de erros associados à preparação das soluções padrão.

Ensaio para a determinação da eficiência de desadsorção

Na tabela XX encontram-se registados os valores das áreas dos picos obtidos para as soluções desadsorvidas e para as soluções padrão relativas ao 1º ensaio realizado para determinar a eficiência de desadsorção. Os valores encontram-se em duplicado, uma vez que as injeções foram realizadas em duplicado.

Tabela 9 – Valores das áreas dos picos

Tubo	Área dos tubos (mV)	Área dos padrões(mV)
A	13,654	14,811
A	14,670	15,167
B	14,813	15,588
B	14,901	15,363
C	14,685	14,441
C	14,697	15,300
D	14,536	14,833
D	14,846	15,282
E	14,828	13,665
E	14,635	14,734

A partir dos valores das áreas calculou-se a área média e obteve-se:

Área média dos Tubos = 14,627 mV

Área média dos Padrões = 14,918 mV

A eficiência de desadsorção foi calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{Eficiência de desadsorção} = \frac{\text{Área dos Tubos} - \text{Área do Branco}}{\text{Área dos Padrões}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

O valor obtido para a eficiência de desadsorção foi 98,04%.

Em relação ao 2º ensaio realizado, os valores das áreas dos picos obtidos encontram-se na tabela 10.

Tabela 10 - Valores das áreas dos picos

Tubo	Área dos tubos (mV)	Área dos padrões(mV)
A	13,654	14,811
A	14,670	15,167
B	14,813	15,588
B	14,901	15,363
C	14,685	14,441
C	14,697	15,300
D	14,536	14,833
D	14,846	15,282
E	14,828	13,665
E	14,635	14,734

Os valores obtidos para as áreas médias são

:

Área média dos Tubos = 13,828 mV

Área média dos Padrões = 15,029 mV

E o valor obtido para a eficiência de desadsorção, no caso deste ensaio foi 94,25%

Analisando os valores obtidos para a eficiência de desadsorção verifica-se que o valor obtido no primeiro ensaio corresponde a uma eficiência elevada e encontra-se dentro do intervalo que vem referenciado no método (Anexo I). No 2º ensaio obteve-se um valor

para a eficiência mais baixo, 94,25%, este facto talvez se deva a uma maior humidade atmosférica a quando da realização deste ensaio, pois o adsorvente sílica gel diminui a sua capacidade quando a humidade é elevada.

Conclusão

Para a validação do método nº 2002 foram realizados todos os ensaios descritos no método. Relativamente aos ensaios de preparação das curvas de calibração, a função de calibração obtida é linear e com um coeficiente de correlação aproximadamente igual a 0,999.

Os ensaios relativos à determinação da eficiência de desadsorção foram realizados para analisar a eficiência de colheita do tubo de sílica gel e a eficiência de desadsorção do etanol. Os valores obtidos nos dois ensaios foram 98,04% e 94,25%. Ambos os valores correspondem a eficiências de desadsorção elevadas, no entanto só o primeiro valor é que se encontra dentro do intervalo que vem referido no método (Anexo I). No segundo ensaio obteve-se um valor mais baixo, devido talvez a ter havido um aumento de humidade na atmosfera do laboratório, diminuindo assim a capacidade da sílica gel dos tubos.

Da realização deste trabalho experimental pode-se concluir que a utilização de um Cromatógrafo gasoso com detector FID, permite identificar e quantificar a anilina. No entanto para a gama de concentrações considerada, a maior parte dos picos obtidos eram muito pequenos, o que indica que o detector FID não é muito sensível à anilina, por isso recomenda-se a utilização de um detector selectivo de azoto em vez do FID, uma vez que este apresenta uma maior sensibilidade à anilina.

Bibliografia

- [1] – U. S. Environmental Protection Agency.; “Integrated Risk Information system (IRIS) on Aniline”; Environmental Criteria and Assessment office; Cincinnati,OH;;1993.
- [2] – U.S. Department of Health and Human Services. Hazard Substances Data Bank.; National toxicology; Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, 1993.
- [3] – Lauwerys R.R, Masson, S.A.; “Toxicologia industrial e intoxicaciones professionals”
- [4] – Encyclopaedia of Occupational health and safety (vol. 1; 3ª ed.); International Labour Office, Geneva.
- [5] – NIOSH Manual of Analytical Methods (1994); Cassinelli.
- [6] – Baselt Randall, “Biological Monitoring Methods for industrial chemicals”; Biomedical Publications
- [7] – “Handbook of Occupational Hygiene”
- [8] – “Higiene, Segurança, Saúde e Prevenção de Acidentes de Trabalho”; Verlag Dashofer; Lisboa.
- [9] - "O Sucesso Não Acontece por Acidente"; Suplemento editado pelo IDICT e distribuído com a edição do *Jornal de Notícias* de 15 de Outubro de 2001.
- [10] – IDICT- Livro branco: Serviços de prevenção das Empresas. Lisboa: IDICT; (1999).
- [11] – IDICT- Livro Verde: Serviços de prevenção das Empresas. Lisboa: IDICT.

[12] – D.L. 441/91 de 14 de Novembro – Lei Quadro da Higiene, Segurança e Saúde no Trabalho.

[13] – D.L. 26/94 de 01 de Fevereiro - Regime de Organização e Funcionamento das Actividades de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho com a alteração introduzida pela lei de 7/95 de 29 de Março.

[14] – “Prevenção no trabalho”; Direcção-Geral de Higiene e Segurança do Trabalho , Ministério do Emprego e da Segurança Social.(Vol 14), (1992).

Endereços da Internet:

[15] - <http://www.industrialhygiene.com>

[16] - <http://www.fut.es>

[17] - <http://www.cuf-sgps.pt>

[18] - [http:// www.safetyline.wa.gov.au](http://www.safetyline.wa.gov.au)

Anexo I

AMINES, AROMATIC

2002

Table 1

MW: Table 1

CAS: Table 2

RTECS: Table 2

METHOD: 2002, Issue 2

EVALUATION: FULL (1-3); PARTIAL (4,5)

Issue 1: 15 May 1985

Issue 2: 15 August 1994

OSHA: Table 2

NIOSH: Table 2

ACGIH: Table 2

PROPERTIES: Table 1

SYNONYMS: (1) aniline: benzenamine; aminobenzene; phenylamine
 (2) *o*-toluidine: 2-aminotoluene
 (3) 2,4-xylidine: 2,4-dimethylaniline; dimethylaminobenzene
 (4) N,N-dimethyl-*p*-toluidine: *p*-dimethylaminotoluene
 (5) N,N-dimethylaniline: N,N-dimethylbenzeneamine

SAMPLING

MEASUREMENT

SAMPLER: SOLID SORBENT TUBE
 (silica gel, 150 mg/75 mg)

FLOW RATE: Table 2

VOL-MIN: Table 2
-MAX: Table 2

SHIPMENT: routine

SAMPLE STABILITY: (1), (2), and (3) stable for ≥ 7 days [1];
 stability data not available for (4) and (5)

BLANKS: 2 to 10 field blanks per set

TECHNIQUE: GAS CHROMATOGRAPHY, FID

ANALYTE: amines listed above

DESORPTION: 1 mL 95% ethanol; 1 h in ultrasonic bath

INJECTION VOLUME: 5 μ L

CARRIER GAS: N₂ or He, 25 mL/min

COLUMN: stainless steel, 0.6 m x 3-mm OD, packed with 80/100 mesh Chromosorb 103

CALIBRATION: standard solutions of analytes in 95% ethanol

RANGE: 0.1 to 3 mg per sample

ESTIMATED LOD: 0.01 mg per sample [2]; not determined for (3)

PRECISION (\bar{S}_p): see EVALUATION OF METHOD

ACCURACY

RANGE STUDIED: see EVALUATION OF METHOD

BIAS: see EVALUATION OF METHOD

OVERALL PRECISION (\bar{S}_{PT}): see EVALUATION OF METHOD

ACCURACY: see EVALUATION OF METHOD

APPLICABILITY: See Table 2 for working ranges. A modification of this method has been used for aniline and *o*-toluidine at a vulcanized rubber manufacturing plant [2]. Applicability of this method for simultaneous determination of the analytes has not been investigated. A nitrogen-specific GC detector instead of an FID will greatly increase sensitivity.

INTERFERENCES: None known. Silica gel has reduced capacity for organic compounds at high humidity.

OTHER METHODS: This combines Methods S162 (xylidine) [3], S164 (dimethylaniline) [3], S168 (*o*-toluidine) [3], S310 (aniline) [3], P&CAM 280 (N,N-dimethyl-*p*-toluidine) [4], and P&CAM 168 (aromatic amines) [5,6].

REAGENTS:

1. Ethanol, 95%, non-denatured, chromatographic quality.
2. n-Hexane.
3. Benzene.*
4. Analytes, reagent grade.*
5. Aniline calibration stock solution, 102.2 mg/mL.* Dissolve 1 mL aniline in 2 mL benzene; dilute to 10 mL with hexane.

NOTE: Benzene possibly could be replaced with toluene, alcohol, or acetone to minimize the analyst's exposure to suspect carcinogens. Effects of this substitution are not known and should be tested.

6. o-Toluidine calibration stock solution, 100.6 mg/mL.* Dilute 1 mL o-toluidine to 10 mL with n-hexane.
7. 2,4-Xylidine calibration stock solution, 97.8 mg/mL.* Dilute 1 mL 2,4-xylidine to 10 mL with n-hexane.
8. N,N-Dimethyl-p-toluidine calibration stock solution, 93.5 mg/mL.* Dilute 1 mL N,N-dimethyl-p-toluidine to 10 mL with n-hexane.
9. N,N-Dimethylaniline calibration stock solution, 95.6 mg/mL.* Dilute 1 mL N,N-dimethylaniline to 10 mL with hexane.
10. Hydrogen, prepurified.
11. Helium, purified.
12. Nitrogen, purified.
13. Air, filtered, compressed.

* See SPECIAL PRECAUTIONS.

EQUIPMENT:

1. Sampler: glass tube, 7 cm long, 6-mm OD, 4-mm ID; with plastic caps; containing two sections of 20/40 mesh silica gel separated by a 2-mm portion of urethane foam (front = 150 mg; back = 75 mg). For N,N-dimethyl-p-toluidine, a front section of 100 mg and back section of 50 mg may be used. A silylated glass wool plug precedes the front section and a 3-mm urethane foam plug follows the back section. Pressure drop across the tube at 1 L/min airflow must be less than 3.4 kPa. Tubes are commercially available.
2. Personal sampling pump, 0.02 to 1 L/min, with flexible connecting tubing.
3. Gas chromatograph, FID, integrator and column (page 2002-1).
4. Vials, glass, 2-mL, PTFE-lined crimp cap.
5. Syringes, 10-, 25-, 50- and 100- μ L.
6. Pipets, 1- and 2-mL.
7. Ultrasonic bath.
8. File.
9. Tweezers.
10. Flasks, volumetric, 10-mL.

SPECIAL PRECAUTIONS: n-Hexane and ethanol are flammable. Aniline, o-toluidine, 2,4-xylidine, and benzene are suspect carcinogens [7,8]. Absorption through skin is a potential hazard. All work with these chemicals should be performed in a hood. Use proper protective clothing including gloves. Analytes (1), (2), (3), and (5) are severe poisons.

SAMPLING:

1. Calibrate each personal sampling pump with a representative sampler in line.
2. Break the ends of the sampler immediately before sampling. Attach sampler to personal sampling pump with flexible tubing.
3. Sample at an accurately known flow rate for a total sample size according to Table 3.
4. Cap the samplers. Pack securely for shipment.

SAMPLE PREPARATION:

5. Place the front and back sorbent sections of the sampler tube in separate vials. Add the glass wool plug to the front sorbent section vial. Discard the foam plugs.
6. Add 1.0 mL 95% ethanol to each vial. Attach crimp cap to each vial.
7. Agitate 1 h in an ultrasonic bath.

CALIBRATION AND QUALITY CONTROL:

8. Calibrate daily with at least six working standards over the range 0.01 to 3 mg analyte per sample.
 - a. Add known amounts of calibration stock solution, or a dilution thereof, in n-hexane to 95% ethanol in 10-mL volumetric flasks and dilute to the mark.
 - b. Analyze together with samples and blanks (steps 11 and 12).
 - c. Prepare calibration graph (peak area or height vs. mg analyte).
9. Determine desorption efficiency (DE) at least once for each lot of silica gel used for sampling in the calibration range. Prepare three tubes at each of five levels plus three media blanks.
 - a. Remove and discard back sorbent section of a media blank sampler.
 - b. Inject a known amount (1 to 20 μ L) of calibration stock solution, or a dilution thereof, in hexane directly onto front sorbent section with a microliter syringe.
 - c. Cap the tube. Allow to stand overnight.
 - d. Desorb (steps 5 through 7) and analyze together with working standards (steps 11 and 12).
 - e. Prepare a graph of DE vs. mg analyte recovered.
10. Analyze three quality control blind spikes and three analyst spikes to ensure that the calibration graph and DE graph are in control.

MEASUREMENT:

11. Set gas chromatograph according to manufacturer's recommendations and to conditions given on page 2002-1. Inject sample aliquot manually using solvent flush technique or with autosampler. Use the following conditions as a guide (these were used in development of the methods [1]):

COMPOUND	TEMPERATURES, °C		
	Injection	Column	Detector
Aniline	230	165	245
<i>o</i> -Toluidine	240	180	265
2,4-Xylidine	230	170	235
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -toluidine	250	180	250
N,N-Dimethylaniline	150	100 for 4 min, then 8°C/min to 225	250

- NOTE: If peak response is above the linear range of the working standards, dilute with 95% ethanol, reanalyze, and apply the appropriate dilution factor in calculations.
12. Measure peak area or height.

CALCULATIONS:

13. Determine the mass, mg (corrected for DE) of analyte found in the sample front (W_f) and back (W_b) sorbent sections, and in the average media blank front (B_f) and back (B_b) sorbent sections.
 NOTE: If $W_b > W_f/10$, report breakthrough and possible sample loss.
14. Calculate concentration, C, of analyte in the air volume sampled, V (L):

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b) \cdot 10^3}{V}, \text{ mg/m}^3.$$

EVALUATION OF METHOD:

Precisions, biases and recoveries listed below were determined by analyzing generated atmospheres containing one-half, one and two times the OSHA standard [1]. Generated concentrations were independently verified. Breakthrough of the front section of the silica gel tube was not observed after sampling a dry test atmosphere. The first three analytes were stable on silica gel for at least one week. Method S164 using collection on activated charcoal was also developed for N,N-dimethylaniline [3].

Substance	Sampling		Range mg/m ³ (volume)	Bias (%)	Overall Precision (S _r)	Accuracy (%)	Measurement		Desorption efficiency
	Breakthrough volume in dry air at concentration (L)	(mg/m ³)					Range (mg)	Precision (S _r)	
Aniline	>44.4	38	9.5-38.2 (20 L)	-4.9	0.60	± 15.1	0.20-0.82	0.013	0.980-1.00
o-Toluidine	>221.3	47	11.7-46.9 (50 L)	-1.5	0.060	± 12.0	0.55-2.2	0.032	0.970-0.983
2,4-Xylidine	>44.4	50	12.5-50.0 (20 L)	-1.2	0.057	± 11.2	0.25-1.01	0.021	0.959-1.015
N,N-Dimethyl-p- toluidine	*	*	9.4-30.0 (100 L)	*	*	*	0.47	0.035	0.88
N,N-Dimethyl- aniline	*	*	*	-7.9	0.090	± 16.0	0.05-3.0	*	0.997 (1.9-mg samples)

*Not determined

REFERENCES:

- [1] Documentation of the NIOSH Validation Tests, S162, S164, S168, S310, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-185 (1977), available as GPO Stock #017-033-00231-2 from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402.
- [2] UBTL, Inc., Sequence #2300-S, Aniline (May 15, 1980), and Sequence #2551-M, o-Toluidine (August 28, 1980) (NIOSH, unpublished).
- [3] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., Vol. 3, S162, S164, S168, S310, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-C (1977).
- [4] Ibid., Vol. 4, P&CAM 280, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-175 (1978).
- [5] Ibid., Vol. 1, P&CAM 168, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-A (1977).

- [6] Campbell, E. E., G. O. Wood and R. G. Anderson. Los Alamos Scientific Laboratory Progress Reports LA-5104-PR, LA-5164-PR, LA-5308-PR, LA-5389-PR, LA-5484-PR and LA-5634-PR, Los Alamos, NM (November, 1972; January, 1973; June, 1973; August, 1973; December, 1973; and June, 1974).
- [7] Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1979 eds., Vols. 1 and 2, J.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 80-111 (1980).
- [8] NIOSH/OSHA Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, Aniline and *o*-Toluidine, U.S. Department of Health and Human Services, Publ. (NIOSH) 81-123 (1991), available as GPO Stock #017-033-00337-8 from Superintendent of Documents, Washington, DC 20402.

METHOD WRITTEN BY:

Paula Fey O'Connor, Julie R. Okenfuss and George Williamson, NIOSH/DPSE.

TABLE 1. PHYSICAL PROPERTIES AND PERSONAL EXPOSURE LIMITS

Substance Formula	MW	BP (°C)	MP (°C)	d, g/mL @ 20 °C	VP @ 20 °C kPa (mm Hg)	Conversion factor (ppm to mg/m ³ @ NTP)
Aniline; C ₆ H ₇ N	93.13	184	-6	1.022	0.089 (0.3)	3.81
<i>o</i> -Toluidine; C ₇ H ₉ N	107.15	200	-15	1.006	0.043 (0.32)	4.38
2,4-Xylidine; C ₈ H ₁₁ N	121.18	214	-14	0.9723	<0.1 (<1)	4.95
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -toluidine; C ₉ H ₁₃ N	135.21	211	NA	0.935	NA	5.53
N,N-Dimethylaniline; C ₈ H ₁₁ N	121.18	192	2	0.956	<0.1 (0.5)	4.95

NA = not available.

TABLE 2. GENERAL INFORMATION.

Substance	CAS	RTECS	Exposure Limits (ppm)		
			OSHA	NIOSH	ACGIH
Aniline	62-53-3	BW6650000	5 (skin)	lowest feasible (carcinogen)	2 (skin)
<i>o</i> -Toluidine	95-53-4	XU2975000	5 (skin)	lowest feasible (carcinogen; skin)	2 (skin) (carcinogen)
2,4-Xylidine	1300-73-8	ZE8575000	5 (skin)	2 (skin)	0.5 (skin)
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -toluidine	99-97-8	XU5803000	----	----	----
N,N-Dimethylaniline	121-69-7	BX4275000	5 (skin)	.5 TWA; 10 STEL (skin)	5 TWA; 10 STEL (skin)

TABLE 3. SAMPLING FLOW RATES AND VOLUMES.

Substance	Flow Rate (L/min)	SAMPLING Volume (L)		Working Range (mg/m ³)
		MIN	MAX	
Aniline	0.02 - 0.2	5	30	5 - 60 (20-L samples)
<i>o</i> -Toluidine	0.02 - 1.0	10	150	5 - 60 (55-L samples)
2,4-Xylidine	0.02 - 0.2	3	20	3 - 75 (20-L samples)
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -toluidine	0.02 - 1.0	*	*	9 - 30 (100-L samples)
N,N-Dimethylaniline	0.02 - 1.0	3	30	1.3 - 79 (38-L samples)

*Not determined.

Anexo II

Online Channel 1
Run Type : Unknown

Run Number : 1

16:54 Thu Jun 07 2001

Batch Name : anilina

File Description

Sample Strip:

Method:

Raw Data:

Results:

Mode : Manual

Sample Name : 5° Padrão

Scale : 1.000000

Comment:

Date

16:23 Thu Jun 07 2001

16:23 Thu Jun 07 2001

16:54 Thu Jun 07 2001

16:54 Thu Jun 07 2001

Name

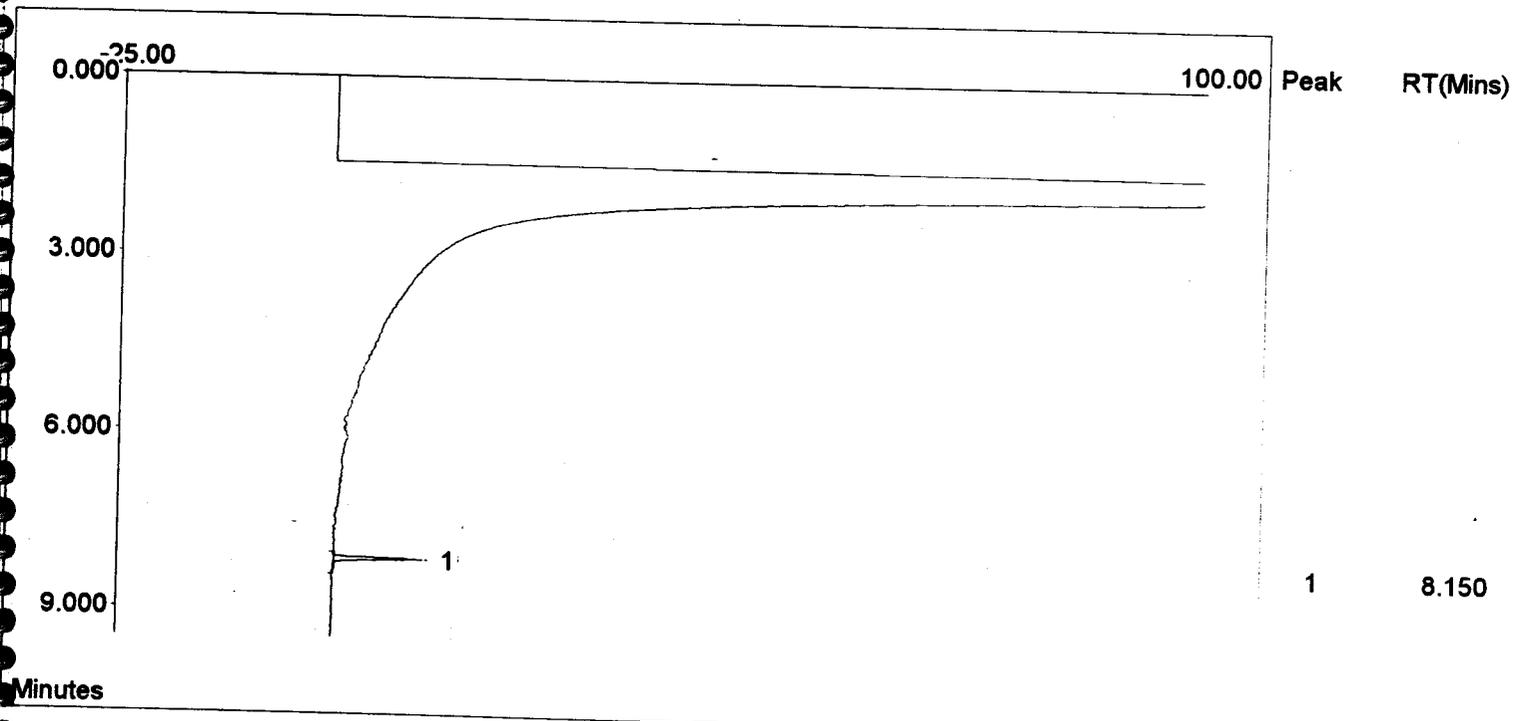
C:\4880\SYSTEM\VONE.STR

C:\4880\METHODS\VONE

C:\4880\RAWDATA\anilina.390

C:\4880\RESULTS\Ranilina.390

Sample Amount : 1.000000



Peak Name	Type	RT(Mins)	Area	Height	Base	Conc
BT		8.150	28.090	10.242	-0.139	100.000

Channel 1
Unknown

Run Number : 1

13:13 Mon Jun 04 2001

Batch Name : anilina

Description

Sample Strip:

Method:

Raw Data:

Results:

Mode : Manual

Sample Name : 3º Padrão

Scale : 1.0000000

Comment:

Date

12:59 Mon Jun 04 2001

12:59 Mon Jun 04 2001

13:13 Mon Jun 04 2001

13:13 Mon Jun 04 2001

Name

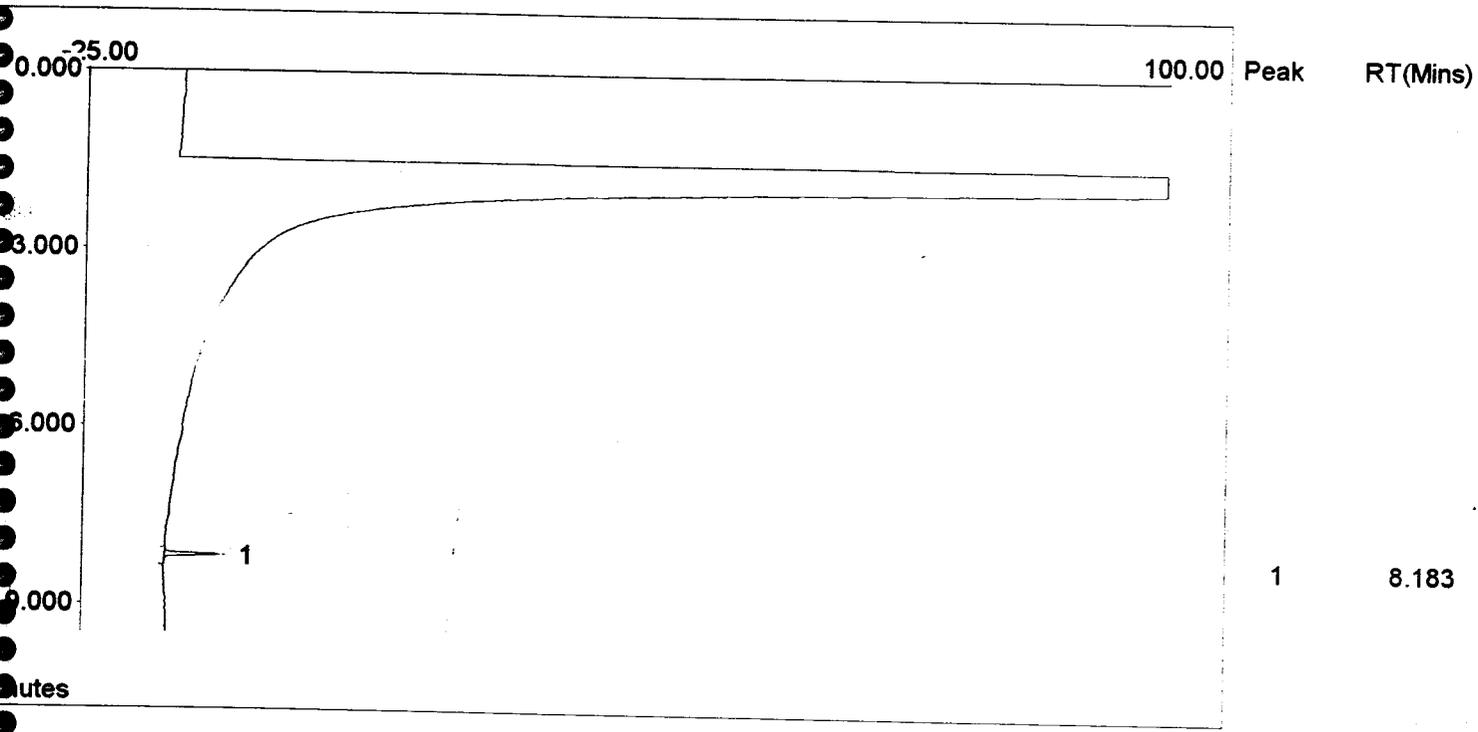
C:\4880\SYSTEM\IVONE.STR

C:\4880\METHODS\IVONE

C:\4880\RAWDATA\anilina.304

C:\4880\RESULTS\Ranilina.304

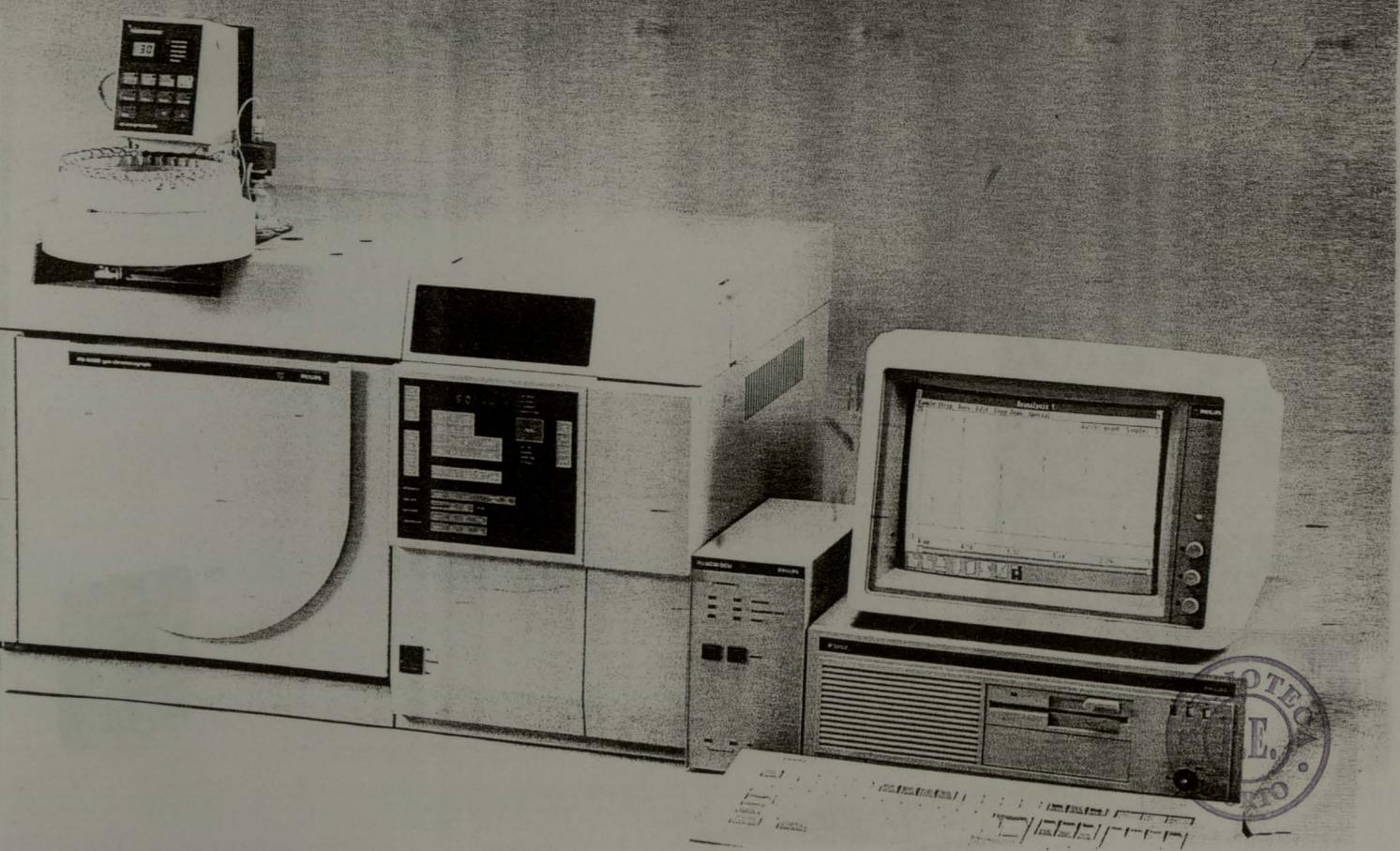
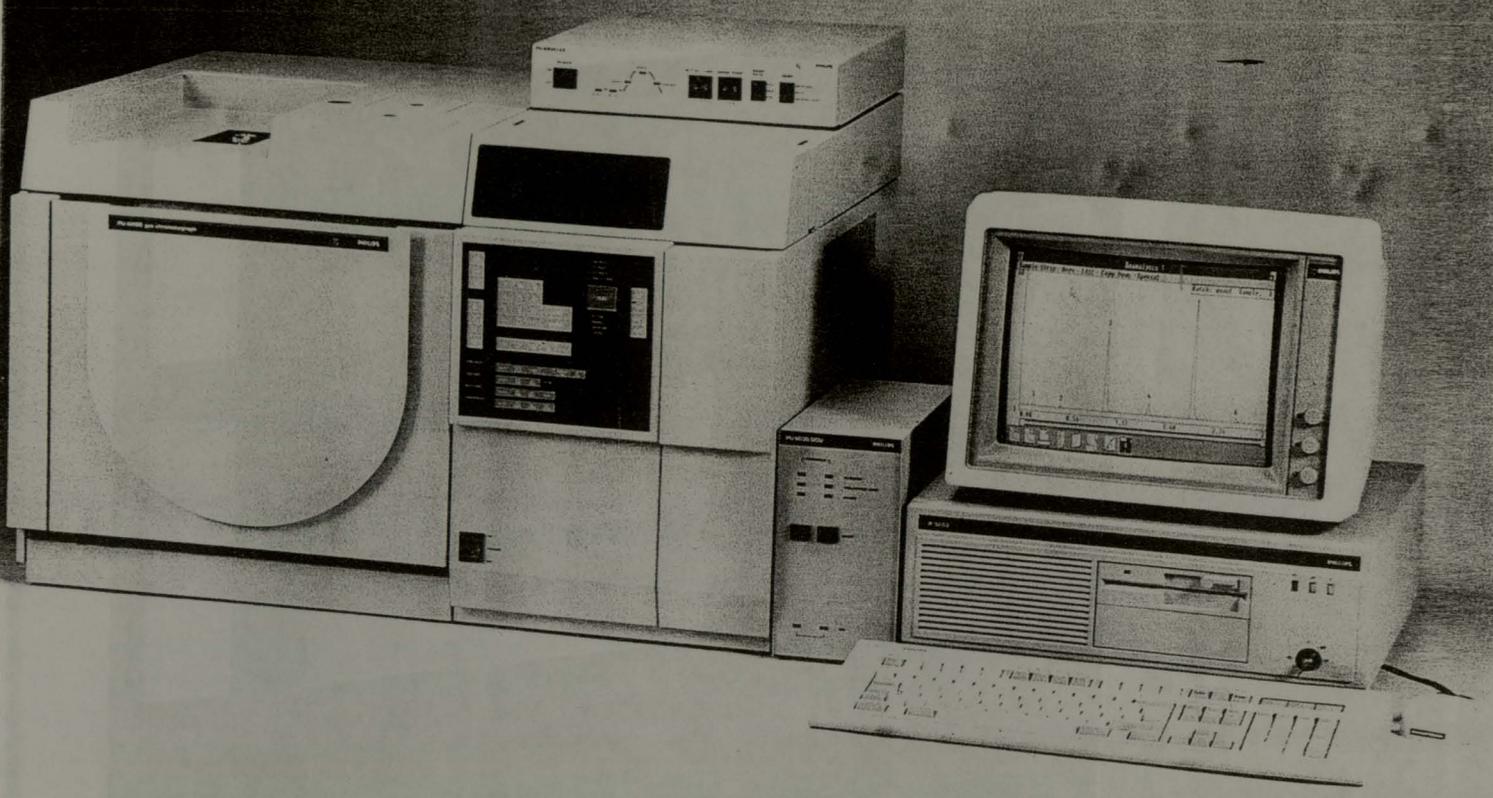
Sample Amount : 1.0000000



Name	Type	RT(Mins)	Area	Height	Base	Conc
BT		8.183	17.054	6.314	-15.551	100.000

Anexo III





IN CAPTURE AMPLIFIER

BACK OFF

DET READY
ALL READY
COOL READY
READY TO RUN

RUN

NO TAG
QUARTZ
UPPER TAG
LOWER TAG

1
2
3
4
5
6

7 8 9
4 5 6
1 2 3
0

1
2
3
4
5
6

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

STOP WATCH

SELECT START STOP RUN DISPLAY VOL. SET VOL.

TIME GATE

SELECT SET TIME SET GATE

AUTO START

SELECT SET TIME SET GATE COOL

OVEN PRODUCT

SELECT SET OVEN ALL OVEN COOL OVEN

INTEGRATION AMPLIFIER

BACK OFF

RANGE

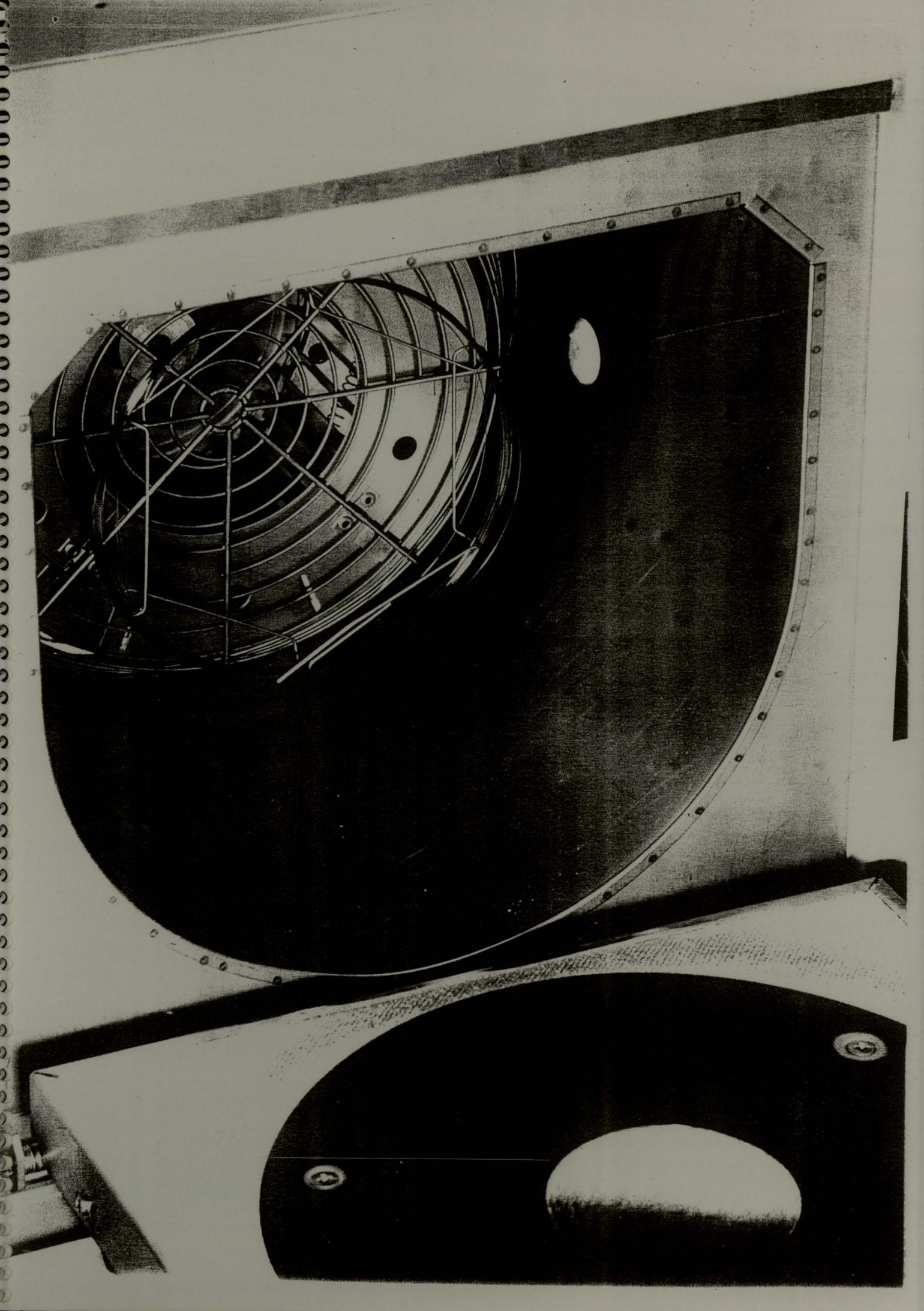
1
2
3

DETECTOR

1
2

BACK OFF

ON
POWER
OFF





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000088412