



FEUP Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PRODEP III

RELATÓRIO DE ESTÁGIO

**Validação de um método para
doseamento de dimetilformamida no ar**

Realizado por: Sandra Isabel da Silva Alves

Empresa: Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge

Supervisor na Instituição: Prof^ª. Eng.^ª Olga Mayan

Supervisor na FEUP: Prof^ª. Eng.^ª Maria do Pilar Gonçalves

66(047.3)
LEQ 2000/ALVs

2001

66(047.3) / LEQ 2000 / ALVA

Universidade do Porto Faculdade de Engenharia Biblioteca M
Nº <u>88304</u>
CDU _____
Data <u>23/04/2004</u>

ÍNDICE

1. SUMÁRIO.....	1
2. INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE DR. RICARDO JORGE.....	2
3. DIMETILFORMAMIDA	4
3.1. Aplicações Industriais.....	6
3.2. Riscos	6
3.3. Toxicidade	7
3.4. Prevenção.....	12
4. INTRODUÇÃO.....	13
4.1. Métodos directos	16
4.1.1. Tubos colorimétricos.....	16
4.2. Métodos com análise laboratorial posterior	17
4.2.1. Suportes sólidos.....	18
4.2.2. Suportes líquidos	20
4.2.3. Filtros.....	21
4.2.4. Análise laboratorial.....	22
5. DESCRIÇÃO DO MÉTODO	24
5.1. Reagentes.....	24
5.2. Equipamento	24
5.3. Condições analíticas.....	25
5.4. Calibração.....	27
5.5. Eficiência de desadsorção	34
6. APLICAÇÃO PRÁTICA.....	38
7. CONCLUSÃO.....	40
8. BIBLIOGRAFIA.....	41

1. SUMÁRIO

Este estágio teve como objectivo principal a validação de um método analítico, utilizando a técnica de Cromatografia gasosa, para doseamento de dimetilformamida (DMF) no ar nos locais de trabalho.

Para o efeito foram consideradas 10 curvas de calibração com 5 níveis de concentrações (57, 95, 190, 285, 380 μg de DMF/mL de metanol), sendo a resposta do cromatógrafo linear para esta gama de concentrações.

No âmbito deste estudo analítico foi também determinada a eficiência de desadsorção do metanol, para extrair a dimetilformamida dos poros do adsorvente (sílica gel), chegando-se à conclusão que o seu valor é sempre superior a 80% para a gama de concentrações estudada.

Outra finalidade deste estágio consistiu na avaliação da exposição humana a dimetilformamida durante o desenvolvimento de actividades profissionais. Para este fim, foram contactadas 3 empresas que durante a sua laboração utilizam dimetilformamida como solvente.

2. INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE DR. RICARDO JORGE

O Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (INSA) tem as funções de Laboratório do Estado, Laboratório Nacional de Referência e Observatório Nacional de Saúde. Este instituto tem como responsabilidades acrescidas o conhecimento evolutivo do bem estar comunitário, a função suplementar e de emergência para situações de risco e o compromisso dos funcionários na resposta às exigências do bem comum.

O seu primeiro responsável e patrono foi Prof. Ricardo Jorge, nascido no Porto a 9 de Maio de 1858 e falecido em Lisboa a 29 de Junho de 1939.

Em 1884, Prof. Ricardo Jorge começou a dedicar-se aos problemas sociais com estudos sobre a “Higiene Social Aplicada à Nação Portuguesa” e também sobre a “Demografia e Higiene da Cidade do Porto”. Em 1899, sem hesitações chega à prova clínica e epidemiológica da peste bubónica que assolou a cidade do Porto e, após a primeira guerra mundial lutou contra a epidemia de gripe pneumónica, varíola e difteria, consequência das deficientes condições sanitárias do pós-guerra. Dr. Ricardo Jorge, que zelando pelas condições sanitárias da população, incumbiu nesta instituição um trabalho rigoroso e dedicado em prol da população portuguesa.

A delegação no Porto do INSA foi criada em 9 de Setembro de 1954. O seu fundador foi o Prof. Gonçalves Pereira, nascido a 24 de Novembro de 1912 em Aguiar da Beira e falecido em Lisboa a 31 de Agosto de 1994.

A delegação foi coordenada, durante alguns anos, por elementos da própria instituição passando o testemunho em 2000, ao Prof. Doutor João Manuel da Costa Amado, Professor Associado do ICBAS.

Esta delegação apresenta os seguintes Centros:

- Bacteriologia;
- Biopatologia;
- Imunologia e Biologia Parasitária;
- Qualidade Hídrica;
- Saúde Ambiental e Ocupacional;
- Segurança Alimentar e Nutrição;
- Tuberculose e Micobactérias.

No âmbito deste relatório interessa desenvolver o Centro de Saúde Ambiental e Ocupacional (CSAO), onde foi realizado o estágio ao abrigo do programa Prodep III. Este centro tem como objectivos o estudo dos efeitos do ambiente na saúde, avaliando a exposição humana a factores físicos, químicos e biológicos, por forma a identificar os grupos de risco. Deste modo, contribui de forma determinante para as actividades de prevenção das doenças e promoção da saúde.

O CSAO-Porto tem desenvolvido trabalho predominantemente na área da exposição profissional relativamente a tóxicos disseminados no ambiente.

Assim, este estágio teve por missão a validação de um método analítico para quantificação de dimetilformamida no ar nos locais de trabalho, tendo como aplicação prática a avaliação da exposição profissional a esta substância.

3. DIMETILFORMAMIDA

As amidas constituem uma classe de compostos orgânicos que se podem considerar como derivados, teoricamente, das aminas e dos ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos.

O termo amidas de substituição pode ser empregado às amidas que possuem um ou mais radicais em substituição dos hidrogénios, como acontece com a dimetilformamida (Fig.1). [1]

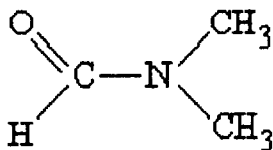


Figura 1 – Estrutura química da dimetilformamida [2]

As amidas apresentam em geral uma reacção neutra com os ácidos e as aminas de que derivam e também são parcialmente resistentes à hidrólise. As amidas simples derivadas dos ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos, com excepção da formamida, apresentam-se no estado sólido à temperatura ambiente, já as amidas de substituição podem apresentar-se no estado líquido embora com um ponto de ebulição relativamente elevado. [1]

A N,N-dimetilformamida, também conhecida como DMF ou N-formildimetilamina, apresenta-se no estado líquido à temperatura ambiente, é incolor e tem um leve odor a amina.

Esta substância é geralmente estável mas, em contacto com fortes oxidantes, halogéneos e hidrocarbonetos halogenados, especialmente quando combinados com metais, pode causar incêndios ou explosões.

A dimetilformamida tem como N.º de CAS (*Chemical Abstract Service*) o N.º 68-12-2. Este composto é completamente miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos, excepto nos hidrocarbonetos alifáticos. Microorganismos perfeitamente adaptados e Lamas activadas biodegradam eficientemente esta substância. Como resultado da sua perfeita miscibilidade em água, a dimetilformamida é biodegradável nos solos e não se acumula nos alimentos. [2]

Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades físicas desta substância.

Tabela 1 – Propriedades físicas da dimetilformamida [2]

Propriedade	Valor
Peso Molecular (g/mol)	73,10
Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,95
Ponto de fusão (°C)	-60,5
Ponto de ebulição (°C)	153
Pressão de vapor (mmHg)	
a 20°C	2,65
a 25°C	3,7
a 60°C	26
Viscosidade a 25°C (cps)	0,082
Limites de explosão no ar a 20°C	
(v/v)	2,2 a 15,2 %
(g/m ³)	70 a 500
Temperatura de auto-ignição (°C)	445
Constante dieléctrica a 20°C	36,7

A dimetilformamida não se altera sob condições de luminosidade ou na presença de oxigénio e pode ser armazenada em tanques de aço inoxidável ou alumínio. Para temperaturas superiores a 350°C pode ocorrer a sua decomposição originando dimetilamina e dióxido de carbono. [2]

Em 1980, a sua produção mundial foi de cerca de 225×10^3 ton. por ano, sendo a capacidade de produção nos E. U. A. aproximadamente de 15×10^3 ton. Neste ano, o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) estimou em 69 000 os trabalhadores americanos que foram expostos diariamente aos vapores de dimetilformamida. Em 1983 o *National Occupational Exposure Survey* (NOES) estimou já em 100 000 os trabalhadores americanos que foram expostos a esta substância. [2], [3]

3.1. Aplicações Industriais

As amidas simples derivadas dos ácidos carboxílicos aromáticos são utilizadas na produção de plásticos e de películas fotográficas, nomeadamente como intermediários estabilizantes e como agentes de precipitação.

Certas amidas alifáticas insaturadas, como a acrilamida, são monómeros muito reactivos pelo que são utilizados na síntese de polímeros, as amidas aromáticas, por sua vez, são importantes intermediários na produção de corantes e de produtos farmacêuticos. Algumas amidas apresentam ainda propriedades fungicidas. [1]

Devido à sua baixa taxa de evaporação a dimetilformamida é um poderoso solvente muito utilizado na indústria. Este solvente é utilizado fundamentalmente na produção de fibras acrílicas (fibras sintéticas), poliuretanos (peles sintéticas), e produtos farmacêuticos, onde actua, neste último caso, como solvente cristalizante.

A dimetilformamida pode também ser utilizada como solvente na produção de resinas, vernizes, colas, adesivos, celulose, policloreto de vinilo (PVC), borracha, papel, poliimidas, componentes electrónicos e películas fotográficas. Esta substância pode ainda ser incorporada em alguns pesticidas e pode também ser utilizado como produto absorvente em processos petroquímicos. [2], [4], [5]

Existem dados bibliográficos referentes às concentrações em dimetilformamida detectadas no ar de diferentes postos de trabalho nas diversas áreas de actividade. Esses dados revelam que na maioria dos casos a concentração em dimetilformamida é geralmente inferior a 30 mg/m^3 (10 ppm). Mas, em actividades profissionais que envolvem operações de mistura, manutenção e limpeza de equipamento, os níveis de concentração encontrados são significativamente superiores, nomeadamente, 147 mg/m^3 (49 ppm). [2]

3.2. Riscos

A exposição a dimetilformamida ocorre através da inalação dos seus vapores, da ingestão do próprio líquido e por absorção cutânea. É, importante referir ainda que os sintomas geralmente só aparecem dias depois da exposição.

A inalação de vapores de dimetilformamida causa irritação no tracto respiratório originando tosse e dificuldade de respirar. Os sintomas podem incluir também

distúrbios no fígado, rim, no sistema cardiovascular e no sistema nervoso central. A inalação dos vapores pode causar ainda os seguintes sintomas: dores abdominais, perda de apetite, náuseas e vômitos, fraqueza, tonturas, enxaquecas, diarreia ou obstipação, palpitações e aumento da tensão arterial.

Por absorção cutânea os sintomas são semelhantes aos de inalação, podendo incluir comichão e dor. A nível da pele da cara pode ocorrer irritação e ruborização especialmente se forem ingeridas bebidas alcoólicas.

Quando em contacto com os olhos este solvente causa irritação, vermelhidão e dor o que dificulta a visão.

A ingestão de dimetilformamida causa irritação no tracto gastrointestinal e os mesmos sintomas da inalação, sendo a dose letal para os humanos da ordem das 10g.

Quando existe uma exposição crónica, ou seja, a exposição sistemática e prolongada aos vapores de dimetilformamida, esta pode causar dermatites e danos irreversíveis no fígado e rins. As pessoas com problemas preexistentes de fígado e rins são mais susceptíveis aos efeitos desta substância. [6], [7], [8]

3.3. Toxicidade

Toxicologia é a ciência que estuda os efeitos adversos de compostos químicos nos organismos vivos. A grande variedade de efeitos potencialmente adversos e a grande quantidade de compostos químicos presentes no ambiente, fazem da toxicologia uma ciência muito ampla. Consequentemente, os toxicologistas são normalmente especializados numa só área, existindo três áreas de especialização: toxicologia descritiva, mecanicista e a reguladora. [9]

A responsável pelos testes de toxicidade é a toxicologia descritiva. Os testes de toxicidade em animais de laboratório permitem avaliar os riscos da exposição, no Homem e no ambiente, a certos compostos químicos.

A toxicologia mecanicista tem por objectivos identificar e compreender os mecanismos pelos quais os compostos químicos se tornam tóxicos nos organismos vivos. Os dados mecanísticos podem também ser muito úteis para demonstrar que um efeito adverso (cancro e mal formações do feto) em animais de laboratório pode também ser observado nos humanos.

É da responsabilidade da toxicologia reguladora, com base nos dados fornecidos pelas áreas anteriores, decidir se determinado composto químico possui um risco suficientemente baixo para ser lançado no mercado.

Pode-se definir como substância tóxica, qualquer agente que sendo absorvido é capaz de produzir uma resposta nociva no sistema biológico, ou de provocar a morte. No entanto, esta não é uma definição muito correcta, uma vez que qualquer substância química presente em grandes quantidades é capaz de provocar efeitos adversos.

Entre os compostos químicos, existe um amplo espectro de doses necessárias para provocar efeitos nocivos, ferimentos graves ou a morte, ou seja, algumas substâncias provocam a morte em doses muito pequenas (da ordem dos microgramas), pelo que são consideradas extremamente tóxicas, enquanto que outras quando presentes em doses excessivas são pouco prejudiciais.

Contudo, não se deve associar a elevada toxicidade à existência de situações de risco, pois são dois conceitos diferentes. Convém portanto, fazer a distinção entre eles:

- Toxicidade - É característica de uma substância, descreve a natureza, grau e extensão dos seus efeitos nocivos, quando em contacto com o organismo. É uma propriedade biológica da substância e reflecte a sua capacidade de induzir um risco.
- Risco - Significa ou descreve a probabilidade da toxicidade da substância se manifestar. É portanto, a probabilidade de resultarem efeitos nocivos pelo contacto com a substância. [10]

Os efeitos tóxicos ou adversos num sistema biológico só são produzidos por um agente se este, ou o produto da sua transformação, atingir o local apropriado no corpo numa determinada concentração e por um período de tempo suficiente para se manifestar. Assim, a ocorrência, ou não, de uma resposta tóxica depende das propriedades químicas e físicas do agente, da forma de exposição, do metabolismo do agente no sistema e da susceptibilidade geral do sistema.

Dependendo das substâncias podem surgir diferentes efeitos, nomeadamente efeitos imediatos, a curto prazo e a longo prazo.

Os efeitos tóxicos imediatos são aqueles que se desenvolvem rapidamente após a exposição a uma determinada substância, enquanto que efeitos a curto prazo são os

que se manifestam após um curto período de tempo e efeitos a longo prazo são os que se desenvolvem após um período de tempo relativamente longo de exposição.

Os efeitos carcinogénicos de compostos químicos nos humanos têm geralmente um longo período de latência até se observarem a ocorrência de tumores, frequentemente 20 a 30 anos após a exposição inicial. [9]

Dois princípios estão na base dos testes de toxicidade:

- os efeitos produzidos por um composto a animais de laboratório, devidamente qualificados, podem aplicar-se aos humanos;
- a exposição de animais experimentais a agentes tóxicos, em doses elevadas, é um método necessário e válido para descobrir possíveis perigos para a população humana.

O primeiro teste toxicológico que se efectua a uma substância química é o teste de toxicidade aguda (efeito imediato). A LD₅₀ (dose letal para 50% dos indivíduos quando a exposição ocorre por ingestão), a LC₅₀ (concentração letal para 50% dos indivíduos quando a exposição ocorre por inalação) e outros efeitos tóxicos agudos são determinados após se efectuarem experiências com uma ou mais vias de administração e numa ou mais espécies. As espécies mais utilizadas nos testes de toxicidade são os ratos e os ratinhos e por vezes os coelhos e cães, sendo sempre necessários machos e fêmeas adultos.

Além da análise da mortalidade devem-se examinar diariamente os animais testados para verificar sinais de intoxicação, letargia, modificações comportamentais, morbidez e alterações do peso.

Para os testes de toxicidade a curto prazo são necessários tempos de exposição até um máximo de 90 dias [9]. Os principais objectivos destes testes incluem o estabelecimento do limite de não toxicidade - *No Observed Adverse Effect Level* (NOAEL), ou o limite mínimo de toxicidade - *Lowest Observed Adverse Effect Level* (LOAEL). Estes dois valores dependem da proximidade de aplicação das doses e do número de animais examinados. Também nestes testes são necessárias duas espécies bem como uma administração geralmente oral de pelo menos 3 doses: uma com baixa concentração de substância, por forma a não provocar efeitos tóxicos aparentes, uma dose intermédia e uma dose de concentração elevada que provoque efeitos tóxicos mas que não cause a morte a mais de 10 indivíduos. [9]

A selecção da dose administrada é essencial para permitir que sobreviva um número significativo de indivíduos, esta será a dose máxima tolerada - *Maximum Tolerable Dose* (MTD).

As análises de toxicidade a longo prazo têm um período de exposição que varia de 3 meses a 2 anos. Se o composto a analisar for um medicamento que vai ser usado por períodos curtos, como por exemplo os antibióticos, uma exposição de 6 meses deve ser suficiente, no entanto, se o composto for absorvido provavelmente durante toda a vida, como acontece quando a exposição é devida a uma actividade profissional, é necessário um tempo de exposição até 2 anos. [9]

Os dados bibliográficos referentes a testes de toxicidade efectuados à dimetilformamida revelam que estes incidem fundamentalmente no estudo da teratogenicidade, isto é, na capacidade que este solvente tem em provocar mal formações fetais. Nestes testes os autores utilizaram três diferentes espécies, nomeadamente, ratinhos, ratos e coelhos. [2]

Nos ratinhos, a dimetilformamida foi administrada diariamente por ingestão numa gama de concentrações de 183 a 551 mg/kg de peso corporal, a 26 ratinhos fêmeas desde o sexto ao décimo quinto dia depois da concepção. Os autores verificaram, neste caso, que o aumento da dose administrada provocava um aumento das mal formações dos fetos. De entre estas mal formações destacam-se hidroencefalia e palato deformado.

Outro ensaio com os ratinhos consistiu numa administração peritoneal diária de 600 a 1100 mg/kg de peso corporal, desde o primeiro ao décimo quarto dia depois da concepção. Também aqui se registaram efeitos teratogénicos e embriotoxicos, traduzidos na ausência ou atraso da ossificação do esqueleto, edema cerebral e defeitos do tipo espinha bífida. Para uma administração peritoneal diária de dimetilformamida, numa gama de 0,4 a 1,0 mg/kg de peso corporal, desde o décimo primeiro dia ao décimo quinto, depois da concepção, os autores verificaram abortos, palatos deformados e mal formações a nível cerebral.

Pelo exposto, concluíram que a dimetilformamida provoca efeitos teratogénicos nos ratinhos.

Nos ratos a administração oral de dimetilformamida ocorreu diariamente, numa concentração de 1520 mg/kg de peso corporal, desde o sexto dia até ao décimo quinto

depois da concepção. Neste caso os autores verificaram mal formações fetais ao nível das costelas, do esterno e da coluna vertebral.

Nesta espécie, os autores também estudaram os efeitos por inalação. Assim, 23 ratos foram expostos aos vapores de dimetilformamida, numa gama de 54 a 516 mg/m³, durante 6 horas por dia, desde o sexto até ao décimo quinto dia depois da concepção. Não se observaram efeitos adversos significativos para esta gama de concentrações. Mas, para uma concentração de 903 mg/m³ nas mesmas condições de administração, já se verificaram mal formações fetais traduzidas no atraso da ossificação do esqueleto. Concluindo-se que a dimetilformamida é embriotóxica para os ratos.

Neste estudo, os coelhos mostraram ser mais sensíveis a este solvente que os ratos. Pois, a ingestão diária de 190 mg/kg de peso corporal, desde o sexto dia ao décimo oitavo depois da concepção, traduziu-se em abortos, hidroencefalias, palatos deformados e hérnias umbilicais.

A exposição por inalação de 0, 150, 450 e 1350 mg/m³ durante 6 horas por dia, desde o sétimo dia ao décimo nono depois da concepção, revelaram alguns efeitos adversos nos coelhos. Para a concentração mais elevada as mal formações traduzem-se essencialmente em hérnias umbilicais e ausência de vesícula biliar. A 450 mg/m³ os autores apenas verificaram uma diminuição do peso maternal e, para a concentração de 150 mg/m³ não observaram quaisquer efeitos adversos. Podendo-se concluir que a dimetilformamida em concentrações elevadas (450 a 1350 mg/m³) pode ser embriotóxica e teratogénica para os coelhos.

Na globalidade, este estudo permitiu concluir que a dimetilformamida apresenta efeitos teratogénicos e embriotóxicos para os ratinhos, ratos e coelhos. Neste estudo os autores concluíram ainda que para os ratos a LD₅₀ é aproximadamente de 3 000 mg/kg e a LC₅₀ é de cerca de 10 000 mg/m³. [2]

Em relação aos efeitos carcinogénicos da dimetilformamida, quer para os animais quer para os humanos, ainda não é classificada como uma substância cancerígena. Contudo, para o estudo da carcinogenicidade deste solvente os autores não respeitaram o tempo de exposição (2 anos) necessários para a validação destes testes. [2]

3.4. Prevenção [7]

Evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário, evitar ainda a inalação dos vapores. O seu manuseamento deve ser efectuado com ventilação adequada mantendo sempre que possível o recipiente fechado, deve-se ainda utilizar luvas apropriadas e óculos de protecção.

Em caso de acidente por ingestão deve-se beber elevadas quantidades de água, por inalação deve-se respirar imediatamente ar fresco e se houver dificuldade de respiração inalar imediatamente oxigénio, por contacto cutâneo lavar abundantemente com água pelo menos durante 15 minutos e despir imediatamente o vestuário contaminado. Em todas as situações deve-se consultar o médico.

A dimetilformamida deve ser armazenada em locais frescos e ventilados, afastada do calor e de fontes de ignição e longe dos reagentes incompatíveis (fortes oxidantes, halogéneos e hidrocarbonetos halogenados).

4. INTRODUÇÃO [10]

A segurança, higiene e saúde no trabalho é uma área de significativa importância e que tem ganho relevo a nível mundial, nomeadamente na Organização Internacional do Trabalho (OIT) e na Organização Mundial de Saúde (OMS).

O direito de todos os trabalhadores à prestação do trabalho em condições de higiene, segurança e saúde encontra-se consagrado constitucionalmente no Decreto-Lei 441/91 de 14 de Novembro, que estabelece o regime de enquadramento da segurança e saúde no trabalho. Este Decreto-Lei transpõe a Directiva-Quadro 89/391/CEE que apresenta directrizes para a execução de avaliação de riscos e refere algumas medidas destinadas a promover a melhoria da segurança e saúde dos trabalhadores. As Directivas 67/548/CEE e 88/379/CEE dizem respeito às metodologias que devem ser utilizadas para a avaliação de riscos relativamente aos agentes químicos.

Através de diversos dados estatísticos pode-se concluir que a maioria da população portuguesa passa cerca de dois terços da sua vida no exercício de uma actividade profissional. Por isso, as suas condições de trabalho têm reflexos importantes no seu estado de saúde e na sua integridade física. Assim, a promoção de condições de segurança, higiene e saúde no trabalho contribui de forma significativa para a diminuição da sinistralidade, aumento da produtividade e consequentemente da competitividade empresarial.

Contudo, apesar de reconhecida a influência das condições de trabalho no estado de saúde dos trabalhadores, são criadas frequentemente situações de risco que advêm principalmente 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:

- actos perigosos ou equipamento insuficientemente protegido;
- factores ambientais (poluentes químicos, agentes biológicos e agentes físicos);
- factores ergonómicos;
- factores psicológicos (trabalho muito intenso ou muito monótono).

Nos países desenvolvidos ou em vias de desenvolvimento, o principal problema a combater são as doenças profissionais causadas por inalação ou contacto com produtos tóxicos. A exposição prolongada a doses baixas de contaminantes químicos constituem uma preocupação destas sociedades. Por exemplo na Suécia já são legalmente reconhecidos os efeitos neurocomportamentais (alterações do comportamento e senilidade precoce) da exposição prolongada a baixos níveis de solventes.

A avaliação da exposição de um trabalhador aos diferentes contaminantes presentes no ar, num local de trabalho, denomina-se monitorização ambiental. Esta importante avaliação inclui a identificação das substâncias presentes, a determinação dos níveis de contaminante no ar dos locais de trabalho e também conhecer as tarefas desenvolvidas pelo trabalhador durante o dia de trabalho. Apenas com este conjunto de informação é possível avaliar a exposição do trabalhador e verificar se está dentro dos padrões considerados aceitáveis.

A exposição do trabalhador é expressa através da média ponderada dos níveis atingidos pelo contaminante nas diferentes tarefas em função da duração de cada uma delas. Este valor é depois comparado com os valores limite de exposição (VLE) fixados em legislação própria.

Podemos fazer a distinção entre três tipos de valores limite:

- VLE-MP – Valor limite de exposição média ponderada, que corresponde ao valor limite expresso em concentração média ponderada diária, para um dia de trabalho de 8 horas e uma semana de 40 horas. Abaixo deste valor limite considera-se que praticamente todos os trabalhadores podem estar repetidamente expostos, dia após dia, sem que existam efeitos adversos para a saúde;
- VLE-CD – Valor limite de exposição de curta duração, expresso em concentração média ponderada para um tempo de exposição de 15 minutos. Este valor limite de curta duração nunca deve ser excedido durante o dia de trabalho, mesmo que a média ponderada seja inferior ao valor limite de exposição média ponderada;

- VLE-CM – Valor limite de exposição concentração máxima, expresso por uma concentração que nunca pode ser excedida, mesmo para períodos curtos de exposição.

Quando no ar inalado estão presentes mais do que um contaminante com perfis toxicológicos semelhantes, ou seja, com acção nos mesmos órgãos ou sistemas, coloca-se a situação de os seus efeitos se adicionarem. Esta situação é analisada através da seguinte expressão:

$$EM = \frac{C1}{VLE1} + \frac{C2}{VLE2} + \frac{C3}{VLE3} + \dots + \frac{Cn}{VLEn} \quad (1)$$

em que:

EM – Efeito de Mistura;

C1, ..., Cn – nível que representa a exposição do trabalhador a cada um dos contaminantes;

VLE1, ..., VLEn – valor limite de exposição de cada produto químico.

No caso de serem detectadas situações de risco, ou seja, quando os níveis de contaminantes no ar inalado pelo trabalhador originam efeitos de mistura superiores ou iguais a 1, procede-se à implementação de medidas correctoras adequadas às situações.

A identificação dos potenciais factores de risco ambientais num local de trabalho exige, numa visita à empresa, obter informações sobre o processo fabril, as condições de laboração, a organização do trabalho e a observação dos métodos de trabalho. Esta etapa é concretizada através da administração de um inquérito, designado por inquérito de saúde ocupacional. Como dados fundamentais a recolher destacam-se os seguintes:

- Condições de higiene e salubridade das instalações;
- Diagrama fabril - Esquema (operações fabris - equipamento);
- Listagem de matérias-primas, intermediários e produtos;
- Localização dos postos de trabalho e descrição das tarefas e sua duração;

- Recursos humanos (dados demográficos) e distribuição pelos postos de trabalho;
- Horário de trabalho (existência de horas extraordinárias);
- Análise de 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 quantificação e, caracterização da situação dos postos de trabalho relativamente ao risco de exposição.

A quantificação dos contaminantes presentes no ar do local de trabalho pode ser efectuada através de métodos directos que, de imediato, dão resposta sobre a concentração do contaminante no ar em estudo, ou métodos que requerem análise laboratorial posterior. Entre os métodos directos destacam-se os tubos colorimétricos.

4.1 Métodos directos

4.1.1 Tubos colorimétricos

Os tubos colorimétricos são constituídos por um tubo com um enchimento que reage com o contaminante em causa, dando uma resposta qualitativa e quantitativa. Na quantificação através destes tubos são utilizadas bombas manuais, de fole ou de pistão, mas, no caso de tubos de longa duração são utilizadas bombas alimentadas a baterias eléctricas.

As vantagens deste método consistem na existência de tubos colorimétricos para uma gama muito alargada de gases. Contudo, a determinação dos níveis de contaminante no ar dos locais de trabalho através destes tubos deve ser considerada apenas como semiquantitativa, deve-se ainda ter em consideração as interferências no caso de estarem presentes mais do que um contaminante.

4.2 Métodos com análise laboratorial posterior

Quando são utilizados métodos que requerem análise posterior, é necessário proceder à colheita de amostras de ar representativas das situações a estudar. Na figura seguinte está esquematizado o sistema de colheita sempre que seja necessário forçar o ar a atravessar o meio do colector.

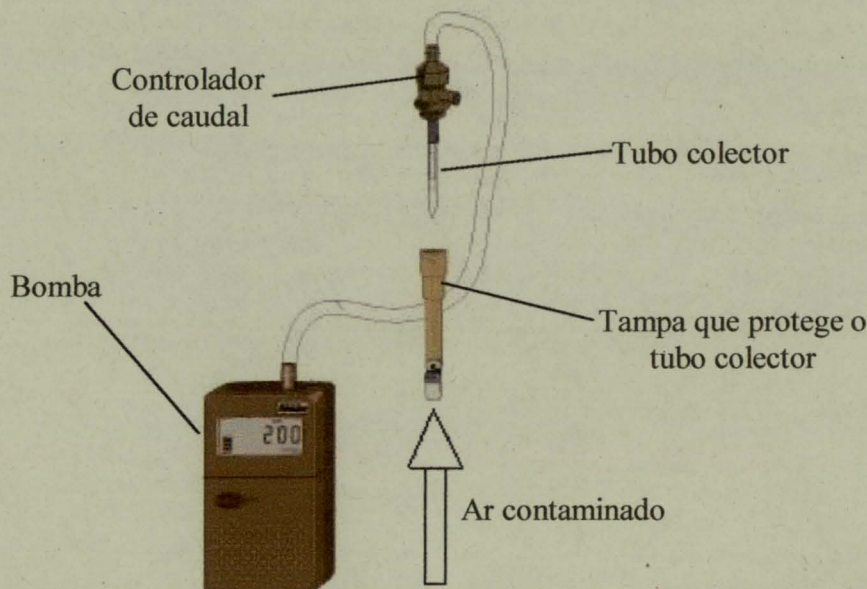


Figura 2 – Esquema do sistema de colheita das amostras [11]

O sistema de colheita das amostras consiste fundamentalmente em forçar o ar contaminado a atravessar o meio do colector, através da utilização de uma bomba. O colector vai reter totalmente o contaminante em estudo, saindo no final o ar não contaminado.

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

Durante a colheita da amostra o colector do contaminante deve estar situado ao nível das vias respiratórias do trabalhador como é ilustrado na Figura 3.



Figura 3 – Ilustração de uma colheita [11]

Por vezes, é também conveniente realizar colheitas referentes ao ambiente em geral, neste caso, a colheita deve ser realizada a cerca de 1,5 m do pavimento.

Os colectores utilizados variam consoante as técnicas de retenção mais adequadas ao contaminante a dosear. Os colectores existentes são, nomeadamente, os suportes sólidos, suportes líquidos e filtros, sendo as respectivas técnicas de retenção a adsorção, absorção e filtração.

4.2.1 Suportes sólidos

Os suportes sólidos podem subdividir-se em sistemas activos e sistemas passivos.

Nos sistemas activos (Figura 4) utilizam-se tubos de vidro contendo sólidos microporosos que adsorvem os contaminantes gasosos presentes no ar de um local de trabalho.

O enchimento é disposto em duas camadas dentro do tubo, em que a primeira camada (1º andar) a ser atravessada contém uma quantidade de enchimento dupla da camada seguinte. A segunda camada (2º andar) serve para garantir que não houve saturação do meio colector e conseqüente perda do poder de reter o contaminante.

Quando a concentração do contaminante presente no ar é muito elevada devem-se utilizar, aquando da colheita, dois tubos de enchimento em série por forma a garantir que o 1º andar do segundo tubo não fique saturado.

Existem vários enchimentos adsorventes, quer de origem natural (Carvão activo, Sílica gel, Alumina), quer sintéticos (Chromosorb, Tenax, Amberlit, etc.), pelo que estes colectores são indicados para todos os vapores orgânicos e alguns gases.

Com este tipo de colector é necessário a utilização de uma bomba de baixo fluxo que force a passagem do ar contaminado através do tubo de enchimento, como é ilustrado na Figura 2.

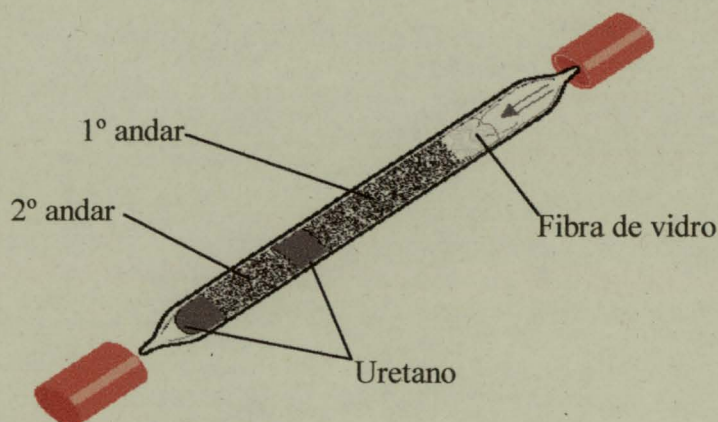


Figura 4 – Tubos de enchimento activo [11]

No final da colheita todos os tubos colectores devem ser devidamente identificados com a empresa, o local, a hora e as condições atmosféricas (pressão e temperatura) em que foi realizada a colheita. Devem também ser registados o caudal de ar e o tempo total de colheita.

Por sua vez, os sistemas passivos (Figura 5) utilizam um adsorvente recoberto com uma solução que reage com o contaminante a dosear. A vantagem destes sistemas consiste no facto da recolha do contaminante no colector ser efectuada através da difusão do ar, não necessitando da passagem de ar forçado através do colector.

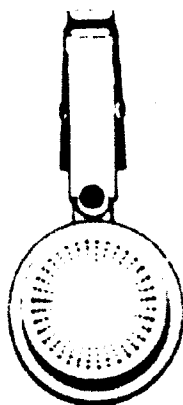


Figura 5 – Monitores passivos [10]

Estes sistemas podem ser utilizados para avaliar a exposição a algumas substâncias orgânicas, como óxido nítrico, óxido de etileno e formaldeído.

4.2.2 Suportes líquidos

Neste sistema de colheita, o ar é obrigado a borbulhar numa solução e por reacção com esta o contaminante em análise fica retido.

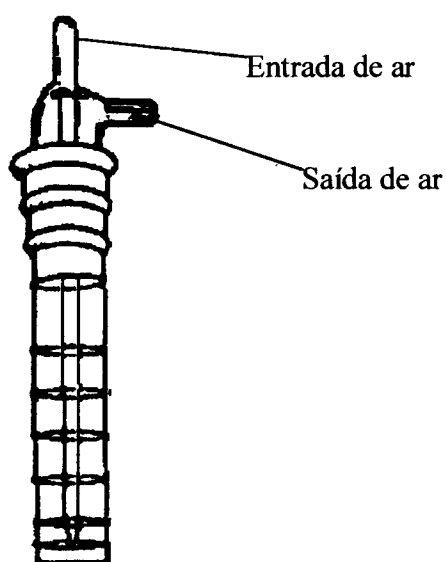


Figura 6 – Frasco lavador [10]

Estes frascos, com uma capacidade de 10 a 20 mL para a solução de colheita, caracterizam-se por terem uma tubuladura central por onde entra o ar a analisar. Este é obrigado a borbulhar na solução e sai pela tubuladura lateral já sem o contaminante em causa. O processo de retenção é por absorção, estando indicado para diversos gases, por exemplo o amoníaco, ozono, cloro, ácido sulfídrico, etc.

4.2.3 Filtros

O processo de retenção por filtração é exclusivamente indicado para partículas. Os filtros são de material e porosidade adequados às partículas que se pretendem estudar, sendo colocados em porta-filtros como se demonstra na Figura 7.

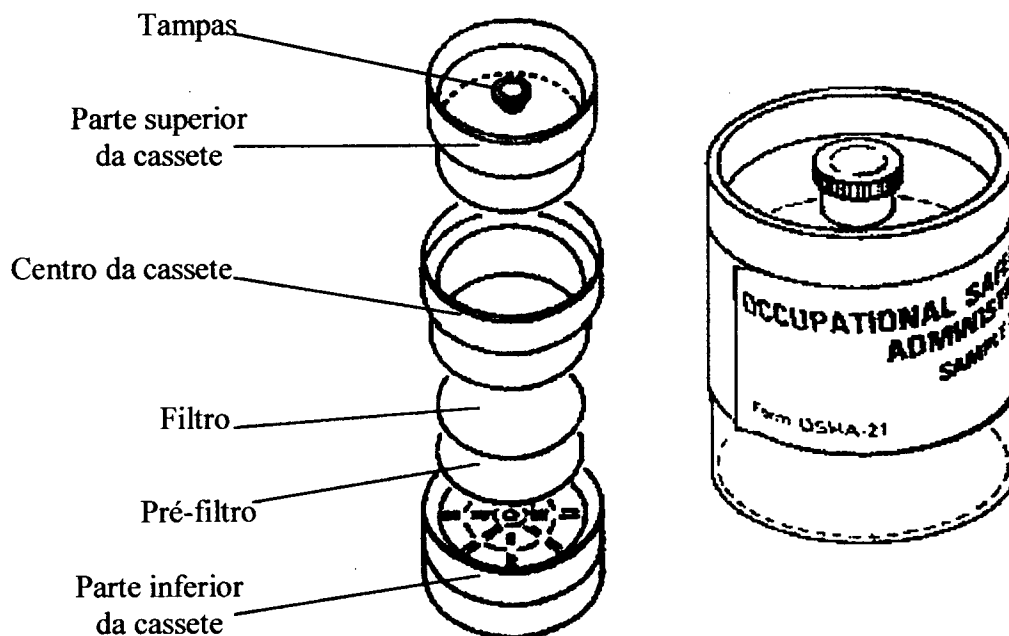


Figura 7 – Cassetes que transportam os filtros (Porta-filtros) [11]

Os materiais que constituem os filtros são fundamentalmente a fibra de vidro e de celulose e as membranas de ésteres de celulose.

Existem ainda sistemas de retenção de partículas de maiores dimensões, por exemplo ciclones, permitindo que ao filtro apenas chegue a fracção respirável.

4.2.4 Análise laboratorial

A componente laboratorial contribui para a identificação e quantificação do contaminante. Os elementos fornecidos por esta componente devem responder a requisitos de:

- qualidade de resultados, tendo em conta a 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 (Tabela 2).

Tabela 2 – Técnicas analíticas de utilização geral em laboratórios de Higiene do trabalho [10]

Técnicas analíticas	Contaminante
Gravimetria	Partículas, fumos
Microscopia	Fibras
Espectrofotometria de absorção atômica	Metais
Espectrofotometria do visível	Gases, vapores, aerossóis
Cromatografia gasosa	Compostos orgânicos
HPLC	Diversos (isocianatos, etc.)
Espectrofotometria	Compostos orgânicos, outros
Difracção por raio X	Sílica

Na componente analítica, para garantir padrões de qualidade, os métodos de análise devem ser validados, tendo como referência os métodos da NIOSH - *Manual of analytical Methods*, e o laboratório deve constituir o seu programa de garantia de qualidade interno e estar integrado em programas inter-laboratoriais de controlo de qualidade.

5. DESCRIÇÃO DO MÉTODO

Este método foi baseado no Método N.º 2004 do Manual de métodos analíticos da NIOSH [12], cujo fundamento consiste na passagem de um volume conhecido de ar, contaminado com dimetilformamida, através de um tubo de enchimento com sílica gel, desadsorção da dimetilformamida com metanol e posterior análise laboratorial para a sua quantificação.

Valor limite de exposição a DMF (VLE-MP): 10 ppm (29,9 mg/m³)
(1 ppm = 2,99 mg/m³)

5.1. Reagentes

- Metanol;
- Dimetilformamida (DMF);
- Hidrogénio com 99,99% de pureza;
- Azoto com 99,99% de pureza;
- Ar comprimido com 99% de pureza.

5.2. Equipamento

- Tubos de vidro com enchimento de sílica gel
 - Comprimento: 7 cm
 - Espessura: 4 mm
- Bomba de baixo fluxo (0,01 a 1L/min)
- Cromatógrafo Gasoso (GC) com detector de ionização de chama (FID)
- Vials de 2 mL com tampas de teflon
- Seringas para cromatografia de 10 e 25 µL
- Micropipeta de 1000 µL
- Banho ultra-sónico
- Dispensette

5.3. Condições analíticas

Técnica: Cromatografia gasosa

Analito: Dimetilformamida (DMF)

GC: *Fisons Instruments 8000 Series*

Detector: Detector de Ionização de Chama (FID)

Coluna: DB-WAX

Comprimento: 30m

Diâmetro interno: 530 μm

Espessura do filme: 1 μm

Caudal de azoto (gás de arrasto): 7 mL/min

Caudal de hidrogénio: 27 mL/min

Caudal de ar: 333 mL/min

Volume de injeção: 1 μL de amostra

Técnica de injeção: *Flush Technique*

Sensibilidade do GC: Range \rightarrow 10

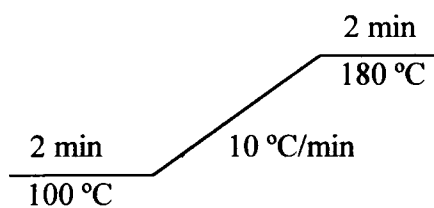
Atenuação $\rightarrow 2^{10}$

Tempo de retenção da DMF: 6,6 min

Temperatura do detector: 250°C

Temperatura do injector: 240°C

Programa de temperaturas da coluna:



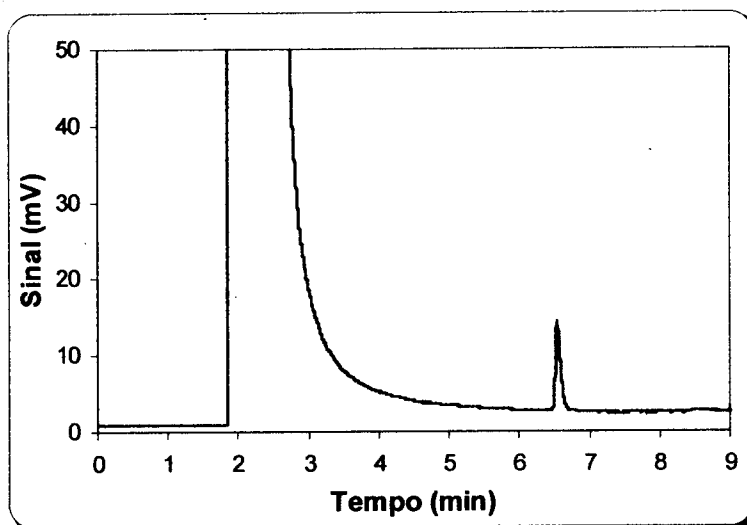


Figura 8 – Cromatograma para uma injeção de 1 μL de padrão

A técnica de injeção *Flush Technique* é uma técnica utilizada quando se pretende aumentar a reproductibilidade das injeções e consiste em introduzir na seringa 1 μL de eluente (metanol), deixar entrar um pouco de ar e só depois introduzir 1 μL de amostra ou padrão e puxar novamente o ar, como se demonstra na Figura 9.

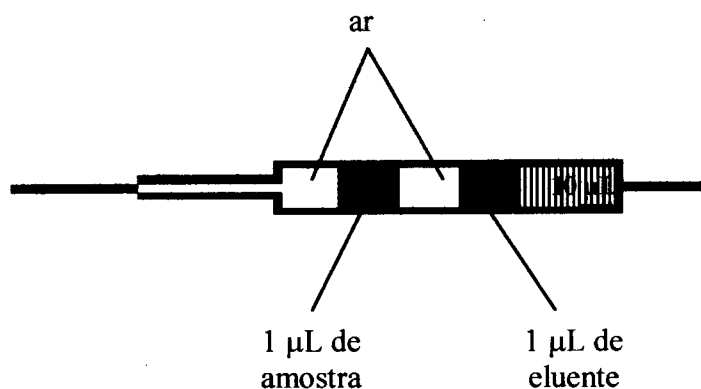


Figura 9 – Ilustração da técnica de injeção *Flush Technique*

5.4. Calibração

A curva de calibração deve conter pelo menos cinco pontos, isto é, cinco níveis de concentrações. As concentrações em DMF definidas para a calibração deste método são baseadas numa colheita de ar de 12 L, para as condições atmosféricas de 25 °C e 760 mmHg e considerando uma eficiência de desadsorção de 100 %. A gama de concentrações utilizada foi de 1,59 ppm (57 µg de DMF/mL de metanol) que corresponde a 0,16 × o valor limite de exposição a 10,59 ppm (380 µg de DMF/mL de metanol) correspondendo a 1,06 × o valor limite de exposição, sendo a resposta do GC linear para esta a gama de concentrações.

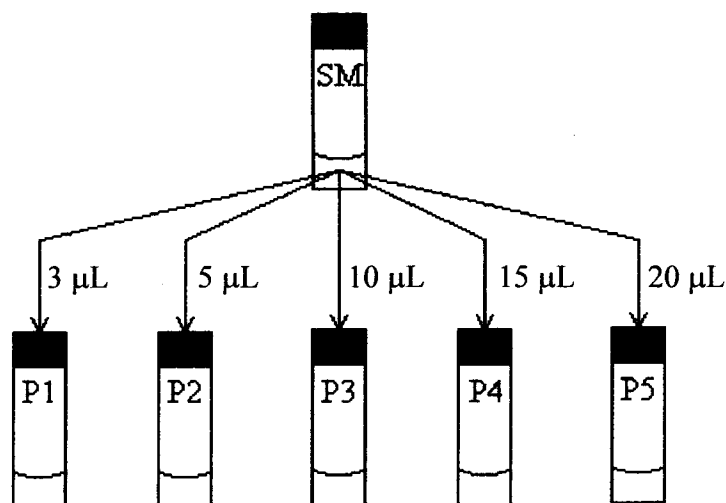


Figura 10 – Esquema exemplificativo da preparação dos padrões

Solução Mãe (SM): 980 µL de metanol + 20 µL de DMF

Padrão 1 (P1): 1mL de metanol + 3 µL de SM

- X1 = 0,06 µL de DMF/mL de metanol
- X1 = 57 µg de DMF/mL de metanol
- C1 no ar = 1,59 ppm

Padrão 2 (P2): 1mL de metanol + 5 µL de SM

- X2 = 0,1 µL de DMF/mL de metanol
- X2 = 95 µg de DMF/mL de metanol
- C2 no ar = 2,65 ppm

Padrão 3 (P3): 1mL de metanol + 10 µL de SM

- X3 = 0,2 µL de DMF/mL de metanol
- X3 = 190 µg de DMF/mL de metanol
- C3 no ar = 5,30 ppm

Padrão 4 (P4): 1mL de metanol + 15 µL de SM

- X4 = 0,3 µL de DMF/mL de metanol
- X4 = 285 µg de DMF/mL de metanol
- C4 no ar = 7,94 ppm

Padrão 5 (P5): 1mL de metanol + 20 µL de SM

- X5 = 0,4 µL de DMF/mL de metanol
- X5 = 380 µg de DMF/mL de metanol
- C5 no ar = 10,59 ppm

A concentração no ar (Ci) expressa em ppm é obtida através da seguinte expressão:

$$\text{ppm} = \frac{(A)(B)(C)}{(D)(E)(F)} \quad (2)$$

onde:

A – Concentração em µg de DMF/mL de metanol

B – Volume de desadsorção (1 mL)

C – Volume molar em L/mol para a Temperatura e Pressão Normais (24,45)

D – Volume de ar (L)

E – Eficiência de desadsorção (em decimal)

F – Peso molecular da DMF (73,10)

A curva obtida através da representação gráfica da resposta do GC (Y_i) em função da concentração de analito (X_i) é geralmente linear, sendo o declive (b) e a ordenada na origem (a) definidas pelas seguintes equações:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n [(X_i - X_m) \times (Y_i - Y_m)]}{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2} \quad (3)$$

$$a = Y_m - b \times X_m \quad (4)$$

onde:

b – declive da curva de calibração;

a – ordenada na origem da curva de calibração;

n – número de pontos considerados para a curva de calibração;

X_i – concentração do padrão i ;

X_m – concentração média dos padrões;

Y_i – sinal obtido para a concentração X_i ;

Y_m – média ponderada dos sinais obtidos para a gama de concentrações estudada.

Os erros associados ao declive e à ordenada na origem são estimados para um intervalo de confiança de 95 % e $n-2$ graus de liberdade, sendo traduzidos respectivamente por:

$$b \pm t \text{ student} \times S_b \quad (5)$$

$$a \pm t \text{ student} \times S_a \quad (6)$$

onde:

$$S_b = \frac{S_{Y/X}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}} \quad (7)$$

$$S_a = S_{Y/X} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X_i^2}{n \times \sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}} \quad (8)$$

A variância residual ($S_{Y/X}$) pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (a + b \times X_i)]^2}{n - 2}} \quad (9)$$

Os desvios padrão residuais são finalmente obtidos dividindo os erros padrão pelo declive e pela ordenada na origem, respectivamente:

$$\text{Desvio padrão residual do declive} = \frac{t \text{ student} \times S_b}{b} \quad (10)$$

$$\text{Desvio padrão residual da ordenada na origem} = \frac{t \text{ student} \times S_a}{a} \quad (11)$$

O coeficiente de correlação (R) é traduzido pela seguinte equação:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n [(X_i - X_m)(Y_i - Y_m)]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_m)^2}} \quad (12)$$

O limite de detecção e o limite de quantificação do método analítico são baseados na optimização do GC para a mínima quantidade que é possível detectar sem ser confundida com o ruído do sinal. O limite de detecção pode, assim, ser definido como sendo a concentração de analito que origina um sinal (Y_{LD}) significativamente diferente (3 vezes o desvio padrão do branco - S_B) do sinal do branco (Y_B), ou seja:

$$Y_{LD} - Y_B = 3 S_B \quad (13)$$

Quando se efectuam regressões lineares assume-se que todos os valores de Y_i são independentes e têm a mesma variância e, que os valores de X_i estão afectados de um erro significativamente inferior ao erro que afecta os valores de Y_i . Assumindo ainda que o desvio padrão do branco (S_B) e os desvios associados a X_i são similares pode-se assim substituir o valor de S_B pela variância residual do método analítico ($S_{Y/X}$), isto é:

$$Y_{LD} - Y_B = 3 S_{Y/X} \quad (14)$$

Por outro lado, no ponto Y_{LD} a regressão linear é expressa por:

$$Y_{LD} = Y_B + b X_{LD} \quad (15)$$

Substituindo Y_{LD} obtido na equação anterior na equação (14) obtém-se finalmente a concentração mínima que é possível detectar, ou seja, o limite de detecção do método analítico (X_{LD}):

$$X_{LD} = \frac{3 S_{Y/X}}{b} \quad (16)$$

Da mesma forma o limite de quantificação do método analítico (X_{LQ}) pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$X_{LQ} = \frac{10 S_{Y/X}}{b} \quad (17)$$

Entre as diversas curvas de calibração efectuadas foram consideradas apenas 10. Apresentam-se nas tabelas seguintes a gama dos parâmetros obtidos aquando da realização das curvas de calibração.

Tabela 3 – Gama de concentrações estudadas e respectiva resposta do GC expressa em $0.1 \cdot \mu\text{V} \cdot \text{Seg}$ (área do pico obtido)

Concentração (μg de DMF/mL de metanol)	Área ($0.1 \cdot \mu\text{V} \cdot \text{seg}$)	Área média ($0.1 \cdot \mu\text{V} \cdot \text{seg}$)
57	134 428 a 170 922	152 675
95	245 664 a 307 766	276 715
190	514 868 a 614 450	564 659
285	781 966 a 925 742	853 854
380	1 050 881 a 1 258 888	1 154 885

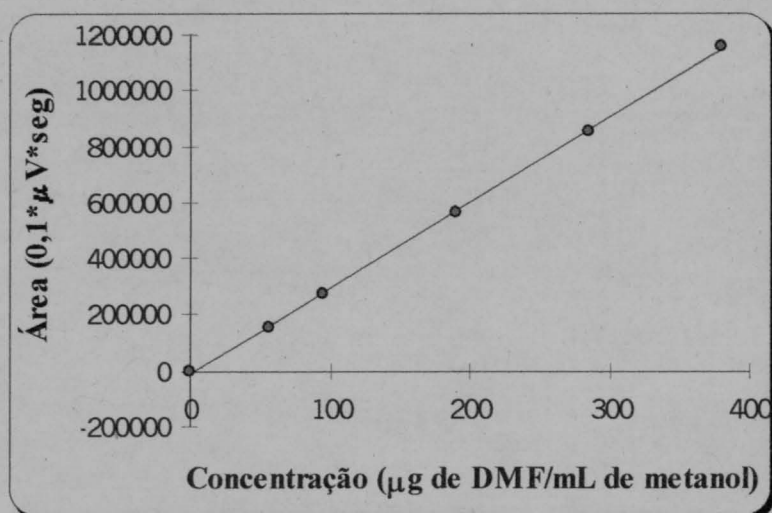


Figura 11 – Curva de calibração média

(considerando as áreas médias de cada nível de concentrações)

Por observação da Tabela 3, constata-se que ao longo dos 6 meses de estágio ocorreram variações significativas a nível do sinal do GC, tendo em conta a variação da área obtida para cada nível de concentrações, aquando da realização das curvas de calibração. Estas variações de sinal podem ser devidas a erros experimentais, alteração das condições atmosféricas, pequenas variações de caudal, mudança das garrafas dos gases, envelhecimento da coluna, variação das condições de trabalho uma vez que havia dias em que funcionavam 4 cromatógrafos em série e outros em que funcionava um só.

Isto indica que quando se procede à análise de uma amostra deve-se efectuar, no mesmo dia, uma curva de calibração por forma a minimizar os erros referidos.

Tabela 4 – Gama dos parâmetros obtidos a partir das 10 curvas de calibração

Declive (b) e respectivo erro padrão	2 808 ± 38 a 3 426 ± 96
Ordenada na origem (a) e respectivo erro padrão	-22 031 ± 14 699 a -3 205 ± 18 327
Coefficiente de correlação (R)	0,9993 a 0,9998
Desvio padrão residual do declive (%)	2 a 4
Limite de detecção do método analítico (µg de DMF/mL de metanol)	8 a 18
Limite de quantificação do método analítico (µg de DMF/mL de metanol)	25 a 54
Variância do método analítico (S_{Y/X})	7 125 a 17 272

Tabela 5 – Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração média

Declive (b) e respectivo erro padrão	3 052 ± 75
Ordenada na origem (a) e respectivo erro padrão	-11 891 ± 16 095
Coefficiente de correlação (R)	0,9998
Desvio padrão residual do declive (%)	2
Limite de detecção do método analítico (µg/mL de metanol)	9
Limite de quantificação do método analítico (µg/mL de metanol)	29
Variância do método analítico (S_{Y/X})	8 779

5.5. Eficiência de desadsorção

Para a determinação da eficiência de desadsorção do metanol, para extrair a DMF dos poros do adsorvente (sílica gel), foram testadas as concentrações de 57 e 190 μg de DMF/mL de metanol, que correspondem às concentrações mais baixa e média da gama de concentrações utilizada para a curva de calibração.

Para o efeito utilizou-se uma bomba de baixo fluxo calibrada para um caudal de 0,15 L/min. Ligou-se a bomba a um tubo de enchimento com sílica gel (Figura 2) e injectou-se 10 μL com as respectivas concentrações. Fez-se simultaneamente passar ar através do colector durante 15 minutos. Para cada concentração utilizaram-se 5 replicados, 1 branco de ar e metanol e 1 branco de sílica gel. A preparação dos brancos de ar e metanol consistiu em injectar 10 μL de metanol fazendo-se simultaneamente passar ar através dos tubos durante 15 minutos, os brancos de sílica gel foram obtidos partindo simplesmente as extremidades dos colectores sem que ocorresse a passagem de ar através deles.

Os tubos de sílica gel foram guardados no congelador e desadsorvidos 24, 120 e 144 horas depois da sua preparação. A desadsorção ocorreu em 1 mL de metanol durante 1 hora num banho ultra-sónico.

A análise foi efectuada injectando 1 μL da solução desadsorvida utilizando a técnica de injeção *Flush Technique*. A resposta do GC expressa em $0.1 \cdot \mu\text{V} \cdot \text{seg}$ para as diferentes concentrações estão descritas nas Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6 – Áreas obtidas para a concentração de 57 µg de DMF/mL de metanol
(análise efectuada 24 horas depois da preparação dos tubos)

Tubos de Sílica	Área do Padrão (0.1*µV*seg)	Área do 1º andar dos Tubos de Sílica (0.1*µV*seg)	Área do 2º andar dos Tubos de Sílica (0.1*µV*seg)
Branco de sílica gel	-	-*	-
Branco de ar e metanol	-	-	-
Tubo A	163 264	116 631	-
Tubo B	146 596	131 561	-
Tubo C	162 833	125 139	-
Tubo D	154 873	131 265	-
Tubo E	150 857	122 758	-
Área média	155 685	125 471	-

* Não detectável

Tabela 7 – Áreas obtidas para a concentração de 190 µg de DMF/mL de metanol
(análise efectuada 120 horas depois da preparação dos tubos)

Tubos de Sílica	Área do Padrão (0.1*µV*seg)	Área do 1º andar dos Tubos de Sílica (0.1*µV*seg)	Área do 2º andar dos Tubos de Sílica (0.1*µV*seg)
Branco de sílica gel	-	-*	-
Branco de ar e metanol	-	-	-
Tubo A	596 849	438 151	-
Tubo B	596 798	477 198	-
Tubo C	563 212	497 870	-
Tubo D	579 257	510 228	-
Tubo E	602 147	466 101	-
Área média	587 653	477 910	-

* Não detectável

Tabela 8 – Áreas obtidas para a concentração de 190 µg de DMF/mL de metanol
(análise efectuada 144 horas depois da preparação dos tubos)

Tubos de Sílica	Área do Padrão (0.1*µV*seg)	Área do 1º andar dos Tubos de Sílica (0.1*µV*seg)	Área do 2º andar dos Tubos de Sílica (0.1*µV*seg)
Branco de sílica gel	-	_*	-
Branco de ar e metanol	-	-	-
Tubo A	563 426	436 142	-
Tubo B	590 423	436 759	-
Tubo C	577 311	465 077	-
Tubo D	623 541	509 368	-
Tubo E	589 190	519 268	-
Área média	588 779	473 323	-

* Não detectável

A eficiência de desadsorção (DE) é calculada a partir da seguinte expressão:

$$DE (\%) = \frac{(\text{Área média dos Tubos de Sílica} - \text{Área média dos Brancos})}{\text{Área média dos Padrões}} \times 100 \quad (18)$$

Tabela 9 – Eficiência de desadsorção do metanol para as concentrações estudadas

Concentração (µg de DMF/mL de metanol)	Tempo de espera no congelador (h)	DE (%)
57	24	80,6
190	120	81,3
190	144	80,4

Por observação da tabela anterior conclui-se que a eficiência de desadsorção, para a gama de concentrações estudada, é sempre superior a 80 %.

No entanto, a eficiência de desadsorção diminui quando os tubos de sílica ficam armazenados no congelador por períodos de 6 dias. Existem, efectivamente, dados bibliográficos que referem que certos compostos não têm estabilidade suficiente para se manterem adsorvidos em sílica gel, quando armazenados no congelador. Para se confirmar que a dimetilformamida apresenta esse comportamento em relação à sílica gel dever-se-ia efectuar mais ensaios e por períodos de armazenagem mais longos, só assim se poderiam tirar algumas conclusões.

Contudo, este problema não se põe se a análise das amostras for efectuada o mais rapidamente possível após a sua colheita..

6. APLICAÇÃO PRÁTICA

A aplicação prática deste estágio consiste na avaliação da exposição humana a dimetilformamida num posto de trabalho. No seguimento desta avaliação, foram contactadas três empresas, duas ligadas à produção de componentes electrónicos (Empresas A e C) e uma do ramo automóvel que produz espumas e pele sintética para estofos (Empresa B).

Na Tabela 11 constam os valores encontrados na quantificação da dimetilformamida em algumas áreas de laboração das empresas referidas, cada tubo de sílica corresponde a um posto de trabalho.

A colheita das amostras de ar foi realizada ao nível das vias respiratórias dos trabalhadores, tal como se ilustra na Figura 3. No final da colheita as amostras foram guardadas no congelador.

Tabela 10 – Parâmetros medidos aquando da colheita das amostras

Empresa	Colector: Tubos de Sílica	Caudal (L/min)	Tempo de colheita (min)	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Caudal corrigido* (L/min)	Volume (L)
A	Tubo 1	0,150	70	24,3	760	0,150	10,52
	Tubo 2	0,150	74	26,1	760	0,149	11,06
	Tubo 3	0,150	75	26,5	760	0,149	11,20
B	Tubo 1	0,150	60	26,5	760	0,149	8,96
	Tubo 2	0,150	62	25,8	760	0,150	9,28
	Tubo 3	0,150	65	27,3	760	0,149	9,68
C	Tubo 1	0,150	300	26,3	760	0,149	44,81
	Tubo 2	0,150	330	25,2	760	0,150	49,48
	Tubo 3	0,150	305	26,5	760	0,149	45,53
	Tubo 4	0,150	360	25,9	760	0,150	53,85
	Tubo 5	0,150	310	27,1	760	0,149	46,18

*Caudal corrigido para a Pressão e Temperaturas Normais

Nas Empresas A e B não foram detectados picos de DMF. Pelo que se chegou à conclusão que o volume a colher deveria ser superior por forma a obter uma resposta significativa do GC. Assim, para a Empresa C o volume de ar colhido foi cerca de 5 vezes superior ao volume colhido nas Empresas A e B.

Para a análise dos tubos de sílica foi efectuada, no próprio dia, outra curva de calibração. A equação da recta obtida foi a seguinte:

$$Y = 2\,808 \pm 38 \times X - 17\,203 \pm 8\,489 \quad (19)$$

onde:

Y – Resposta do GC em $0.1 \times \mu\text{V} \times \text{Seg}$

X – Concentração em μg de DMF/mL de metanol

Tabela 11 – Concentrações das amostras de ar da Empresa C

(análise efectuada 24 horas depois da colheita das amostras)

Empresa	Tubos de Sílica	Área do 1º andar dos Tubos de Sílica ($0.1 \times \mu\text{V} \times \text{seg}$)	Área do 2º andar dos Tubos de Sílica ($0.1 \times \mu\text{V} \times \text{seg}$)	Concentração (μg de DMF/mL de metanol)	Concentração (ppm)
C	Tubo 1	143719	-*	57	0,53
	Tubo 2	198107	-	77	0,65
	Tubo 3	232220	-	89	0,81
	Tubo 4	305863	-	115	0,89
	Tubo 5	421934	-	156	1,42

*Não detectável

Os níveis de dimetilformamida encontrados são inferiores aos valores limite de exposição média ponderada (VLE-MP), não configurando situações de causarem alterações do estado de saúde dos trabalhadores.

7. CONCLUSÃO

O método estudado revelou-se válido com as condições analíticas laboratoriais disponíveis e para a gama de concentrações de interesse para a quantificação de dimetilformamida nos locais de trabalho. Desta forma, o Laboratório de Saúde Ocupacional pode efectuar a avaliação da exposição profissional à dimetilformamida. No entanto, é necessário ter em consideração que para baixos níveis deste contaminante o método, agora validado, obriga que se realizem colheitas de ar de cerca de 50 L.

Embora os níveis de dimetilformamida detectados nas áreas de laboração das empresas contactadas, sejam significativamente inferiores ao valor limite de exposição (VLE-MP), convém salientar que, quando a exposição ocorre sistematicamente e por longos períodos de tempo, podem-se manifestar sintomas, já referidos em capítulos anteriores, como fadiga, náuseas e tonturas, vómitos, etc. Alguns países consideram o síndrome dos solventes como doença profissional, uma vez que está provado que os trabalhadores que manuseiam solventes, mesmo para baixos níveis de concentração no ar, são susceptíveis de terem problemas de saúde ao nível do sistema nervoso central.

Convém portanto, garantir que os trabalhadores estejam alertados e informados sobre o modo mais eficaz de manuseamento destes produtos. Além disso, os responsáveis pela empresa devem proporcionar aos trabalhadores as melhores condições de trabalho no que diz respeito ao arejamento dos locais onde ocorre o manuseamento de solventes. Devem ainda implementar programas de monitorização ambiental para assegurar que as medidas de prevenção são eficazes.

8. BIBLIOGRAFIA

- 📖 [1] – *Encyclopédie de médecine d'hygiène et de sécurité du travail*, Vol 1, Genebra.
- 📖 [2] – *International programme on chemical safety, Environmental health criteria*, 114, *Dimethylformamide*, World Health Organization, Genebra, 1991.
- 📖 [3] – www.osha-slc.gov/dts/hib/hib_data/hib19880217.html
- 📖 [4] – www.samsungfinechemicals.com/en/products/Chem_dimethylformamide.asp
- 📖 [5] – R. Farhi, C. Morel, J. Chéron, *Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité*.
- 📖 [6] – www.purificationtech.com/techdmmsds3.htm
- 📖 [7] – www.jtbaker.com/msds/d6408.htm
- 📖 [8] – <http://193.51.164.11/htdocs/monographs/Vol71/017-dimethform.htm>
- 📖 [9] – J. A. Timbrell, *Principles of Biochemical Toxicology*, 2th Edition, 1991
- 📖 [10] – Grupo de Autores, *Higiene, Segurança, Saúde e Prevenção de acidentes de trabalho*, Junho de 2000, Verlag Dashöfer Edições profissionais
- 📖 [11] – www.skvinc.com/abosor.html
- 📖 [12] – NMAM - NIOSH Manual of Analytical Methods



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000088304