

Método de Determinação da Sílica Cristalina na Poeira dos Processos de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos

Maria Margarida Teixeira Moreira Lima^{a*}, Gladis Camarin^b

*^aFundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho - FUNDACENTRO
Rua Capote Valente, 710, Bairro de Pinheiros, CEP 05409-002 São Paulo - SP
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Cx. Postal 6021, CEP 13083-852 Campinas - SP*

*^bFaculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo,
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP/FEC*

**e-mail: maria.lima@fundacentro.gov.br*

Resumo: As poeiras originadas nos processos da indústria cerâmica têm uma importância particular pelo risco de causarem nos trabalhadores o aparecimento da doença pulmonar denominada silicose. Este risco está associado, principalmente, ao tamanho das partículas do material particulado disperso no ar, à concentração de sílica na forma livre e cristalizada na poeira e ao tempo de exposição dos trabalhadores. Para se conhecer as características da poeira dos processos de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento, onde as principais fontes de geração são a argila e os componentes dos esmaltes, é necessário coletar o material particulado disperso no ar dos locais de trabalho e a sua análise posterior em laboratório. Este artigo tem por objetivo apresentar a metodologia de avaliação ambiental recomendada para a poeira de sílica cristalina presente nos processos de cerâmica, descrevendo-se as técnicas para a sua coleta e análise.

Palavras-chave: sílica cristalina, revestimento cerâmico, poeira, metodologia de avaliação ambiental, metodologia

1. Introdução

A indústria de materiais cerâmicos para revestimento é um segmento produtivo em expansão no Brasil, apresentando, principalmente nos últimos 12 anos, um crescimento importante da sua capacidade de produção e de exportação. Com isso, vem merecendo uma atenção especial de vários setores, inclusive sob o aspecto de saúde ocupacional. A ampliação da capacidade produtiva, com o envolvimento de um número maior de trabalhadores, e a introdução de inovações tecnológicas, que podem modificar a dimensão dos riscos de acidentes e doenças ocupacionais no setor de revestimentos cerâmicos, fazem com que se ampliem também as ações de prevenção e controle desses riscos. Nesse sentido, o conhecimento sobre o risco de aparecimento de doenças pulmonares como a silicose e o câncer de pulmão é uma preocupação atual.

A silicose é uma doença pulmonar relacionada com a exposição a poeiras minerais contendo quartzo e outras formas cristalinas da sílica. Ocorre, geralmente, como uma fibrose pulmonar nodular difusa. Esta doença de pulmão, algumas vezes assintomática³¹, depende da inalação e da deposição de partículas de sílica livre cristalina com diâmetro menor do que 10 μm ^{23,46}.

De acordo com diversos autores “provavelmente o fator mais importante no desenvolvimento da silicose é a “dose” de poeira contendo sílica respirável a que os trabalhadores são submetidos no local de trabalho. Isto é, o produto da concentração da poeira contendo sílica respirável no ar do local de trabalho e da porcentagem de sílica respirável na poeira total. Outros fatores importantes são o tamanho das partículas, a natureza cristalina ou não cristalina da sílica, a duração da exposição à poeira e o período de tempo entre a primeira exposição e o diagnóstico da doença (de diversos meses a mais de 30 anos)”³².

Dependendo da origem da amostra de sílica, ou de seu contato com outros minerais e produtos químicos, os riscos apresentados pelo quartzo podem variar significativamente¹³. Tem se demonstrado que

os riscos associados à exposição à sílica dependem de características inerentes da sílica cristalina ou de fatores externos que afetam sua atividade biológica. As características inerentes da sílica são determinadas pela sua origem e pelo estado da superfície externa da partícula (defeitos, reatividade química, entre outros). Fatores externos, como contaminantes associados a outros minerais, são ainda analisados sobre a possível interferência no mecanismo patogênico da silicose e do câncer pulmonar. A recente fratura do cristal de sílica^{8,45}, assim como os traços de impurezas de metais, tais como o ferro e o alumínio, podem modificar a reatividade da superfície do quartzo^{12,13,15,16,17,24}.

No Brasil, a silicose ocorre entre trabalhadores de diversos segmentos industriais, incluindo os processos de cerâmica como um todo. Por essa razão, as indústrias de cerâmica necessitam investir em tecnologia de controle ambiental da poeira para garantir a integridade da saúde da população trabalhadora exposta e, conseqüentemente, das empresas.

Particularmente no setor de revestimentos cerâmicos há poucos estudos sobre o material particulado disperso no ar dos locais de trabalho. São restritas as informações sobre a composição química da poeira, o tamanho das partículas e a sua concentração no ar nas diferentes etapas dos processos de fabricação.

Por meio da avaliação ambiental, com métodos específicos de coleta e análise, podem ser obtidas informações sobre a presença ou não de partículas respiráveis de sílica cristalina na poeira. Os resultados são comparados com limites de exposição ocupacional que indicam as concentrações máximas permitidas para a exposição dos trabalhadores à poeira de sílica nos locais de trabalho. Dessa forma, pode-se definir o risco de silicose e determinar as medidas necessárias para o seu controle.

Este artigo foi elaborado com o objetivo de descrever e difundir a metodologia de avaliação ambiental preconizada pela higiene ocupacional para determinar a presença da sílica cristalina respirável na

poeira originada pelo processamento das matérias primas da indústria de materiais cerâmicos para revestimento.

2. Matérias-primas e Características da Poeira da Indústria de Revestimento Cerâmico

Em cada processo industrial de fabricação dos materiais cerâmicos para revestimento existem matérias-primas, operações e procedimentos que podem gerar a dispersão de poeira nos ambientes de trabalho com diferentes características físicas e composição química. Condições de armazenamento, manuseio e processamento das matérias-primas, bem como dos resíduos dos processos, podem gerar também a dispersão da poeira para o meio ambiente externo.

As principais matérias-primas que dão origem à massa das placas de revestimento cerâmico são argilas plásticas (cerâmica branca), argilas fundentes (cerâmica vermelha) e caulim. As argilas plásticas são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (illita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspatos, micas e matéria orgânica. As argilas fundentes são formadas por uma mistura de argilominerais que incluem illita, caulinita e esmectita, com proporções variadas de quartzo e outros minerais não plásticos, com presença de óxidos fundentes, como o óxido de ferro. O caulim é composto essencialmente pelo argilomineral caulinita e pode ser utilizado para adição ou substituição das argilas plásticas²⁹. Para conferir determinadas características às placas cerâmicas, durante o processamento térmico, são empregadas também outras matérias-primas, como feldspatos (composição do esmalte e do engobe), carbonatos (calcário, calcita e dolomita), talco e filito²⁹.

É importante destacar que os argilominerais são formados por silicatos hidratados de alumínio constituídos por camadas de tetraedros de óxido de silício (SiO_2) e octaedros de alumínio. Os argilominerais podem apresentar graus diferentes de pureza e cristalinidade, com contaminantes como quartzo e óxidos de ferro (corantes) e, assim, podem diferir tanto pela composição mineralógica quantitativa e qualitativa, como pelas demais propriedades químicas, físicas, mecânicas e tecnológicas⁴².

A sílica, ou o dióxido do silício (SiO_2), ocorre na natureza na forma cristalina ou não cristalina (amorfa), sendo o principal componente da crosta terrestre. A sílica cristalina pode ser encontrada em mais de uma forma (polimorfismo), dependendo da orientação e da posição do tetraedro (isto é, a unidade básica tridimensional de todos as formas da sílica cristalina). As formas cristalinas naturais da sílica são as definidas como: α -quartzo, β -quartzo, α -tridimita, β_1 -tridimita, β_2 -tridimita, α -cristobalita, β -cristobalita, coesita, stishovita e moganita²⁴.

Esses polimorfos são estáveis em diferentes condições de temperatura e pressão, sendo o α -quartzo (*low quartz*) a forma estável mais comum da sílica na crosta terrestre, sob baixas condições de temperatura e pressão, sendo empregado como sinônimo de sílica livre cristalizada. Em temperaturas acima de 573 °C a estrutura transforma-se em β -quartzo (*high quartz*). A tridimita e a cristobalita são estáveis a temperaturas mais altas (870 a 1470 °C e 1470 a 1713 °C, respectivamente). Apresentam estrutura cristalina mais aberta que o quartzo e associam-se, principalmente, às rochas vulcânicas ricas em sílica. A coesita e a stishovita são os polimorfos mais densos de SiO_2 ocorrendo em ambientes de alta pressão, como no manto da terra ou associados a impactos de meteoritos²⁴. A moganita é um polimorfo com estrutura criptocristalina, com um grande número de cristais de quartzo, encontrada na cidade de Mógan, na ilha Gran Canária, de origem vulcânica, no arquipélago espanhol das Canárias¹⁴.

Atualmente, os critérios de avaliação ambiental estão voltados para as poeiras contendo os polimorfos mais comuns da sílica cristalina nos ambientes de trabalho que são o α -quartzo e a cristobalita e para os quais estão definidos os padrões de referência quanto aos riscos à saúde. A cristobalita, além de presente na natureza, pode se

formar quando a sílica amorfa ou o quartzo são aquecidos, como na calcinação de terra de diatomácea ou na fabricação de tijolos refratários²⁶. Pode estar presente também na fabricação de esmaltes e materiais cerâmicos²⁸.

As partículas de quartzo presentes na poeira são descritas pelo seu diâmetro aerodinâmico. O diâmetro aerodinâmico é definido como o diâmetro de uma partícula esférica de densidade igual a uma unidade, que tem o mesmo comportamento aerodinâmico que a partícula real considerando seu tamanho, forma e densidade¹. Essa informação é crucial para determinar se uma partícula é capaz de penetrar em um filtro, ser removida por um separador de partículas ou se depositar no pulmão⁴⁰.

A sílica cristalina respirável é a fração da sílica cristalina dispersa no ar que é capaz de ingressar na região de troca gasosa dos pulmões se inalada; por convenção, a fração de tamanho seletivo de partículas respiráveis do total de poeira inclui partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que, aproximadamente, 10 μm e tem uma eficiência de deposição de 50% para partículas com um diâmetro aerodinâmico em torno de 4 μm ³².

Para reconhecer o risco que a poeira apresenta nos processos de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento, é importante considerar as diferenças existentes nos processos de produção que podem ser por via seca ou por via úmida. Estes resultam, respectivamente, na produção de cerâmica vermelha e de cerâmica branca. A aplicação de um ou de outro é definida pelo tipo da argila empregada. As diferenças entre os processos encontram-se, principalmente, nas fases anteriores à prensagem, envolvendo diferentes operações unitárias para se obter a granulometria e os teores de umidade requeridos para o trabalho com a argila nas prensas. A prensagem é a etapa na qual se dará a forma às placas cerâmicas, que sofrerão secagem antes de seguir para as etapas de acabamento (esmaltação, flexografia e serigrafia) e depois para a queima.

No processo por via úmida são utilizadas argilas plásticas misturadas a vários outros minerais (caulim, filito, rochas feldspáticas, talco, carbonatos e quartzo³⁰). Essa mistura é hidratada e moída formando uma massa líquida chamada barbotina. A barbotina é, então, granulada (atomizada), ou seja, é borrifada em um equipamento denominado atomizador (*spray dryer*), onde entra em contato com um ciclone de ar quente sofrendo um processo de secagem e de formação de grânulos esféricos que consistem na massa para prensagem e queima, originando placas com coloração branca ou clara.

No processo por via seca se empregam mais comumente misturas de argilominerais (argilas caulínicas ou illíticas) de queima vermelha ou avermelhada. A mistura é apenas seca e moída, resultando na massa pronta para conformação nas prensas e que origina as placas de cerâmica vermelha.

Apesar da adoção de novas tecnologias pelas empresas que fabricam cerâmica para revestimento, a partir da argila vermelha, principalmente com a introdução de moinhos de altíssima eficiência e melhoria dos processos de cominuição, a granulometria da massa produzida por via seca ainda apresenta características diferentes daquela que se obtém por via úmida, em particular porque tem menor fluidez. No processo por via úmida, a massa cerâmica pode ser composta por várias argilas que, adicionadas à água, formam uma massa mais homogênea do que no processo por via seca. Esses fatores irão interferir na geração e na composição da poeira nas fases que precedem a esmaltação.

Na etapa de esmaltação, que sucede a prensagem e a secagem, e que não apresenta diferenças significativas entre os diferentes processos, surgem fontes secundárias de geração de poeira, principalmente durante a fase de preparação dos esmaltes. A composição e as características da poeira gerada variam a partir da formulação dos esmaltes, que depende da técnica de queima a ser empregada e dos efeitos superficiais e de resistência à abrasão que se deseja obter no

revestimento cerâmico. Nessa etapa, a poeira resultante apresentará composição qualitativa próxima à do esmalte empregado.

Os esmaltes são preparados a partir do vidro de esmalte cerâmico, ou fritas, que é um produto similar ao obtido na primeira fase de fabricação do vidro comum. Neste processo, as matérias primas são misturadas em proporções apropriadas e são submetidas a temperaturas em torno de 1.300 °C por uma a três horas em um forno de fusão. Posteriormente, após ocorrer a fusão uniforme dos materiais, a mistura é submetida a um resfriamento brusco, em ar ou água, para que não ocorra a cristalização, formando-se milhões de partículas vítreas friáveis. Essas partículas constituem a fritas. As fritas cerâmicas são preparadas a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina, sendo as mais usuais o quartzo, o caulim, os feldspatos alcalinos, sódico e potássico, o ácido bórico cristalizado, a colemanita, o espodumênio, o talco, a dolomita, os carbonatos de cálcio, de bário e de sódio, os nitratos de sódio e de potássio, o óxido de zinco, o mínio e o zircão³⁸.

O esmalte cerâmico é constituído, basicamente, pela mistura de 90 a 95% de fritas, de diferentes tipos, com plastificantes, como caulins e argilas plásticas, e aditivos orgânicos, como colas³⁵. Essa mistura é moída em um moinho de bolas, na presença de água. Em seguida, o esmalte é homogeneizado e submetido ao peneiramento antes de sua aplicação por cortina (campana, filiera) ou pulverização.

Juntamente com a preparação dos esmaltes ocorre a preparação do engobe que é uma suspensão produzida com as mesmas matérias-primas dos esmaltes. É constituída, geralmente, por 30 a 40% de fritas, silicato de zircônio, e, eventualmente, feldspato e quartzo e argilas tipo *ball-clay*, que são argilas brancas com partículas de granulometria muito fina (< 2 µm) compostas por caulinita acompanhada de illita, esmectita e clorita⁴¹. O engobe se aplica sobre as placas cerâmicas “verdes” (ou biscoito), antes do esmalte, para, entre outras funções,

inibir reações entre o esmalte e impurezas da massa cerâmica e diminuir a absorção do esmalte a ser aplicado pela peça crua.

A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo por via seca, com a indicação das fontes de geração de poeira em cada etapa. As principais fontes estão assinaladas como fonte 1, 2, 3 e 4. As operações de eliminação das rebarbas (“rebarbação”), lixamento e limpeza das superfícies com escova, indicadas como fonte 5, e que podem existir após a etapa de prensagem, após a secagem e ao longo da linha de esmaltação, são consideradas fontes secundárias. Dependendo das ferramentas e da forma como são empregadas e, ainda, de como são coletados e destinados os resíduos dessas operações, podem se transformar em fontes importantes de geração de poeira respirável. Outras fontes secundárias de dispersão de poeira são a coleta de resíduos (fonte 6) das placas de revestimento cerâmico quebradas (chamote) e o sopro de ar sobre as placas cerâmicas (fonte 7), que se observam no decorrer do processo. O sopro se realiza antes das etapas de aplicação do engobe e do esmalte, com a finalidade de remover partículas desagregadas de argila das superfícies das placas cerâmicas. A aplicação da granilha (fonte 8), que se constitui em um material vítreo com diferentes granulometrias, ocorre acompanhada do sopro de ar na etapa final da esmaltação para dar diferentes características de acabamento na superfície das placas cerâmicas (rugosidade, salpicamento, etc). A preparação dos esmaltes e engobes, por meio da dosagem dos seus componentes na alimentação dos moinhos (fonte 9), é a fonte principal de geração de poeira na etapa do processo de esmaltação.

3. Métodos de Avaliação Ambiental da Sílica Cristalina

As exposições mais importantes à sílica cristalina são aquelas que ocorrem em ambientes com misturas de poeiras com variável

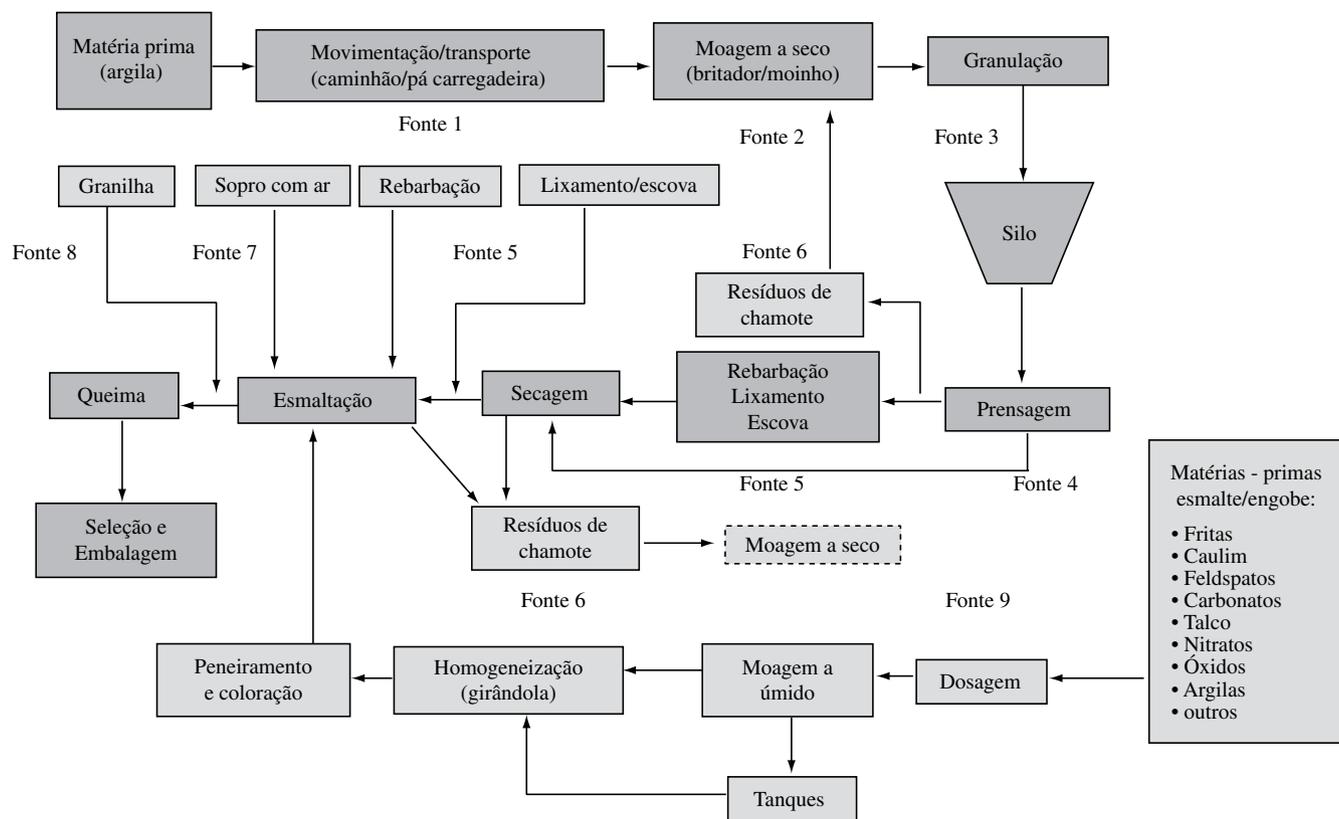


Figura 1. Diagrama do processo por via seca de fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados e fontes de geração de poeira.

conteúdo de sílica e que devem ser avaliadas pela coleta e análise da poeira¹³.

Para caracterizar a presença da sílica cristalina na poeira dispersa nos ambientes de trabalho da indústria de revestimento cerâmico, as amostras ambientais devem ser coletadas com procedimentos padronizados, de forma a garantir a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados.

Existem várias publicações de diferentes instituições descrevendo os procedimentos de coleta e os métodos de análise recomendados^{18,21,22,33,39,44}. Nessas referências se apresentam metodologias padrão, com algumas adaptações em função de necessidades específicas dos equipamentos de campo e de laboratório utilizados.

Basicamente, a metodologia de avaliação ambiental compreende a coleta e a análise gravimétrica da poeira respirável e, posteriormente, a determinação da sílica livre cristalizada presente por meio de métodos diretos de análise, sendo os mais empregados a difração de raios-X (DRX) e a espectrometria de infravermelho. A escolha da técnica analítica para identificação da sílica cristalina depende, principalmente, dos minerais presentes na amostra e que podem interferir na análise. Para ambas as técnicas, dependendo do que se quer analisar, são necessários padrões de quartzo, ou de cristobalita, no qual a porcentagem do mineral é conhecida e que se apresentem com partículas com diâmetro na fração respirável (0,5 a 10 μm). O instituto americano NIST (National Institute of Standards and Technology), comercializa padrões certificados SRM (Standard Reference Material) para α -quartzo (SRM 1878a) e para cristobalita (SRM 1879a) adequados como padrão para análises por DRX ou infravermelho³⁴.

Ambos os métodos, DRX ou infravermelho, são capazes de determinar a concentração da poeira de quartzo dentro do valor limite de exposição ocupacional estabelecido, com adequada precisão e exatidão para os objetivos da higiene ocupacional³⁷.

A vantagem da DRX é que ela é capaz de distinguir entre as três formas principais dos polimorfos da sílica cristalina (quartzo, cristobalita e tridimita) e pode, simultaneamente, analisar cada polimorfo com correções para interferentes que podem estar na amostra²⁷. A maior vantagem da espectrometria de infravermelho é quanto ao custo do equipamento de análise com relação ao custo do difratômetro de raios-X. A maior desvantagem é que o método por infravermelho é menos específico que a DRX e não pode distinguir diretamente os polimorfos de sílica cristalina. No entanto, a técnica tem um custo inferior a DRX e pode ser otimizada para análises de quartzo com amostras padrão bem definidas^{27,32}. As amostras que contêm sílica amorfa e outros silicatos (tais como a kaolinita), podem apresentar interferências nas análises. Também existe uma probabilidade de desvios ao se introduzir correções dos efeitos de absorção do padrão, com um risco crescente de desvios em concentrações mais baixas de quartzo³².

A resposta dos equipamentos das duas técnicas analíticas é influenciada pelo tamanho das partículas na amostra. Na DRX, a intensidade de difração (assim medida pela altura do pico) pode variar consideravelmente com o tamanho da partícula, apresentando baixas intensidades com partículas menores⁷. A sensibilidade da análise por espectrometria de infravermelho diminui com o aumento do tamanho da partícula³². Como o tamanho da partícula afeta a sensibilidade dos métodos, a distribuição do tamanho de partícula dos padrões de calibração deve atender rigorosamente o tamanho das partículas retidas nas amostras coletadas³².

3.1. Princípios de coleta da poeira

O princípio do método de avaliação consiste em obter amostras de poeira fazendo-se passar um volume determinado de ar através de um filtro de membrana de policloreto de vinila (PVC), de 37 milímetros

(mm) de diâmetro e 5 micrômetros (μm) de poro, por meio de uma bomba de amostragem de baixa vazão.

O filtro de membrana é acondicionado num porta-filtro de poliestireno composto pela tampa, um anel central e a base, conforme Figura 2.

Esse porta-filtro, quando acoplado a um separador de partículas (Figura 3), retém apenas a poeira respirável, ou seja, a fração de partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,5 e 10 μm .

Para minimizar os desvios e a variabilidade da medida, os equipamentos de coleta das amostras de material particulado devem atender aos critérios da Organização Internacional de Padronização (ISO), do Comitê Europeu de Normalização (CEN), e da Conferência Americana dos Higiênistas Industriais Governamentais (ACGIH®) para coletar as partículas de tamanho apropriado³².

A legislação brasileira estabelece o critério de separação das partículas respiráveis que deve ser considerado para a amostragem da poeira de sílica cristalina, conforme apresentado na Tabela 1. O critério legal apenas difere do critério harmonizado de seleção de tamanho de partículas respiráveis da ACGIH®/ISO/CEN no tamanho de corte da amostragem em 50%. Enquanto o critério harmonizado adota 4,0 μm ^{1,43}, a Norma Regulamentadora nº 15⁹ estabelece o corte em 3,5 μm , o que não modifica a metodologia de coleta.

Pelas normas de referência^{5,21,33,44} se utiliza o ciclone de nylon Dorr-Oliver, de 10 mm de abertura (Figura 3), que atende aos critérios de seleção de partículas da legislação brasileira e da ACGIH®/ISO/CEN.

O ciclone é inserido no sistema de amostragem de forma que o ar passe por seu interior antes do filtro de membrana. Pelo movimento centrífugo que se processa no interior do ciclone as partículas não respiráveis ($> 10 \mu\text{m}$) são separadas da fração respirável e exclu-

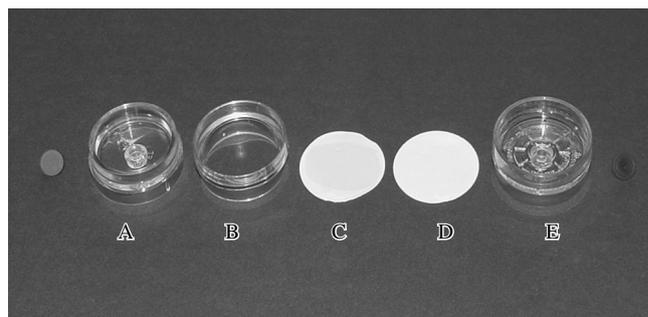


Figura 2. a) Porta-filtro de poliestireno aberto, composto pela tampa; b) anel central; c) filtro de membrana; d) suporte; e) base; e plugs de vedação²⁰.



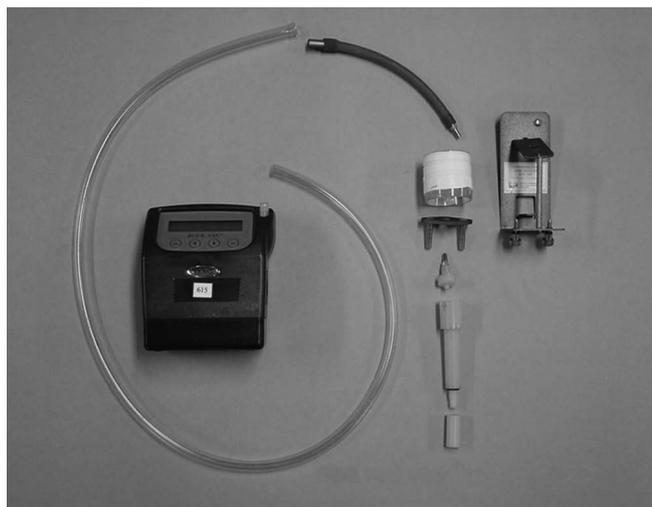
Figura 3. Separador de partículas (ciclone) Dorr - Oliver de 10 mm (Crédito da foto: Guillermo Perez Dias, 2006).

idas da coleta, sendo conduzidas para um reservatório específico do separador. Somente as partículas de interesse para a análise da sílica cristalina seguem, então, para o filtro de membrana. Para que isso se processe, a amostra de poeira deve ser coletada com bombas calibradas para um fluxo constante de aspiração do ar de 1,7 litros/minuto⁶. O equipamento completo para a coleta de amostras de poeira respirável é apresentado na Figura 4.

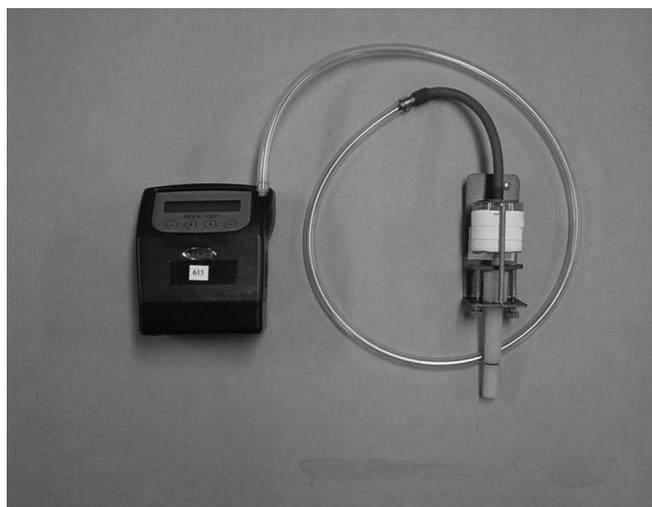
As Normas NHO-07¹⁹ e NBR 10562⁴ descrevem os procedimentos de calibração primária das bombas de amostragem pelo método da bolha de sabão. Na atualidade, esses equipamentos funcionam eletronicamente com sistemas de correção do fluxo de ar, modifican-

Tabela 1. Diâmetro aerodinâmico da partícula e a porcentagem de passagem pelo seletor (NR-15, 1978).

Diâmetro aerodinâmico (μm) (esfera de densidade unitária)	% de passagem pelo seletor
Menor ou igual a 2	90
2,5	75
3,5	50
5,0	25
10,0	0 (zero)



(a)



(b)

Figura 4. a) Equipamento de amostragem de poeira desmontado b) e montado, formado pela bomba, ciclone Dorr-Oliver e porta-filtro com o filtro de membrana (Crédito da foto: Guillermo Perez Dias, 2006).

do a necessidade de certos procedimentos descritos nas normas de calibração em vigor. As bombas de coleta do ar apresentam mecanismos que permitem a compensação automática da perda de carga introduzida pela deposição da poeira sobre o filtro durante a coleta e outras alterações em função da pressão e temperatura atmosférica, mantendo a vazão constante e registrando esses valores. Isso torna desnecessária a aferição da vazão ao final da coleta da amostra e a introdução dos procedimentos de correção preconizados pelas normas citadas.

As amostras de poeira respirável podem ser obtidas de forma individual, com o equipamento de amostragem colocado no trabalhador, para se caracterizar a exposição em uma determinada função, ou com o equipamento posicionado em um ponto fixo da área de trabalho. A indicação de onde coletar a poeira, e se por meio de amostras individuais ou de área, vai depender do objetivo que se pretende alcançar com a avaliação ambiental²⁵.

3.2. Método analítico por difração de raios-X (DRX)

Pelos dados obtidos por Pickard e colaboradores (1985), a determinação da sílica cristalina por difração de raios-X nas amostras de poeira provenientes dos processos cerâmicos sofre menos interferências dos compostos presentes em certas argilas e feldspatos, sendo preferível à espectrometria de infravermelho. Por essa razão será aqui apresentada com maior importância.

O procedimento analítico por DRX se inicia com a pesagem dos filtros de membrana, que serão utilizados para a coleta das amostras, em ambiente com temperatura e umidade controladas. Utiliza-se uma balança analítica, com sensibilidade mínima de 0,01 mg, para obter as massas unitárias de cada filtro. Posteriormente, os filtros com as amostras de poeira são novamente pesados na mesma balança e nas mesmas condições de temperatura e de umidade do laboratório, após um período de estabilização em câmara apropriada. Por diferença se determina a massa da poeira em miligramas¹⁸. Com esse resultado e o volume de ar amostrado, em metros cúbicos, que se determina pelo tempo de coleta e a vazão da bomba de amostragem, se calcula a concentração da poeira no ambiente de trabalho, em miligramas por metro cúbico de ar (mg/m^3). A seguir, os filtros são calcinados a 800 °C e o resíduo obtido é disperso em água destilada por meio de um banho ultrassônico junto com o padrão interno de calibração da análise difratométrica (suspensão 0,10 mg/mL de fluorita). A dispersão se deposita por meio de filtração a vácuo sobre um outro filtro analítico de 25 ou 37 mm de diâmetro, dependendo do porta-amostra do difratômetro. Os filtros analíticos são submetidos a um processo de secagem em um dessecador, por, pelo menos, 30 minutos, antes da sua análise por difração de raios-X³⁹.

Com a DRX se analisa, em cada amostra, a presença da sílica livre cristalizada, que é determinada identificando-se e medindo-se as intensidades dos picos de difração do quartzo, e de outras formas cristalinas presentes. Após a confirmação da presença da sílica cristalina na amostra e a definição dos picos a serem utilizados para análise, procede-se à determinação quantitativa por meio da comparação com a curva de calibração adequada a cada caso. O limite de detecção indicado para amostras de poeira respirável é de 0,01 mg para o quartzo e de 0,02 mg para a cristobalita, tomando-se como referência o método MHA-D – Determinação quantitativa de sílica livre cristalizada por difração de raios-X³⁹.

A Figura 5 apresenta um difratograma de uma amostra de poeira respirável de argila contendo um teor de 18% de quartzo, onde se podem observar os picos do quartzo, primário ($26,6^\circ 2\theta$) e secundário ($20,8 2\theta$), e do padrão de fluorita ($28,2^\circ 2\theta$).

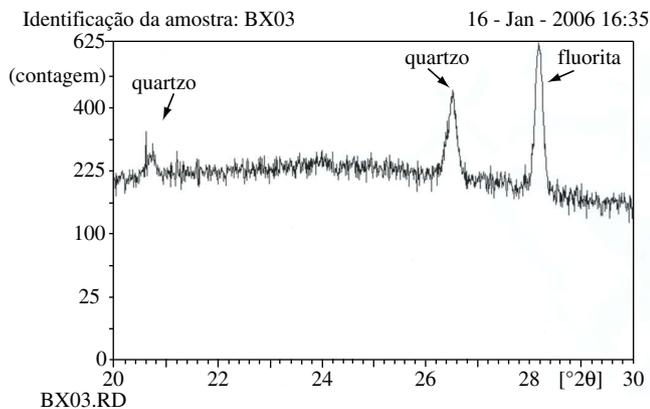


Figura 5. Difratoograma de raios X de amostra de poeira de argila.

3.3. Resultados

As concentrações de poeira respirável e de sílica cristalina no ar são calculadas dividindo-se os valores de massa correspondentes pelo volume de ar amostrado (Equação 1), ou seja:

$$C = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Onde: C = concentração da poeira ou de SiO₂ (mg/m³); m = massa da amostra de poeira ou de SiO₂ na poeira (mg); e V = volume de ar amostrado (m³)

O volume de ar amostrado, para cada amostra, se calcula de acordo com a seguinte expressão (Equação 2):

$$V = \frac{Qm \times T}{1000} \quad (2)$$

Onde: V = volume de ar amostrado (m³); Qm = vazão média (L/min); T = tempo total de coleta (minutos)

Os valores de concentração calculados, em mg/m³, são comparados com os limites de exposição ocupacional de referência. Na legislação brasileira (NR-15, 1978) se estabelece o limite de tolerância para a sílica livre cristalizada em função da porcentagem de quartzo na poeira coletada. Para a poeira respirável se aplica a Equação 3:

$$LT = \frac{8}{\%quartzo + 2} \text{ mg/m}^3 \quad (3)$$

O limite de exposição ocupacional de referência técnica, recomendado atualmente pela ACGIH® para o quartzo e para a cristobalita é de 0,025mg/ m³ (para jornadas de trabalho de 40 horas semanais)³. Na utilização desse valor para julgamento do risco de exposição dos trabalhadores, em jornadas superiores a 8 horas diárias ou a 40 horas semanais, este tem de ser adequado proporcionalmente ao aumento do tempo de exposição e à redução do tempo de não exposição. O modelo matemático para essa adequação proposto por Brief e Scala¹¹, referenciado e indicado pela ACGIH® com base em Paustenbach³⁶, reduz o TLV proporcionalmente ao aumento do tempo de exposição e à redução do tempo de não exposição. Utiliza a Equação 4 para derivação do fator de redução:

$$FR = \frac{40}{h} \times \frac{168 - h}{128} \quad (4)$$

Onde FR = fator de redução; 40 = jornada de trabalho de referência (horas); 168 = número de horas totais em uma semana (24 horas x 7 dias = 168); 128 = tempo de não exposição durante a semana (168 - 40 horas); e h = tempo da jornada real (horas).

O fator de redução tende a zero de forma não linear quando as horas de não exposição são próximas de zero e as horas de exposição próximas de 168.

A partir da aplicação do FR sobre o TLV da ACGIH (FR x TLV) obtém-se o valor do limite de exposição ocupacional ajustado para comparação com as concentrações ambientais de sílica cristalina obtidas durante a jornada de trabalho avaliada.

4. Considerações Finais

Com a metodologia aqui apresentada é possível determinar a concentração da poeira respirável nos ambientes industriais pela separação das partículas de diâmetro < 10 µm do total de poeira presente nos locais de trabalho e identificar os teores de sílica livre cristalizada na dispersão de material particulado coletado do ar.

A metodologia de avaliação ambiental é disponível no Brasil e deve ser aplicada pelas empresas para caracterizar a poeira nos processos de fabricação de materiais para revestimento cerâmico com relação à presença da sílica cristalina. O método de coleta e análise aqui descrito permite estabelecer os níveis de exposição à poeira de sílica cristalina e orientar a necessidade da implantação de medidas para o seu controle nos ambientes de trabalho. Os resultados da metodologia descrita são comparáveis com os limites de exposição ocupacional existentes na referência técnica da ACGIH® até 2005² e com os estabelecidos pela legislação brasileira^{9,10}, para verificação da conformidade legal dos ambientes de trabalho das empresas de revestimento cerâmico. Para valores da ordem do atual limite de exposição ocupacional recomendado pela ACGIH®³, os métodos de análise necessitam ser adaptados e validados. O método de avaliação pode, ainda, ser utilizado para oferecer parâmetros para o estabelecimento e acompanhamento da eficiência das medidas de engenharia para o controle da poeira, em um programa de monitoramento, buscando a melhoria contínua das condições de trabalho e dos processos industriais. Pela carência de laboratórios que realizem a análise de amostras de poeira por difração de raios-X no Brasil, tem se utilizado, com maior frequência, a espectrometria de infravermelho para determinar a presença da sílica e estabelecer os níveis de exposição ocupacional à poeira de sílica livre cristalizada. Deve-se, no entanto, considerar as limitações da aplicação da espectrometria de infravermelho quanto às interferências que os componentes das argilas possam apresentar na determinação do quartzo.

Referências

1. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS - ACGIH®. **Air sampling instruments for evaluation of atmospheric contaminants**. 9 ed. Cincinnati, 2001.740 p. ISBN: 1-882417-39-9.
2. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS - ACGIH®. 2005 TLVs® e BEIs®: Limites de exposição ocupacional e índices biológicos de exposição. Tradução de Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais (ABHO®). São Paulo, 2005. 226 p. Título original: **2005 TLVs® and BEIs®: Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices**. ISBN: 1-882417-58-5.
3. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS - ACGIH®. **2006 TLVs® and BEIs®: Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices**. Cincinnati, 2006. 236 p. ISBN: 1-882417-62-3
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR-10562**: Calibração de vazão, pelo método da bolha de sabão, de bombas de baixa vazão utilizadas na avaliação de agentes químicos no ar. Rio de Janeiro, 1988. 10p.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **MB-3422**: Agentes químicos no ar: coleta de aerodispersóides por filtração. Rio de Janeiro, 1991. 22 p.
6. Bartley, D. L. et al. Respirable aerosol sampler performance testing. **American Industrial Hygiene Association Journal**, Oakland, CA, v. 55, n. 11, p. 1036-1046, 1994. (Publicação encerrada 1970-2003).
7. Bhaskar, R.; Li, J.; Xu, L. A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. **American Industrial Hy-**

- giene Association Journal**, Oakland, CA, v. 55, n. 7, p. 605-609, 1994. (Publicação encerrada 1970-2003).
8. Bolsaitis, P. P.; Wallace, W. E. The structure of silica surfaces in relation to cytotoxicity. In: Castranova, V.; Vallyathan, V.; Waallace, W. E. (eds.). **Silica and silica-induced lung diseases**. Boca Raton: CRS Press, 1996.
 9. BRASIL. Ministério do Trabalho. Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho. Portaria n. 3214, de 08 de junho de 1978. Norma Regulamentadora n. 15: NR-15 - Atividades e operações insalubres. In: **Manuais de Legislação Atlas – Segurança e Medicina do Trabalho**. 59ª ed. São Paulo: Atlas, 2006.
 10. BRASIL. Ministério do Trabalho. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Portaria n. 25, de 29 de dezembro de 1994. Altera a Norma Regulamentadora n. 9 NR-9 - Riscos Ambientais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 dez. 1994. (Republicada em 15 de fevereiro de 1995).
 11. Brief, R. S.; Scala, R. A. Occupational exposure limits for novel work schedules. **American Industrial Hygiene Association Journal**, Oakland, CA, v. 36, n. 6, p. 467-469, 1975. (Publicação encerrada 1970-2003).
 12. Castranova, V.; Dalai, N. S.; Vallyathan, V. Role of surface free radicals in the pathogenicity of silicosis. In: Castranova, V.; Vallyathan, V.; Waallace, W.E. (eds.). **Silica and silica-induced lung diseases**. Boca Raton: CRS Press, 1996.
 13. Donaldson, K.; Borm, P. J. A. The quartz hazard: a variable entity. **Annals of Occupational Hygiene**, Derby, UK, v. 42, n. 5, p. 287-294, 1998.
 14. Dunn, P. J. New mineral names. **American Mineralogist**, Chantilly, VA, v. 70, n. 8, p. 871-881, 1985.
 15. Fubini, B., et al. Physicochemical properties of crystalline silica dusts and their possible implication in various biological responses. **Scandinavian Journal of Work, Environment & Health**, Helsinki, FI, v. 21, n. 2, p. 9-14, 1995.
 16. Fubini, B. Surface reactivity in the pathogenic response to particulates. **Environmental Health Perspectives**, Raleigh, NC, v. 105, n. 5, p. 1013-1020, 1997.
 17. Fubini, B. Surface chemistry and quartz hazard. **Annals of Occupational Hygiene**, Derby, UK, v. 42, n. 8, p. 521-530, 1998.
 18. FUNDACENTRO. **NHO-03: Análise gravimétrica de aerodispersóides coletados sobre filtros de membrana. Método de Ensaio**. São Paulo, 2001. 34 p. (Normas de higiene ocupacional).
 19. FUNDACENTRO. **NHO-07: Calibração de bombas de coleta individual pelo método da bolha de sabão. Procedimento Técnico**. São Paulo, 2002. 30 p. (Normas de higiene ocupacional).
 20. GRUENZNER, G. **Avaliação da poeira de sílica: um estudo de caso em uma pedreira na região metropolitana de São Paulo**. 2003. 93 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
 21. HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE – HSE. **MDHS 14/3: General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable and inhalable dust**. London, 2000.
 22. HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE – HSE. **MDHS 101: Crystalline silica in respirable airborne dusts. Direct-on-filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction**. London, 2005.
 23. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. **Silica and some silicates**. Lyon: WHO, v. 42, 289 p., 1987. ISBN: 92-832-1242-8.
 24. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. **Silica and some silicates, coal dust and para-aramid fibrils**. Lyon: WHO, v. 68, 506 p., 1997. ISBN: 92-832-1268-1.
 25. Leidel, N. A.; Bush, K. A.; Lynch, J. R. **Occupational exposure sampling strategy manual**. Cincinnati: DHEW (NIOSH) Publication n. 73-173, 1977. 132 p.
 26. Lide, D. R.; Frederikse, H. P. R. (eds.). Cristobalite. In: **Handbook of Chemistry and Physics**. 77. ed., Boca Raton: CRS Press, 1996.
 27. Madsen, F. A.; Rose, M. C.; Cee, R.: Review of quartz analytical methodologies: present and future needs. **Applied Occupational Environmental Hygiene**, London, UK, v. 10, n. 12, p. 991-1002, 1995. (Publicação encerrada 1999-2003).
 28. MERCK & Co.; INC. Cristobalite. In: BUDAVARI, S. et al. **The Merck Index**. 12. ed. on CD-ROM (version 12.1.). New York: Chapman & Hall, 1996.
 29. Motta, J. F. M.; Cabral Júnior, M.; Tanno, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios do setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, SP, v. 3, n. 4, p. 30-38, 1998.
 30. Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Cabral Júnior, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, SP, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.
 31. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH - NIOSH. **NIOSH Alert: Request for assistance in preventing silicosis and deaths in construction workers**. Cincinnati: DHHS (NIOSH) Publication n. 96-112, 1996.
 32. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH - NIOSH. **Health effects of occupational exposure to respirable crystalline silica**. Cincinnati: DHHS (NIOSH) Publication n. 2002-129, 2002. 127 p.
 33. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH - NIOSH. Silica, Crystalline, by XRD (filter deposition). Method 7500. In: **NIOSH Manual of analytical methods (NMAM®)**. 4th rev. ed. 3rd suppl. Cincinnati: DHHS Publication n. 2003-154, 2003.
 34. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **Standard reference material 1878a, respirable alpha quartz**. NIST Certificate of Analysis. Washington, 1999.
 35. Oliveira, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, SP, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.
 36. Paustenbach, D. J. Pharmacokinetics and unusual work schedules. In: **Patty's industrial hygiene**, 5. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., v. 3, part. VI, law, regulation and management, cap. 40, p. 1787-1901, 2000.
 37. Pickard, K. J.; Walker, R. F.; West, N. G. A comparison of X-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods for the analysis of α -quartz in airborne dusts. **Annals of Occupational Hygiene**, Derby, UK, v. 29, n. 2, p. 149-167, 1985.
 38. Sanchez, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, SP, v. 2, n. 3/4, p. 32-40, 1997.
 39. Santos, A. M. A. Determinação quantitativa de sílica livre cristalizada por difração de raios-X. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, SP, v. 17, n. 65, p. 55-59, 1989.
 40. Santos, A. M. A. **O tamanho das partículas de poeira suspensas no ar dos ambientes de trabalho**. São Paulo: FUNDACENTRO, 2001. 96 p.
 41. Senna, J. A. **Caracterização de argilas de utilização na indústria cerâmica por espectroscopia de refletância**. 2003. 221 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
 42. Souza Santos, P. **Tecnologia das argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher, v. 2, 1975.
 43. Soderholm, S.C. Proposed international conventions for particle size-selective sampling. **Annals of Occupational Hygiene**. Derby, UK, v. 33, p. 301-320, 1989.
 44. Teixeira, M. M. Norma para avaliação da exposição ocupacional a aerodispersóides (NHT/02 E). **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, SP, v. 13, n. 51, p. 64-68, 1985.
 45. Vallyathan, V. et al. Freshly fractured quartz inhalation leads to enhanced lung injury and inflammation. Potential role of free radicals. **American Journal Respiratory and Critical Care Medicine**, New York, NY, v. 152, n. 3, p. 1003-1009, 1995.
 46. Ziskind, M.; Jones, R. N.; Weil, H. Silicosis. **American Review of Respiratory Disease**, Oakland, CA, v. 113, p. 643-665, 1976.

51º

Congresso Brasileiro de Cerâmica

3 a 6 de junho de 2007

Bahia Othon Palace Hotel
Salvador - BA



O Maior Fórum do Setor Cerâmico do Brasil!

- Palestras
- Painéis
- Seminários
- Feira de Produtos e Serviços
- Trabalhos Técnico-Científicos

Chamada de Trabalhos

Data Limite para submissão dos resumos: 30/10/2006

As inscrições somente deverão serem feitas pelo site da ABC, página
www.abceram.org.br/asp/51cbc/51cbc_ttc_01idx.asp

Realização



Informações

www.abceram.org.br/asp/51cbc/

Fone/Fax: (11) 3768-7101 / 3768-4284

E-mail: congresso@abceram.org.br