



**Escola Nacional
de Saúde Pública**

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Caracterização da Exposição Profissional a Nanopartículas em
Processos de Soldadura**

VI Doutoramento em Saúde Pública

Paula Cristina da Silva Albuquerque

Março, 2019



**Escola Nacional
de Saúde Pública**

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Caracterização da Exposição Profissional a Nanopartículas em Processos de Soldadura

Tese apresentada para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Saúde Pública, especialidade Saúde Ambiental e Ocupacional, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Carlos José Pereira Silva Santos e do Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes.

Março, 2019

À minha filha Carminho

AGRADECIMENTOS

Todos os projetos têm um princípio, meio e fim... e este não é exceção, sendo que a conclusão foi muitas vezes adiada com outros planos.

Foi um caminho longo e difícil com algumas desistências pelo meio, no entanto, houve sempre uma palavra de incentivo, de carinho e de reforço positivo, contei com a colaboração e apoio de muitas pessoas a quem não posso deixar de manifestar os meus mais sinceros agradecimentos.

Ao Professor Doutor Carlos Silva Santos, por tão bem me ter acolhido na Escola Nacional de Saúde Pública, pelo imprescindível apoio e disponibilidade na orientação, bem como, pela referência que é nas áreas de Saúde Pública e de Saúde Ocupacional, e um dos mentores do meu percurso profissional e académico.

Ao Professor Doutor João Pereira Gomes, pela sua orientação, estímulo e motivação permanente ao longo destes anos, bem como, todas as sugestões, contactos e indicações fundamentais, agradeço também à Professora Doutora Rosa Miranda, pela explicação dos processos e respetivos materiais.

À Empresa, Eng^a Maria João Lança, Dra. Cristina Marçal e respetivo *staff*, que desde o primeiro minuto apoiaram este projeto, o meu bem-haja, pela compreensão e apoio inexcelável. Aos trabalhadores que aceitaram participar, sem eles não teria sido possível concluir este trabalho.

Agradeço à Autoridade para as Condições de Trabalho pelos projetos financiados, sem esse suporte seria impossível a aquisição dos equipamentos de avaliação ambiental de nanopartículas.

Ao Instituto Politécnico de Lisboa, pelo financiamento que permitiu desenvolver a componente biológica e, essencialmente, por ter compreendido os diferentes contratempos na realização deste trabalho.

Às Professoras Coordenadoras Anabela Graça e Helena Soares da Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa, pelo suporte ao longo desta caminhada, bem como, aos colegas da área científica de Saúde Ambiental.

À Professora Adjunta Carina Silva, pelo apoio técnico e científico, no primeiro de muitos trabalhos que faremos em conjunto.

Um agradecimento especial às madrinhas Maria João Gonçalves e Família e Isabel Mateus, por me apoiarem e encorajarem sempre com uma palavra Amiga.

Ao meu colega e amigo, Professor Doutor Renato Abreu pelas palavras certas e reconhecimento.

Ao meu colega de Doutoramento Hélder Esteves, pela ajuda neste percurso sinuoso, muitas horas passadas na estrada e no meio dos fumos.

Ao Grupo “A Caminho”, pelas palavras amigas e orações, e pelo incentivo constante.

E por fim, à minha família.

Por perceberem que era necessário concluir esta etapa, que já tinha sido iniciada há algum tempo.

Aos meus sogros, pelo apoio e ajuda constante.

Aos meus pais, por acreditarem em mim.

Ao meu marido, que sempre esteve a meu lado, pela paciência e incentivo ao longo deste percurso. Sou grata pelo seu amor e pelo companheirismo.

Por fim, à minha linda filha Carminho, agradeço por me teres escolhido como Mãe no meio desta caminhada. Para ela o meu Amor Incondicional, sendo que serás sempre o meu melhor projeto, desculpa as minhas ausências e faltas de paciência.

SIMPLESMENTE GRATA!

ÍNDICE GERAL

	<i>Página</i>
AGRADECIMENTOS	<i>I</i>
ÍNDICE GERAL	<i>III</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>VII</i>
ÍNDICE DE QUADROS	<i>IX</i>
ÍNDICE DE GRÁFICOS	<i>XI</i>
ÍNDICE DE APÊNDICES	<i>XIII</i>
ÍNDICE DE ANEXOS	<i>XV</i>
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES	<i>XVII</i>
RESUMO	<i>XXI</i>
ABSTRACT	<i>XXIII</i>
INTRODUÇÃO	1
I PARTE – ENQUADRAMENTO TEÓRICO REVISÃO DA LITERATURA	7
CAPÍTULO I – MATÉRIA PARTICULADA	9
1.1 Partículas Inaláveis e Respiráveis	9
1.1.1 Nanopartículas, Nanofibras, Nanotubos e Nanofios (NOAA)	13
1.1.2 Processos e Fontes de Exposição Profissional	15
CAPÍTULO II – PROCESSOS DE SOLDADURA	17
2.1 Soldadura por Arco Elétrico	19
2.1.1 Corrente Alternada e Corrente Contínua	20
2.1.2 Soldadura TIG	20
2.1.3 Soldadura MIG/MAG	22
2.1.3.1 Processo de Transferência do Material	24
2.1.3.1.1 Transferência Globular	24
2.1.3.1.2 Transferência por Spray	25
2.1.3.1.3 Transferência Curto-Circuito	25
2.1.4 Características dos Gases de Proteção	26
2.1.4.1 Árgon	26
2.1.4.2 Hélio	27
2.1.4.3 Oxigénio	27
2.1.4.4 Dióxido de Carbono	27
2.2 Emissão de Fumos de Soldadura	28
2.2.1 Constituição dos Fumos de Soldadura e Efeitos na Saúde	32
2.2.1.1 No Sistema Respiratório	37
- Bronquite Crónica	38
- Asma	38
- Pneumoconiose	38
- Função Pulmonar	39
- Febre dos Fumos de Soldadura	39
- Infecção Respiratória	39
2.2.1.2 No Sistema Imunitário	40

	<i>Página</i>
2.2.1.3 Efeitos Cancerígenos	41
2.2.1.4 Outros Problemas de Saúde	41
- A Nível dos Rins	41
- A Nível da Pele	42
- A Nível dos Olhos	42
- A Nível do Sistema Reprodutivo	42
- A Nível do Sistema Nervoso	43
CAPÍTULO III – CRÓMIO E MANGANÊS	45
3.1 Aspetos Gerais Relativos ao Crómio e Manganês	45
3.2 Crómio	47
3.2.1 Toxicocinética	48
3.2.2 Toxidinâmica	52
3.2.3 Indicadores Biológicos de Exposição	54
3.3 Manganês	55
3.3.1 Toxicocinética	56
3.3.2 Toxidinâmica	59
3.3.3 Indicadores Biológicos de Exposição	61
3.4 Em Resumo	62
CAPÍTULO IV – INTERVENÇÃO NO ÂMBITO DA SAÚDE AMBIENTAL E OCUPACIONAL	67
4.1 Fundamentos	67
4.2 Avaliação e Gestão do Risco em Saúde e Segurança no Trabalho	70
4.2.1 Identificação dos Fatores de Risco	72
- Estudo dos Locais de Trabalho	73
4.2.2 Avaliação Dose/Resposta	73
- Indicadores Biológicos	74
4.2.3 Avaliação da Exposição	79
- Padrões de Exposição em Soldadura	80
4.2.4 Avaliação Qualitativa do Risco	82
- Metodologia de Avaliação de Riscos – <i>Control Banding Tool</i>	83
4.2.5 Gestão do Risco	87
4.3 Avaliação Quantitativa e Caracterização das Nanopartículas	88
4.3.1 Fatores que Influenciam a Exposição	89
4.3.2 Metodologia de Monitorização Ambiental Métodos Experimentais para Caracterização das Nanopartículas	89
4.3.2.1 Determinação da Área Superficial Depositada – Monitor NSAM (TSI, 3550)	90
4.3.2.2 Tamanho das Nanopartículas – Monitor SMPS (TSI, 3910)	95
4.3.2.3 Recolha de Nanopartículas – Amostrador NAS (TSI, 3089)	96
4.3.2.4 Métodos de Caracterização de Nanopartículas	97
4.3.2.4.1 Microscopia Eletrónica	97
4.3.2.4.2 Determinação da Composição Química por EDS	98
4.3.3 Seleção das Condições de Medição	98
4.3.4 Estratégia de Medição	98
4.4 Monitorização Biológica	100
4.5 Monitorização Ambiental <i>versus</i> Monitorização Biológica	100

	<i>Página</i>
II PARTE – INVESTIGAÇÃO EMPÍRICA	103
CAPÍTULO V – MATERIAL E MÉTODOS	105
5.1 – Finalidade e Objetivos do Estudo	105
5.1.1 – Finalidade	105
5.1.2 – Objetivos do Estudo	105
5.2 – Metodologia	106
5.2.1 – Desenho do Estudo	106
5.2.2 – Tipo de Estudo	108
5.2.3 – Questões de Investigação	108
5.2.4 – População e Amostra	109
5.2.5 – Definição de Variáveis	109
5.3 – Descrição dos Instrumentos de Recolha de Dados	110
5.3.1 – Levantamento das Empresas com Processos de Soldadura	110
5.3.2 – Grelha de Observação das Atividades e Análise das Tarefas	110
5.3.3 – Avaliação de Risco - <i>Control Banding Nanotool</i>	112
5.3.4 – Medição de Parâmetros Ambientais	113
5.3.5 – Monitorização de Nanopartículas	113
5.3.6 – Questionário de Aplicação aos Trabalhadores	115
5.3.7 – Indicadores Biológicos de Exposição	116
5.4 – Processamento e Análise de Dados	116
5.5 – Considerações de Natureza Ética	117
CAPÍTULO VI – RESULTADOS	119
6.1 – Processo de Produção	119
6.2 – Descrição das Atividades e Análise das Tarefas	119
6.3 – Avaliação de Risco - <i>Control Banding Nanotool</i>	121
6.4 – Parâmetros Ambientais	127
6.5 – Monitorização de Nanopartículas	128
6.6 – Questionário de Aplicação aos Trabalhadores – Caracterização da Amostra	150
6.7 – Indicadores Biológicos de Exposição	162
6.8 – Análise de Associações e Correlações	163
CAPÍTULO VII – DISCUSSÃO	173
7.1 – Da Metodologia	173
7.2 – Dos Resultados	175
7.2.1 – Qualitativos	175
7.2.2 – Quantitativos	176
7.2.3 – Questionário	183
7.2.4 – Indicadores Biológicos	185
7.2.5 – Das Associações e Correlações	189
7.2.6 – Das Questões de Investigação	193
CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES GERAIS E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO	201
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	209

II VOLUME – APÊNDICES E ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

		<i>Página</i>
Figura 1	Desenvolvimento dos processos de soldadura	18
Figura 2	Processo de soldadura TIG	21
Figura 3	Partículas e gases constituintes dos fumos de soldadura	30
Figura 4	Emissão de fumos <i>versus</i> processos de soldadura	31
Figura 5	Vias de exposição às nanopartículas	35
Figura 6	Avaliação e gestão do risco em saúde e segurança	71
Figura 7	Avaliação e vigilância da exposição	79
Figura 8	NSAM, monitor de área de superfície de nanopartículas	91
Figura 9	Esquema de funcionamento do NSAM	91
Figura 10	Modelo das diversas regiões do pulmão humano	93
Figura 11	Curvas de deposição na região traqueobrônquial e alveolar do pulmão	94
Figura 12	SMPS, monitor dimensão das nanopartículas	96
Figura 13	NAS, amostrador de aerossóis nanométrico	97
Figura 14	Microscópio eletrónico de transmissão	97
Figura 15	Monitorização ambiental e monitorização biológica	101
Figura 16	I Parte - Fase Conceptual	102
Figura 17	Desenho do Estudo	107
Figura 18	Microfotografia por TEM – Aço carbono	148
Figura 19	Microfotografia por TEM – Aço inoxidável	148
Figura 20	Microfotografia por TEM – Processo P92	149
Figura 21	Difração Raio X	150
Figura 22	Microfotografia por TEM – Processo P92	150

ÍNDICE DE QUADROS

		<i>Página</i>
Quadro 1	Partículas ultrafinas e nanopartículas	12
Quadro 2	Processos e fontes de potenciais emissões de nanopartículas e partículas ultrafinas	15
Quadro 3	Elementos constituintes dos fumos de soldadura e efeitos na saúde humana	33
Quadro 4	Classes dos indicadores biológicos e principais objetivos	76
Quadro 5	Limites de exposição	82
Quadro 6	Matriz de relação entre severidade e probabilidade para determinar níveis de risco	87
Quadro 7	Composição do material de base (% mássica)	112
Quadro 8	Parâmetros avaliados, sensores e modelo	113
Quadro 9	P11 - FCAW - (E81T1-82M - <i>Outershield</i> 19-H)	123
Quadro 10	P22 - FCAW (E91T1-83M - <i>Outershield</i> 20-H)	124
Quadro 11	Carbono - FCAW (E71T-1M - <i>FILARC</i> PZ6113)	125
Quadro 12	P91 e P92 - TIG (Tungsténio)	126
Quadro 13	Parâmetros ambientais	127
Quadro 14	Resumo das monitorizações por posto de trabalho (NSAM) -2016	129
Quadro 15	Monitorização ambiental, dados do NSAM para o P11	131
Quadro 16	Monitorização ambiental, dados do SMPS para o P11	132
Quadro 17	Monitorização ambiental, dados do NSAM para o Carbono	135
Quadro 18	Monitorização ambiental, dados do SMPS para o Carbono	135
Quadro 19	Monitorização ambiental, dados do NSAM para o P22	137
Quadro 20	Monitorização ambiental, dados do SMPS para o P22	138
Quadro 21	Resumo das monitorizações por posto de trabalho (NSAM) - 2017	140
Quadro 22	Monitorização ambiental, dados do NSAM para o P91	140
Quadro 23	Monitorização ambiental, dados do SMPS para o P91	141
Quadro 24	Resumo dos processos de soldadura - Monitorizações com NSAM E SMPS	145
Quadro 25	Processo de soldadura carbono - áreas relativas e percentagens	146
Quadro 26	Processo de soldadura P22– áreas relativas e percentagens	147

		<i>Página</i>
Quadro 27	Processo de soldadura P91– áreas relativas e percentagens	148
Quadro 28	Processo de soldadura P92– percentagens	149
Quadro 29	Idade dos participantes	151
Quadro 30	É fumador?	152
Quadro 31	Materiais utilizados e exposição	156
Quadro 32	Costuma ter tosse	157
Quadro 33	Classificação da tosse	158
Quadro 34	Classificação da expetoração	158
Quadro 35	Dispneia, crise de falta de ar	158
Quadro 36	Classificação da falta de ar	159
Quadro 37	Pieira	159
Quadro 38	Doença respiratória nos últimos 3 anos	159
Quadro 39	Tipo de doença	160
Quadro 40	Tipo de infeção respiratória alta	160
Quadro 41	Queixas nasais	161
Quadro 42	Tipo de queixas nasais	161
Quadro 43	Monitorização Biológica – Concentração de Crómio na Urina	162
Quadro 44	Monitorização Biológica – Concentração de Manganês na Urina	163
Quadro 45	Análise comparativa dos níveis médios de Crómio e a presença ou não de sinais de sintomas	170

ÍNDICE DE GRÁFICOS

		<i>Página</i>
Gráfico 1	Área de superfície depositada (atividade soldar)	130
Gráfico 2	Área de superfície depositada (atividade retificar)	130
Gráfico 3	Diâmetro das partículas (posto de trabalho nº 3)	130
Gráfico 4	Área de superfície depositada (reinício da soldadura)	131
Gráfico 5	Diâmetro das partículas no posto de trabalho nº 3 (reinício da soldadura)	131
Gráfico 6	SMPS - número de partículas P11	132
Gráfico 7	SMPS - diâmetro das partículas P11	133
Gráfico 8	Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura P11	133
Gráfico 9	SMPS - número de partículas (posto de trabalho nº4)	134
Gráfico 10	SMPS - diâmetro de partículas (posto de trabalho nº4)	134
Gráfico 11	Dados conjuntos NSAM e SMPS para o posto de trabalho nº4	135
Gráfico 12	Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura Carbono	136
Gráfico 13	SMPS - número de partículas (paragem para almoço)	136
Gráfico 14	SMPS - diâmetro de partículas (paragem para almoço)	137
Gráfico 15	SMPS - número de partículas P22	138
Gráfico 16	SMPS - diâmetro das partículas P22	139
Gráfico 17	Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura P22	139
Gráfico 18	SMPS - número de partículas P91	141
Gráfico 19	SMPS - diâmetro das partículas P91	142
Gráfico 20	Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura P91	142
Gráfico 21	SMPS - número de partículas (posto de trabalho nº22)	143
Gráfico 22	SMPS - diâmetro de partículas (posto de trabalho nº22)	143
Gráfico 23	Dados conjuntos NSAM e SMPS para o posto de trabalho nº22	144
Gráfico 24	Área de superfície depositada (posto de trabalho nº 21)	144
Gráfico 25	Diâmetro das partículas (posto de trabalho nº 21)	144
Gráfico 26	Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) - Soldadura Carbono	146
Gráfico 27	Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) - P22	147
Gráfico 28	Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) - P91	147
Gráfico 29	Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) - P92	149
Gráfico 30	Caixa de Bigodes - Idades	151
Gráfico 31	Número de anos no de trabalho	152
Gráfico 32	Quantos cigarros fuma/fumava por dia	153

		<i>Página</i>
Gráfico 33	Antiguidade na empresa	154
Gráfico 34	Antiguidade na profissão	154
Gráfico 35	Processo de soldadura mais utilizado na última semana	155
Gráfico 36	Processo de soldadura mais utilizado no último mês	155
Gráfico 37	Informação relativa à atividade	156
Gráfico 38	Número de anos na profissão e a eliminação de crómio	164
Gráfico 39	Diagrama de dispersão indicador biológico crómio e anos de antiguidade na empresa	165
Gráfico 40	Diagrama de dispersão anos antiguidade na profissão e na empresa	165
Gráfico 41	Número de anos na profissão e a eliminação de manganês	166
Gráfico 42	Valores médios dos níveis de crómio e o processo de soldadura P11	166
Gráfico 43	Valores médios dos níveis de crómio e o processo de soldadura P22	167
Gráfico 44	Valores médios dos níveis de crómio e o processo de soldadura P91	167
Gráfico 45	Valores médios dos níveis de crómio e o processo de soldadura Carbono	168
Gráfico 46	Valores médios dos níveis de manganês e o processo soldadura P11	168
Gráfico 47	Valores médios dos níveis de manganês e o processo soldadura P22	169
Gráfico 48	Valores médios dos níveis de manganês e o processo soldadura P91	169
Gráfico 49	Valores médios dos níveis de manganês e o processo soldadura Carbono	170

ÍNDICE DE APÊNDICES – II VOLUME

		<i>Página</i>
Apêndice 1	Efeitos na saúde da exposição a fumos de soldadura	1
Apêndice 2	Revisão da literatura sobre indicadores biológicos - crómio e manganês	9
Apêndice 3	Revisão da literatura sobre indicadores biológicos - crómio	13
Apêndice 4	Revisão da literatura sobre indicadores biológicos - manganês	23
Apêndice 5	Artigo publicado no <i>Journal of Cleaner Production</i> 89 (2015) 296-300 Albuquerque P., Gomes J., Pereira C., Miranda, R. - <i>Assessment and Control of Nanoparticles Exposure in Welding Operations by Use of a Control Banding Tool</i>	29
Apêndice 6	Listagem de variáveis estatísticas e respetiva codificação	37
Apêndice 7	Listagem de tarefas (P11 e Carbono) Listagem de tarefas (P22, P91 e P92)	45
Apêndice 8	Questionário sobre ambiente de trabalho e sintomas relacionados com o trabalho	59
Apêndice 9	<i>Layouts</i> da empresa	63
Apêndice 10	Consentimento informado	67
Apêndice 11	Condições da técnica analítica de espectrofotometria de absorção atómica	71
Apêndice 12	Características dos processos de soldadura	77
Apêndice 13	Grelha de análise - cruzamento de variáveis	81
Apêndice 14	Fotografias da atividade e monitorizações	85

ÍNDICE DE ANEXOS – II VOLUME

		<i>Página</i>
Anexo	Resultados da monitorização biológica	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES

A	Região Alveolar
ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>
ACT	Autoridade para as Condições de Trabalho
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
Ar	Árgon
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
AWS	<i>American Welding Society</i>
BEI	<i>Biological Exposure Indices</i>
°C	Grau Celsius
CB	<i>Control Banding</i>
CE	Comissão Europeia
Cr	Crómio
CMA	Concentração Máxima Admissível
CMR	Cancerígenos, Mutagénicos ou Tóxicos para a Reprodução
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EPI	Equipamento de Proteção Individual
EN	Norma Europeia
ENMs	<i>Engineered Nanomaterials</i>
DFG	<i>Deutsche Forschungsgemeinschaft</i>
DL	Decreto-Lei
EDS	<i>Energy dispersive x-ray spectroscopy</i>
ESTeSL	Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa
EPA	<i>United States Environment Protection Agency</i>
EUA	Estados Unidos da América
FCAW	<i>Flux Cored Arc Welding</i>
GTA	<i>Gas Tungsten Arc</i>
GM	Média geométrica (GM) diâmetros (nm) de partículas emitidas (SMPS)
GMA	<i>Gas Metal Arc</i>
GMAW	<i>Gas Metal Arc Welding</i>
GSD	Desvio Padrão Geométrico (SMPS)

GTAW	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
Hr	Humidade Relativa
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICRP	<i>International Commission of Radiological Protection</i>
IIW	<i>International Institute Welding</i>
INRS	<i>Institut National de Recherche et de Sécurité</i>
ILO	<i>International Labour Office</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LDSA	<i>Lung Deposited Surface Area</i>
LOAEL	<i>Lowest Observed Adverse Effect Level</i> (já existe efeito adverso observável)
LOEL	<i>Lowest Observed Effect Level</i>
MAG	<i>Metal Active Gas</i>
MIG	<i>Metal Inert Gas</i>
MMA	<i>Manual Metal Arc Welding</i>
Mn	Manganês
NAS	<i>Nanometer Aerosol Sampler</i>
NSAM	<i>Nanoparticle Surface Area Monitor</i>
NIOSH	<i>National Institute of Occupational Safety and Health</i>
NOAA	<i>Nano-objects, and their aggregates and agglomerates greater than 100 nm</i> <i>Nanopartículas, Nanofibras, Nanotubos e Nanofios (NOAA)</i>
NOAEL	<i>No Observed Adverse Effect Level</i> (ainda não há efeito adverso observável)
NOEL	<i>No Observed Effect Level</i> (não existe qualquer efeito)
nm	Nanómetro – bilionésimo do metro
NP	Norma Portuguesa
OEL	<i>Occupational Exposure Limits</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
PAW	<i>Plasma Arc Welding</i>
PM	Matéria Particulada
PM _{0,1}	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 0,1µm=100nm
PM _{1,0}	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 1µm
PM _{2,5}	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5µm
PM _{5,0}	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 5µm
PM ₁₀	Partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10µm
PNSOC	Programa Nacional de Saúde Ocupacional
ppm	Partes por milhão

r	Coeficiente de Correlação de <i>Pearson</i>
Regulamento CLP	Regulamento (CE) nº 1272/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de dezembro de 2006, relativa ao Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas
Regulamento REACH	Regulamento (CE) nº 1907/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro de 2008, relativa à Classificação, Rotulagem e Embalagem
SA	Average Surface Area
SAW	<i>Submerged Arc Welding</i>
SER	Soldadura por Eléktodos Revestidos
Serviços de SST/SO	Serviços de Segurança e Saúde no Trabalho/Saúde Ocupacional
SMAW	<i>Shield Metal Arc Welding</i>
SPSS	<i>Statistical Package for the Social Sciences</i>
STEL	<i>Short Term Exposure Limit</i> (exposição máxima de 15 min por dia de trabalho)
SST	Segurança e Saúde no Trabalho
TB	Região Traqueobrônquial
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>
TSI	Marca do Equipamento
	<i>Model 3550 – NSAM – Nanoparticle Surface Area Monitor</i>
	<i>Model 3910 – SMPS – Nanoscan – Nanoparticle Sizer</i>
	<i>Model 3089 – NAS – Nanometer Aerosol Sampler</i>
TLV	<i>Threshold Limit Value</i>
VLE	Valor Limite de Exposição
TLV-C	<i>Threshold Limit Value – Ceiling</i>
VLE-CM	Valor Limite de Exposição – Concentração Máxima
TLV-STEL	<i>Threshold Limit Value - Short Therm Exposure</i> - exposição máxima 15 min por dia de trabalho
TLV-TWA	<i>Threshold Limit Value - Time Weighted Average</i> - limites permissíveis de exposição a gases em 8 horas
VLE-CD	Valor Limite de Exposição – Curta Duração
VLE-MP	Valor Limite de Exposição – Concentração Média Ponderada (5 dias semana, 40h)
TLVs	<i>Threshold Limit Values</i>
VLE	Valor Limite de Exposição
VMA	Valor Máximo Admissível
WHO	<i>World Health Organization</i>

CORRESPONDÊNCIAS PROCESSOS DE SOLDADURA

PROCESSOS DE SOLDADURA	OUTRAS DESIGNAÇÕES POSSÍVEIS
<i>GMAW – Gas Metal Arc Welding</i>	<i>MIG/MAG – Metal Inert Gas/Metal Active</i>
<i>FCAW/FCA – Flux Cored Arc Welding (tubular electrode)</i>	<i>Gas MAG – Metal Active Gas</i>
<i>GTAW – Gas Tungsten Arc Welding</i>	<i>TIG – Tungsten Arc Welding</i>
<i>SMAW – Shielded Metal Arc Welding</i>	<i>MMA – Manual Metal Arc</i>

RESUMO

A exposição profissional a fumos de soldadura, pode ser a causa de inúmeras doenças relacionadas com o trato respiratório, e outras que incluem o cancro. Esta ocorre em função das características das partículas que constituem os fumos (área superficial, dimensão, e composição química), da exposição (intensidade e duração), bem como, dos fatores inerentes aos trabalhadores (suscetibilidade individual) e da interação com outros fatores de risco (tabagismo).

O tipo de efeitos para a saúde e a dimensão da exposição tornam pertinente a realização de um estudo exploratório descritivo em contexto real de trabalho na indústria metalomecânica. Pretendeu-se, caracterizar a exposição profissional a nanopartículas em processos de soldadura, com base numa metodologia integrada de avaliação ambiental (qualificada e quantificada), de sintomatologia autorreferenciada e de quantificação dos metais crómio e manganês, como indicadores biológicos de exposição.

Utilizou-se uma ferramenta específica de avaliação de risco (*CB Nanotool*), e os dados qualitativos obtidos foram relevantes e coerentes, originando níveis de risco (3 e 4), permitindo entender a realidade dos locais de trabalho.

No que concerne à monitorização ambiental, foram utilizados três equipamentos que possibilitaram obter informação sobre: a concentração numérica (partículas/cm³), área de superfície depositada por volume do pulmão (µm²/cm³), dimensão (nm), composição química elementar e morfologia das partículas.

Verificou-se que a área de superfície e o número de nanopartículas produzidas nos processos de soldadura MAG e TIG, foram significativamente superiores aos valores da linha de base, enquanto que a média da granulometria das partículas, estava compreendida entre os 31,6-62,7 nm, e que 70-93% dessas partículas encontravam-se classificadas como nanopartículas. Relativamente à área de superfície depositada por volume pulmonar encontraram-se valores entre 668 µm²/cm³ e 1295 µm²/cm³, para os processos TIG (P91) e Carbono, respetivamente. A morfologia das partículas foi dominada pela formação de aglomerados esféricos, sendo que, a sua composição química incluiu essencialmente Fe, Mn e Cr, elementos constituintes do material de base e do material de adição. Estes resultados indiciam que os processos MAG e TIG são capazes de produzir níveis significativos de nanopartículas.

Aplicou-se um inquérito, por questionário, aos grupos “diretamente exposto” e “indiretamente exposto” constituídos por 40 e 9 trabalhadores, respetivamente, revelando uma boa participação dos trabalhadores. Neste estudo, os soldadores relataram uma maior incidência de sintomas em comparação com o grupo “indiretamente exposto”. Os sintomas autorreferenciados mais frequentes foram a tosse (40% dos soldadores e 12,5% do grupo de “indiretamente exposto”) e a persistência da tosse ao longo do dia.

Em geral, os resultados dos indicadores biológicos crómio e manganês entre os soldadores, situaram-se abaixo de alguns valores de referência internacional, mas significativamente superiores, aos valores medidos na população geral (0,4 e 1,19 µg/L – ATSDR^{1,2}, respetivamente), no entanto, 87,5% dos trabalhadores apresentam valores acima 0,4 µg/L para o biomarcador crómio.

Os trabalhadores do grupo “indiretamente exposto”, que à partida foram considerados como “grupo de controle”, também estavam expostos aos fumos de soldadura, tal como asseguraram os indicadores biológicos de exposição. Confirmou-se existir uma relação positiva entre o indicador biológico crómio e o número de anos na empresa no grupo “indiretamente exposto”. Verificou-se também uma relação estatisticamente significativa entre os sintomas “tosse o resto do dia” e “expectoração durante o dia e noite”, e o indicador biológico de exposição ao crómio.

O crómio como indicador biológico de exposição profissional a fumos de soldadura, apresentou valores mensuráveis, e específicos detetados, na urina dos trabalhadores expostos. Atendendo ainda à sua permanência no organismo por períodos longos (mais de 20 anos), torna-se um indicador de qualidade recomendável para a monitorização da exposição nas atividades de soldadura na indústria metalomecânica.

Os resultados obtidos pela conjugação das quatro metodologias utilizadas apresentaram uma validade relevante para o local de trabalho, permitindo fundamentar uma intervenção preventiva a adotar no futuro. Confirmou-se que a atividade de soldador está claramente associada a exposição a nanopartículas de metais pesados, com impacto na sua saúde.

Neste estudo é evidente, que o conceito de local de trabalho é mais vasto do que o local de emissão, pois também se verificou que os trabalhadores de outros setores se encontravam expostos aos metais estudados.

Palavras-chave: Nanopartículas, fumos de soldadura, exposição profissional, efeitos na saúde, indústria metalomecânica, soldadores, crómio, manganês.

ABSTRACT

Occupational exposure to welding fume could be the cause for several diseases related with the pulmonary system, as well as others (some of them carcinogenic), as a function of the features of the particles existing in the fumes (surface area, granulometry and chemical composition); exposure (intensity and duration), as well as other factors which are dependent from the workers themselves (individual susceptibility), and the interaction with other risks factors (tobacco inhalation).

This work comprised a descriptive exploratory study in a real working environment from metal working industry. It was intended to characterise the occupational exposure to nanoparticles emitted from welding processes, using an integrated methodology to perform an environmental (qualified and quantified) assessment, by self-referenced symptomatology, quantifying metal species chromium and manganese as biologic indicators of exposure.

A specific tool for risk evaluation was used (*CB Nanotool*), and the obtained qualitative data were found to be relevant and coherent, thus originating risk levels (3 and 4) that will allow to understand the situation of the working environment.

In what regards environmental monitoring, different equipment was used in order to obtain data on: number concentration (particles/cm³), lung deposited surface area (µm²/cm³), size (nm), elemental chemical composition and particle morphology.

It was noticed that lung deposited surface area and the number of nanoparticles emitted during MAG and TIG welding processes, were significantly higher than baseline; while the average value of particle size was comprised within 31,6-62,7 nm, and that 70-93% of those were, in fact, nanoparticles. Concerning, lung deposited surface area, the measured values ranged from 668 µm²/cm³ to 1295 µm²/cm³, for processes TIG (P91) and Carbono, respectively. Particle morphology is, mainly, composed of spherical agglomerates; and its elemental chemical composition comprises mainly Fe, Mn and Cr, which are present both in the base material and, also, in the filler material. These results suggest that welding processes MAG and TIG can be the emission source of significant amounts of nanoparticles.

An inquiry was applied to groups “directly exposed” and “indirectly exposed”, composed by 40 and 9 workers, respectively, involving a satisfactory participation of the workers. In this study, welders reported a higher incidence of symptoms, when compared with the group “indirectly

exposed”. More frequently self-referenced symptoms were cough (40% of welders and 12,5% from the group “indirectly exposed”), and its persistence along the day.

In general, the results of biological indicators chromium and manganese from welders, are below certain international limit values of, but significantly higher than values found in the general population (0,4 and 1,19 µg/L – ATSDR^{1,2}, respectively). However, 87,5% of the workers show values higher than 0,4 µg/L for chromium. Workers from group “indirectly exposed”, which were preliminary considered as “control group”, were, in fact, exposed to welding fume, as confirmed by the biological indicators of exposure. The existence of a relationship between chromium and the number of years working in the company, in the “indirectly exposed” group was confirmed. The existence of a statistically significant correlation between symptom “cough during all day” and chromium, was also confirmed.

Chromium as biologic indicator of occupational exposure to welding fume, showed measurable values, specifically detected, the exposed workers urine. Bearing in mind its permanence in the body for long periods (more than 20 years), it is a recommended quality indicator for monitoring exposure in welding activities in metal working industry.

The data obtained by combining the four used methodologies showed a significant validity regarding the workplace environment, thus forming the basis for preventive measures to be considered thereafter. It was possible to confirm that welding activity is clearly related to the exposure to nanoparticles of heavy metals, having health impact.

This study also shows that the boundary of workplace environment is somewhat wider than the emission workplace as other workers “indirectly exposed” were also affected by the metal species under study.

Keywords: Nanoparticles, welding fume, occupational exposure, health effects, metal working industry, welders, chromium, manganese.

O conceito de nanotecnologia foi atribuído a *Richard Feynman*, um dos mais conhecidos físicos contemporâneos, laureado com o Prémio Nobel, num célebre e visionário discurso em 1959 no Caltech (*There's plenty of room at the bottom – Há muito espaço lá no fundo*), abrindo assim uma janela sobre um mundo muito pequeno, à escala do nanómetro – 0,000000001 metros.

A nanotecnologia refere-se a tecnologias em que a matéria é manipulada a uma escala atómica e molecular para criar novos materiais e processos com características funcionais diferentes dos materiais comuns³, no entanto, além destas nanopartículas manufaturadas existem também as partículas ultrafinas, que desde que uma das suas dimensões seja menor que 100 nm são consideradas como nanopartículas.

A ideia do “espaço lá no fundo” e também do desconhecido, fizeram com que a vontade de conhecer e explorar esta área emergente fosse uma realidade, pois ao falarmos de nano-escala estamos a falar de algo extremamente pequeno e invisível a olho nu. Uma nanopartícula é um milhão de vezes mais pequena que o milímetro.

Reconhecendo assim a relevância da “Era das Nano...” e sabendo que as nanopartículas podem ter origem em diferentes processos, torna-se pertinente realizar um projeto nesta área, tendo por base a caracterização da exposição profissional e os efeitos na saúde dos trabalhadores.

Num local de trabalho, nomeadamente em ambiente industrial – metalúrgico, os trabalhadores podem estar expostos a diversas categorias de riscos profissionais e, de entre estes, os fatores de risco químico onde se incluem as partículas, algumas à escala nano. Nesta atividade uma das tarefas mais gravosas é a soldadura que, em Portugal, estima-se que abranja mais de 10 mil trabalhadores.

Os fumos de soldadura são misturas complexas de gases e pequenas partículas de compostos de metal que são formados pela vaporização e oxidação de metais durante o processo de soldadura⁴ e, relativamente à composição dos materiais de base, todos os aços possuem manganês (Mn) e o aço inoxidável contém níquel (Ni) e crómio (Cr). Recentemente a *International Agency for Research on Cancer* (IARC), considerou todos os fumos de soldadura como cancerígenos (Grupo I)⁵.

A exposição profissional pode ser causadora de efeitos sobre a saúde, principalmente no trato respiratório, mas também ao nível de outras doenças, entre as quais, as cancerígenas. Esses

efeitos estão relacionados com as características das partículas que constituem os fumos (distribuição de tamanho, composição das partículas e área de superfície), da exposição (intensidade e duração), bem como dos fatores inerentes aos trabalhadores (suscetibilidade individual). O tabaco pode ser um fator de confundimento⁶⁻⁹.

A abordagem integrada no processo de diagnóstico, a avaliação e gestão do risco adaptada a cada situação específica¹⁰, são indicadas nos estudos da exposição profissional em contexto real de trabalho dada a sua elevada complexidade, e envolve a componente inerente ao trabalhador, às condições de trabalho e à atividade desenvolvida¹¹.

Os estudos relativos a aerossóis usam o termo "fumo" para descrever as partículas de metal ou óxidos metálicos transportados pelo ar e que se condensam pelo vapor, o que é o caso da maioria das partículas formadas nos processos de soldadura. Maioritariamente, trata-se de matéria particulada de diâmetro inferior a 0,1 µm (<100 nm) denominada de fração ultrafina (ou nanopartículas) e, tal como a fração fina, considera-se respirável podendo atingir a região alveolar nomeadamente os bronquíolos e os alvéolos^{12,13}. Assim, quanto menor for a partícula, maior será a probabilidade de uma penetração mais profunda no aparelho respiratório, ficando o trabalhador exposto a níveis elevados de oligoelementos e toxinas.

As primeiras descrições da relação entre exposição ocupacional e doenças respiratórias datam já da antiguidade, e os maiores níveis de exposição prendiam-se com o trabalho escravo no sector da extração do minério e fundição de metais.

Mais recentemente, alguns estudos epidemiológicos da população em geral apresentam associações entre a exposição a partículas (poluição atmosférica) e aumento da morbilidade e mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares¹⁴⁻¹⁶. Outros trabalhos também demonstram efeitos adversos para a saúde associados à exposição a partículas ultrafinas¹⁷⁻²⁰.

Relativamente à exposição profissional a nanopartículas, alguns estudos^{14,16,17,21-41}, evidenciam os efeitos adversos na população trabalhadora, tanto a nível da exposição ambiental a partículas inaláveis (PM₁₀ e PM_{2,5}), como das partículas respiráveis (inferiores às PM_{2,5} até PM_{0,1}).

No que concerne aos processos de soldadura, diversos autores salientam um aumento de quatro vezes na incidência de asma entre soldadores nos Estados Unidos da América (EUA) em relação à população geral, e uma diminuição de duas vezes na capacidade de resposta das vias aéreas em soldadores *versus* não-soldadores no mesmo ambiente de trabalho⁴².

A exposição a um determinado tipo de soldadura depende de vários fatores como a localização do equipamento de ventilação e exaustão, a taxa de fluxo de ar, a taxa de produção de fumos,

a dimensão do local de trabalho, a distância a que o trabalhador está da zona de fumos e das práticas do trabalhador^{43,44}.

Outra das variáveis presente será a composição dos fumos de soldadura, os provenientes dos aços especiais (ex. aço inoxidável ao alumínio) podem conter alguns metais, nomeadamente, o crómio, o ferro, o manganês, o níquel, entre outros⁴⁵⁻⁴⁷, que têm sido sugeridos como os agentes causadores de algumas alterações a nível da saúde tais como: doenças relacionadas com o trato respiratório e pulmonares do tipo asmático, efeitos dermatológicos e efeitos crónicos que incluem cancro (nariz, laringe, pulmão), entre outras^{48,49}.

A dimensão da exposição e o tipo de efeitos para a saúde tornam pertinente responder à hipotética pergunta de estudo - Qual a exposição profissional a nanopartículas e os seus efeitos em trabalhadores da indústria metalomecânica?

Desenvolver-se-á uma caracterização da exposição profissional a nanopartículas dos soldadores numa dada empresa da região de Lisboa, usando uma metodologia integrada de avaliação ambiental qualificada e quantificada, da sintomatologia autorreferenciada pelos trabalhadores e da quantificação de dois metais pesados Cr e Mn como indicadores biológicos de exposição.

Este estudo tem como finalidade caracterizar a exposição profissional a nanopartículas numa empresa da indústria metalomecânica, considerando que esta engloba a caracterização ambiental (avaliação e qualificação), os efeitos na saúde dos trabalhadores e a quantificação da exposição interna através de indicadores biológicos.

Os objetivos específicos:

- Aplicar uma metodologia qualitativa de avaliação do risco adequada a este contexto ocupacional;
- Identificar e validar métodos e equipamentos para monitorizar nanopartículas durante as atividades de soldadura;
- Avaliar e caracterizar as nanopartículas mais frequentes nos diversos processos de soldadura;
- Quantificar os sintomas ou as doenças respiratórias autorreferenciados pelos trabalhadores;
- Validar uma metodologia de monitorização biológica (Cr e Mn) para este grupo profissional;
- Contribuir para a definição de medidas eficazes de qualificação e controlo da exposição a nanopartículas, com redução dos riscos para os trabalhadores e melhoria da qualidade do ar em ambiente de soldadura.

Especificamente, o projeto tem como questões de investigação:

- A matriz de avaliação qualitativa de avaliação de risco *CB Nanotool* é a mais adequada a este contexto ocupacional?
- Quais são os métodos e equipamentos mais apropriados para monitorizar nanopartículas durante as atividades de soldadura?
- Qual a natureza, composição e morfologia das nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura e sua caracterização?
- Quais os sintomas ou as doenças respiratórias mais autorreferenciados pelos trabalhadores?
- Qual a metodologia de monitorização biológica (Cr e Mn) para este grupo profissional?
- Quais as medidas mais eficazes de qualificação e controlo da exposição a nanopartículas?

O trabalho de campo foi realizado numa empresa metalomecânica em contexto industrial que tem como atividade principal a soldadura. As atividades encontravam-se bem tipificadas consoante o projeto em curso, podendo decorrer em contínuo (até três turnos) conforme os objetivos a cumprir.

No que concerne à população ativa existiam, à data 130 trabalhadores, dos quais 80 eram soldadores. Foram constituídas duas amostras, uma de 40 trabalhadores relativa ao grupo diretamente exposto (soldadores) e outra de 10 trabalhadores “indiretamente expostos” (trabalhadores de outros setores).

Tratou-se de um estudo exploratório descritivo, transversal.

Neste projeto consideraram-se quatro etapas distintas, mas complementares: avaliação qualitativa; avaliação quantitativa, efeitos sobre a saúde e avaliação laboratorial. A primeira relativa à preparação e implementação metodológica, sobretudo instrumental e de caracterização ambiental, que visou o cumprimento dos três primeiros objetivos específicos do trabalho, e a segunda que envolveu um estudo com o grupo populacional específico, e pretendeu satisfazer os outros objetivos do projeto.

A Saúde Ocupacional avalia em contínuo a saúde dos trabalhadores nos vários contextos profissionais, com o objetivo de conhecer as relações trabalho-saúde-doença a fim de limitar a exposição a fatores indutores de doença, criando ambientes mais saudáveis e seguros. Assim, considerou-se de especial relevância o presente estudo em termos de Saúde Pública, por permitir identificar alterações a nível da saúde dos trabalhadores decorrentes de uma exposição (direta e indireta) a partículas de menor dimensão (nanopartículas).

Este estudo é constituído por duas partes distintas:

A I Parte, é constituída pelo Enquadramento Teórico sobre os temas principais e está subdividida em quatro Capítulos. No Capítulo I apresentam-se os conceitos e definições sobre matéria particulada; no II caracterizam-se os tipos de soldadura mais utilizados, os fumos de soldadura e seus constituintes; no III descrevem-se os aspetos gerais do ciclo toxicológico e respetivos efeitos na saúde dos agentes químicos crómio e manganês; e por fim no Capítulo IV apresenta-se a metodologia de avaliação e gestão do risco em Saúde Ambiental e Ocupacional com o desenvolvimento das tecnologias de avaliação ambiental e da monitorização biológica.

A II Parte referente ao trabalho de campo e à apresentação e discussão de resultados é constituída por quatro Capítulos: no Capítulo V descreve-se o desenho do estudo, a metodologia de investigação e os instrumentos de recolha de dados; no VI são apresentados os resultados; seguindo-se o VII com a discussão da metodologia e dos resultados e por fim no Capítulo VIII as conclusões gerais e perspetivas de trabalho futuro.

I PARTE

ENQUADRAMENTO TEÓRICO

Nos últimos anos o desenvolvimento das nanotecnologias* fez ascender, em todo o mundo, milhares de empresas ativas neste sector envolvendo mais de 10 milhões de trabalhadores, dos quais, 1.1 milhões de trabalhadores na Europa e cerca de 450 mil na Alemanha⁵⁰.

Devido à diversidade das aplicações industriais e à crescente utilização destes materiais e, face ao insuficiente conhecimento dos potenciais riscos para a saúde dos trabalhadores, bem como a respetiva toxicidade, entre outros fatores, as nanopartículas manufaturadas e as partículas ultrafinas surgem como um risco emergente[†] para a saúde humana e para o ambiente.

Um dos parâmetros de avaliação da qualidade do ar é a matéria particulada, que consiste numa complexa e variável mistura de partículas, as quais, suspensas no ar, podem variar em tamanho, forma e composição química¹², sendo uma combinação de partículas sólidas muito finas tais como poeiras, pólenes, fungos, cinzas e fuligem ou de partículas líquidas, tais como, os aerossóis^{12,51}.

A avaliação e a análise destes riscos ocupacionais assumem um papel preponderante para minimizar eventuais danos a nível da saúde da população exposta devendo, desde já, ser implementado o princípio da prevenção.

Será necessário assegurar a interligação e o equilíbrio entre a evolução tecnológica e a garantia da segurança (nanotecnologias, nanomateriais e nanopartículas), por forma a que se beneficie da inovação, mas tendo sempre em vista a proteção do ambiente e da saúde humana⁵².

1.1 PARTÍCULAS INALÁVEIS E RESPIRÁVEIS

Em 2000 as diretrizes de qualidade do ar da Organização Mundial de Saúde⁵³, relacionaram os dois indicadores de matéria particulada (PM₁₀ e PM_{2,5}), sendo que, a matéria particulada no intervalo entre os 10 µm e os 2,5 µm corresponde à fração grossa e é considerada inalável, podendo assim atingir a região torácica (traqueia e os brônquios). Já a matéria particulada

*“As nanotecnologias são definidas como atividades que incluem o desenho, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas através do controlo da forma e tamanho à escala nanométrica, ou seja, do nanómetro (nm) correspondente a 10⁻⁹ m. Para comparação, refira-se que um cabelo humano tem aproximadamente 40 000 nm de diâmetro e um glóbulo vermelho, uma área de 7 000 nm²”⁵⁹.

†Segundo a Agência Europeia para a Segurança e a Saúde no Trabalho, um risco emergente é qualquer risco simultaneamente novo e que está a aumentar. Este aumenta se o número de perigos que conduzem ao risco estiver a aumentar – se a probabilidade da exposição aos perigos estiver a aumentar – ou então se os efeitos dos perigos na saúde dos trabalhadores estiverem a agravar-se.

entre 2,5 μm e 0,1 μm é designada como a fração fina e é considerada respirável porque pode alcançar a região alveolar, nomeadamente, os bronquíolos e os alvéolos⁵⁴.

Em relação à matéria particulada de diâmetro inferior a 0,1 μm (<100 nm) esta é denominada de fração ultrafina. Se estas partículas forem constituídas por três dimensões⁵⁵ à escala nanométrica, são consideradas como nanopartículas^{12,13}. Quanto menor for a partícula maior será a probabilidade de penetração no aparelho respiratório, ficando o indivíduo exposto a níveis mais elevados de oligoelementos e toxinas⁵⁴.

A *Environment Protection Agency*⁵¹ dos Estados Unidos da América divide as partículas pelo seu tamanho, ou seja, em duas categorias: partículas grossas inaláveis – partículas maiores que 2,5 μm e menores que 10 μm e partículas finas – partículas com menos de 2,5 μm .

Segundo Pope e Dockery⁵⁶ a distribuição de tamanho de partículas no ar ambiente inclui as partículas grosseiras, partículas finas e partículas ultrafinas.

É também prática comum classificar as partículas pelas suas propriedades aerodinâmicas, porque: a) essas propriedades regulam o transporte e a remoção das partículas do ar; b) regem a sua deposição no sistema respiratório e c) estão associadas à composição química e às fontes de origem.

As partículas atmosféricas são emitidas por uma grande variedade de fontes naturais e antropogénicas⁵⁷. A sua proveniência influi tanto as propriedades físicas (massa, dimensões, densidade, etc.) como a composição química das mesmas. As partículas podem ser classificadas como primárias ou secundárias, dependendo do seu mecanismo de formação⁵⁷.

A emissão de partículas primárias é muito reduzida para o total de concentração (diminuíram 14% na última década), a maioria trata-se de matéria particulada e é constituída por partículas secundárias.

As partículas primárias são libertadas diretamente da sua fonte, principalmente pela combustão, para a atmosfera. As principais fontes são o transporte rodoviário, a combustão estacionária (principalmente a combustão doméstica de carvão) e os processos industriais. A terra e o mar também são fontes de partículas primárias, através das poeiras transportadas pelo vento e da formação de partículas de aerossóis provenientes do mar⁵⁸.

Assim, a influência das emissões de partículas de origem natural sobre as concentrações de PM_{10} é muito importante nos Países do Mediterrâneo, nomeadamente no Sul da Europa. Os padrões geográficos e climáticos específicos desta região poderão ser responsáveis por valores de PM_{10} relativamente elevados conhecidos como níveis de fundo⁵⁷.

As partículas secundárias são, posteriormente, formadas na atmosfera como resultado de reações químicas, produzindo substâncias de baixa volatilidade que, conseqüentemente, se condensam em fase sólida ou líquida tornando-se matéria particulada. Comparando com as partículas primárias, os processos químicos envolvidos na formação das partículas secundárias são relativamente mais lentos e a sua persistência na atmosfera é prolongada.

Alguns estudos epidemiológicos da população em geral têm demonstrado associações entre a exposição a partículas (poluição atmosférica) e aumento da morbidade e mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares^{14–16}.

Num estudo desenvolvido por Moreira *et al.*⁵⁹ verificou-se que um terço das urgências pediátricas hospitalares é de natureza respiratória, destacando-se quatro patologias principais: infecção aguda das vias aéreas superiores, infecção aguda das vias aéreas inferiores, asma e pneumonia. Tendo-se, à data, aferido as variáveis ambientais mais relevantes para avaliar os impactos da poluição atmosférica por matéria particulada (PM) na saúde respiratória infantil, identificando um desfasamento temporal, de poucos dias, entre as ocorrências de elevadas concentrações de partículas e os efeitos respiratórios na população⁵⁹.

Quando se considera que o indivíduo se encontra exposto à emissão de determinados poluentes é particularmente importante a exposição às frações mais finas, tais como, nanopartículas[‡] e partículas ultrafinas[§].

As partículas ultrafinas são tipicamente definidas como partículas com um diâmetro aerodinâmico menor que 0,1 µm. O ar ambiente (ambientes urbanos e industriais) acolhe constantemente emissões de partículas ultrafinas de fontes relacionadas com a combustão, como as provenientes dos veículos, e de reações fotoquímicas atmosféricas. Essas partículas ultrafinas (primárias), no entanto, têm uma vida muito curta (minutos a horas) e crescem rapidamente (por coagulação e/ou condensação) para formar agregados (complexos maiores), mas normalmente permanecem como parte de PM_{2,5}⁵⁶.

Alguns estudos demonstram efeitos adversos para a saúde associados à exposição a partículas ultrafinas^{17–20}, no entanto, ainda existem incertezas sobre o papel das partículas finas, ultrafinas e nanopartículas, em relação a outros poluentes atmosféricos que causam efeitos adversos para a saúde.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS)⁶⁰, “a medida do tamanho de uma partícula, dada pelo seu diâmetro aerodinâmico, é definida pelo diâmetro de uma hipotética esfera de

[‡] Nanopartícula – nano-objeto com as três dimensões à escala nanométrica⁵⁵

[§] Partículas ultrafinas (PM 0,1 µm) = 100 nm

densidade 1 g/cm³ com a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão, independente do seu tamanho geométrico, forma e densidade real”. Os efeitos biológicos são dependentes do tamanho, designadamente as interações célula-partícula. Além do tamanho a complexa interação de parâmetros, tais como a razão de aspeto, a base química, o estado de aglomeração, o estado físico, as propriedades de superfície e outros parâmetros, irão influenciar as interações biológicas e ambientais associadas aos materiais.

A Norma Portuguesa 1796⁶¹ “para agentes químicos presentes no ar inalado, tais como as partículas sólidas em suspensão, refere que o risco potencial depende do tamanho das partículas e da concentração mássica, devido:

- Aos efeitos do tamanho da partícula no local de deposição no trato respiratório;
- À tendência de grande parte das doenças profissionais estarem associadas à deposição do(s) agente(s) em determinadas áreas do trato respiratório⁶¹, mais concretamente, devido à interação das partículas e células (fagocitose).

Alguns autores⁶² mencionam a existência de diferenças entre as partículas ultrafinas e as nanopartículas (principalmente as manufaturadas) tais como: a proveniência das partículas (origem), a relação área de superfície e volume, a composição, a homo ou heterogeneidade, a distribuição de tamanho, o potencial oxidante e vias potenciais de exposição (*cf.* Quadro 1). Já os potenciais efeitos adversos para a saúde induzidos pelas nanopartículas são ainda amplamente desconhecidos, ao contrário das partículas ultrafinas onde são conhecidos alguns desses efeitos.

Quadro 1 - Partículas Ultrafinas e Nanopartículas⁶²

	TIPO DE PARTÍCULA	
	PARTÍCULAS ULTRAFINAS (PM 0,1 µm=100 nm)	NANOPARTÍCULAS (NP)
Fonte	Combustão	Manufaturadas (síntese controlada)
Área superfície/volume	Elevada	Elevada
Uniformidade	Reduzida	Alto (tamanho, forma e funcionalidade)
Químicos Orgânicos	Alto	Baixo
Impurezas metálicas	Elevada	Varia
Reatividade com o Oxigénio	Sim	Varia
Via Exposição	Inalatória	Inalatória, pele, ingestão e invasiva
Efeitos adversos à saúde	Sim	Desconhecidos

No entanto, existem outras referências em termos de literatura que mencionam que as nanopartículas e as partículas ultrafinas com diâmetro inferior a 100 nm, tem designações consideradas como equivalentes, a denominação de nanopartícula é aplicada às partículas que são produzidas para o efeito e destinadas a uso industrial, e as partículas ultrafinas são as resultantes de um processo de produção que surgem como subproduto ou resíduo⁶³.

Segundo Popovic *et al.*⁶⁴ as partículas ultrafinas encontram-se entre os $0,01 < d < 0,1 \mu\text{m}$.

A DNP CEN ISO/TS 80004-1⁶⁵ e a DNP ISO/TS 12901-1⁵⁵, define partícula ultrafina como as partículas com um diâmetro equivalente menor que $0,1 \mu\text{m}$, e nanopartícula como o nano-objeto com as três dimensões externas à escala nanométrica, respetivamente.

Uma partícula à escala nano tem uma relação superfície/volume que pode modificar as suas propriedades físicas, químicas, óticas e magnéticas e fazer com que este reaja de maneira distinta das outras com os fluidos biológicos⁶⁶.

É evidenciado por diversos autores que as nanopartículas estão aptas a entrar no organismo através da pele, pulmões e translocar para órgãos e tecidos afastados da zona de entrada⁶⁷, sendo também capazes de originar vários efeitos a nível ambiente, nomeadamente, na água, no solo e no ar⁶⁶.

A nível de saúde muitas das pesquisas são delineadas como base numa analogia à exposição humana à sílica e ao amianto⁶⁸. Estas partículas são bio persistentes e bio cumulativas no organismo, especialmente nos pulmões, no cérebro e no fígado^{63,69}.

Face às características dos nanomateriais e das nanopartículas, e à interação destes com os ecossistemas, já existem estudos que referem a retenção dos mesmos a nível do ambiente⁶⁶.

1.1.1 NANOPARTÍCULAS, NANOFIBRAS, NANOTUBOS E NANOFIOS (NOAA)^{||}

O termo “NOAA”⁵⁵, é aplicável a materiais de engenharia constituídos por nano-objetos, tais como nanopartículas, nanofibras, nanotubos e nanofios, bem como os agregados^{**} e os aglomerados[¶] destes materiais. Esta designação, aplica-se aos NOAA na sua forma original ou

^{||} *Nano-objects, and their aggregates and agglomerates greater than 100 nm.* Nano-objetos, seus aglomerados e agregados

^{**} Partícula que compreende partículas fortemente ligadas ou fundidas, em que a área da superfície externa resultante poderá ser significativamente menor do que a soma das áreas de superfície calculadas, das componentes individuais.

[¶] Conjunto de partículas ou agregados fracamente ligados ou misturas dos dois, em que a área da superfície externa resultante é similar à soma das áreas da superfície dos componentes individuais, podendo ser reversível.

quando incorporados em materiais ou preparações, a partir dos quais podem ser libertados, no decorrer do seu ciclo de vida.

Em diferentes condições ambientais e com o objetivo de melhorar as estimativas de exposição é necessário conhecer a relação entre as nanopartículas que são emitidas e a saúde humana. São estes dados que permitem o desenvolvimento de estratégias de controlo para minimizar e reduzir a exposição do Homem e os riscos para a saúde. Estes resultados também possibilitam analisar e melhorar o normativo legal em vigor⁶⁶.

Os impactos e os riscos podem estar relacionados com danos concretos na saúde e no ambiente, existindo já alguns estudos que os permitem identificar, e que os relacionam diretamente com as quatro características específicas das nanotecnologias.

A primeira característica é a escala: as nanopartículas são tão pequenas que permanecem na atmosfera podendo ser inaladas e entrar na corrente sanguínea ou até penetrarem na epiderme. As consequências são imprevisíveis, tanto mais que não existe um único tipo de nanopartículas, podendo resultar em diversos efeitos não se conseguindo avaliar a toxicidade destas nanopartículas⁶⁸.

A segunda característica é que, na escala nano, a matéria viva e não viva se confundem. Dada esta diferença entre o biótico e o abiótico, os investigadores defendem a hibridação de implantes, sensores e distribuidores de drogas para uso humano, sendo já conhecidos alguns efeitos adversos⁶⁸.

Outra das características dos NOAA é ter propriedades físicas diferentes dos mesmos materiais numa escala superior.

Já o ciclo de vida de um NOAA ou de um produto que contenha esse tipo de materiais é constituído por várias fases. Em todas as fases pode haver exposição, quer humana quer ambiental, portanto é indispensável conhecer os efeitos para a saúde e para o ambiente dos nanomateriais. O transporte e transformação de nanomateriais, *in vivo*, deve ser explicado e a avaliação da resposta biológica deve ser realizada através do conhecimento das doses externas e internas, bem como as possíveis vias de exposição do corpo humano⁷⁰.

Por último, é importante considerar a questão da interdisciplinaridade que a área das nanotecnologias requer, ou seja, a convergência de múltiplos saberes científicos⁶⁸.

Não existem ainda leis específicas no âmbito dos NOAA, de modo a regularem a proteção da saúde e do ambiente aquando da exposição a nanopartículas. Encontram-se apenas algumas

referências em normativo internacional e nacional (tais como normas ISO, relatórios e manuais).

Isto deve-se essencialmente ao facto de a nanotecnologia ser uma área emergente e a investigação ser ainda reduzida e pouco elucidativa dos eventuais efeitos na saúde da população exposta.

1.1.2 PROCESSOS E FONTES DE EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL

Atualmente muitos processos industriais produzem partículas na dimensão nano, e algumas podem ser consideradas como partículas ultrafinas (apenas uma das dimensões à escala nano). Nestes processos podemos distinguir dois tipos de exposição profissional: *i)* aquela que está relacionada com processos de produção de nanomateriais ou nano-objetos e que libertam nanopartículas; *ii)* e a proveniente de uma manipulação ou produção intencional de materiais à escala nano^{48,63}.

A exposição a partículas ultrafinas e nanopartículas, pode acontecer em várias situações e contextos de trabalho sendo um deles o industrial (*cf.* Quadro 2) e com diferentes tipos de processos térmicos, mecânicos e de combustão.

Quadro 2 – Processos e fontes de potenciais emissões de nanopartículas e partículas ultrafinas⁶³

TIPO DE PROCESSOS	EXEMPLOS DE FONTES DE EMISSÃO
Térmicos	Fundição de metais (aço, alumínio, ferro, entre outros...); Metalização e galvanização; Soldadura de metais; Corte de metais (p. ex. a laser); Tratamento térmico de superfícies e, Aplicação de resinas e ceras.
Mecânicos	Maquinação, lixar e, Perfuração, polimento.
Combustão	Emissões de motores diesel ou a gás; Centrais de incineração, térmicas e crematórios e, Fumeiros, aquecimento a gás.

Segundo os mesmos autores⁶³, os principais critérios que influenciam o grau de exposição são: a proveniência das nanopartículas, as quantidades utilizadas, os métodos, a duração, a frequência das atividades de acordo com as tarefas prescritas, a capacidade de as partículas permanecerem em suspensão no ar ou nas superfícies de trabalho e os meios de proteção coletiva e individual existentes.

Por analogia com o que acontece com a matéria particulada, as vias de exposição humana a nanopartículas poderão incluir a inalação, o contacto dérmico e a ingestão ou combinações destas vias^{25,59}. As nanopartículas são capazes de atravessar a barreira protetora da epiderme, podendo mesmo penetrar para além da derme⁷¹, esta situação realça a importância da exposição por contacto dérmico.

No entanto, é muito provável (e há já alguma evidência científica que o demonstra) que a via mais importante de exposição humana a nanopartículas seja a inalatória^{6,7,35,59,72-79}.

“Por esta via, e devido ao seu tamanho e demais características, é altamente plausível a hipótese de que as nanopartículas possam atingir a região alveolar e ter um comportamento semelhante ao das partículas finas, dando origem a processos inflamatórios nos pulmões e à subsequente morbi-mortalidade cardiopulmonar”⁵⁹. É também admissível, havendo indicações nesse sentido, que as nanopartículas possam transitar do sistema respiratório para outros órgãos e provocar outros efeitos na saúde, no entanto, estes ainda se encontram por estabelecer²⁶.

De acordo com a OMS^{80,81}, 8% dos cancro de pulmão e 12% das mortes por doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC), têm origem na exposição ocupacional. Sendo que, os riscos ocupacionais representam 13% das DPOC, 11% da asma e 9% do cancro do pulmão.

Estes riscos podem aumentar dado à crescente emissão e à gradual exposição humana a nanomateriais e nanopartículas, nomeadamente, em contexto ocupacional devido às atividades laborais e condições de trabalho desajustadas para a produção destes novos materiais^{26,59}.

Na avaliação ambiental a dose nos seres humanos não é avaliada diretamente, mas é estimada a partir da exposição, o que para partículas em suspensão no ar é uma combinação da concentração das partículas, da taxa de inalação, da eficiência da deposição no trato respiratório que é específica do tamanho da partícula, e da duração da exposição⁵⁵.

Os fumos emitidos nos processos de soldadura são considerados como um grupo importante de poluentes do ar ocupacional, tendo sido recentemente classificados pela IARC⁵, como cancerígenos (Grupo I).

Na constituição destes fumos existem partículas e nanopartículas que podem formar-se a partir de muitos materiais, incluindo metais e óxidos, entre outros. Embora as partículas primárias apresentem uma forma compacta, estes materiais frequentemente só estão disponíveis sob a forma de aglomerados ou de agregados.

A soldadura é o processo de união de materiais com recurso ao uso de calor, e/ou aquecimento, e/ou fusão parcial das partes a serem unidas^{44,82}.

A soldadura elétrica foi introduzida na década de 1940 e a soldadura manual de arco metálico tornou-se o método predominante. Os eletrodos (revestidos e não revestidos) com ácido foram utilizados até o início dos anos 1950. Esses eletrodos produziam muitos fumos de soldadura.

Na década de 1970 a soldadura com gás de proteção e a soldadura com eletrodo não consumível de tungstênio foram introduzidas. A soldadura em alumínio e em aço injetado com zinco ocorreu, ocasionalmente, antes de 1970 e, até 1976, a soldadura foi realizada principalmente em aço macio. A partir de 1977 o aço inoxidável foi introduzido gradualmente e, em 1990, já cerca de 50% da soldadura realizada era com aço inoxidável⁷⁸.

Segundo a *American Welding Society* (AWS), define-se soldadura como "um processo de união de metal, em que a coalescência é produzida por aquecimento até à temperatura adequada, com ou sem a utilização de metais de enchimento^{46,83}.

De acordo com a mesma sociedade⁸³, estima-se que 0,2 a 20% da população trabalhadora nos países industrializados, pratique atividades de soldadura.

Em 1990, o *International Agency for Research in Cancer* (IARC)⁸⁴ estimou que cerca de três milhões de trabalhadores em todo o mundo exerciam uma atividade em que a soldadura estava envolvida, e que este número provavelmente aumentaria.

Na Europa o número estimado em 2011 era de cerca de 1,8 milhões, incluindo soldadores a tempo inteiro e a tempo parcial⁷⁵, atualmente estima-se que estejam no ativo 1,1 milhões de trabalhadores.

De uma forma generalizada podemos dividir os processos de soldadura em três classes. O primeiro baseia-se no "uso de calor, aquecimento e fusão parcial das partes a serem unidas, denominado processo de soldadura por fusão. Já o segundo, baseia-se na deformação localizada das partes a serem unidas, que pode ser auxiliada pelo aquecimento dessas até uma temperatura inferior à temperatura de fusão, conhecido como processo de soldadura no estado sólido"⁸⁵. No último processo, conhecido como brasagem, o metal base não é fundido, apenas ocorre a fusão do metal de adição a altas temperaturas, podendo os metais presentes nos cordões depositados vaporizarem.

A partir do século XIX (cf. Figura 1) o processo de fusão utilizado pelo ferreiro através da concentração de calor, na zona a ligar, deu lugar a variados processos de soldadura mais eficazes e tecnologicamente mais evoluídos onde o arco elétrico foi pioneiro e deu origem a uma evolução de consumíveis com características diversificadas⁸⁶.

Esta evolução dos processos de soldadura tem sido constante ao longo dos tempos, e o seu desenvolvimento tem paralelismo com o progresso dos materiais e tecnologias, estando em constante crescimento até à atualidade.

A qualidade da soldadura e a competitividade económica são fundamentais no processo de fabrico de componentes metálicos.

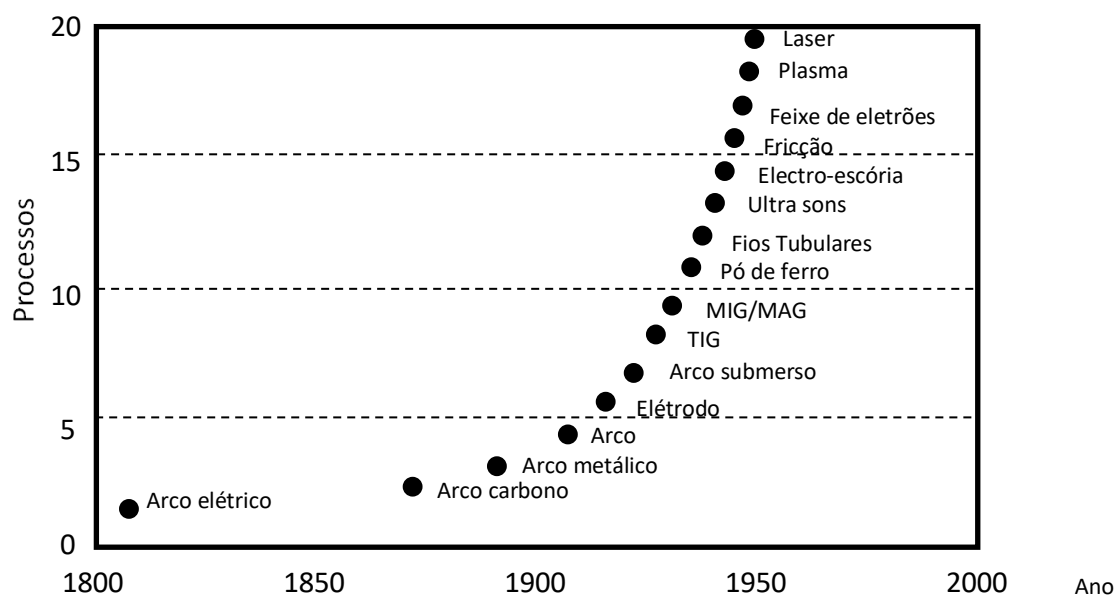


Figura 1 – Desenvolvimento dos processos de soldadura⁸⁶

Os vários elementos e compostos dos materiais de soldadura e do material de base são vaporizados como resultado do calor intenso produzido pelo arco de elétrico. A sequência geral de formação dos fumos de soldadura, após a vaporização, é a seguinte: 1) as partículas de aerossol serão nucleadas de forma homogênea a partir do vapor supersaturado; 2) as partículas podem crescer por condensação e/ou coagulação; 3) podem apresentar uma estrutura de “núcleo-concha” por condensação devido a uma pressão de vapor variável, ou devido à separação de fase líquida; 4) formar um óxido em redor do núcleo metálico devido à exposição da partícula de aerossol à atmosfera rica em oxigênio; 5) reagir completamente com oxigênio para formar óxidos metálicos; e 6) coagular para formar aglomerados de partículas de aerossol⁸⁷.

Assim, e para uma melhor compreensão dos fatores passíveis de gerar os fumos de soldadura, é fundamental a compreensão dos principais processos e dos fenómenos que os descrevem, bem como dos padrões inerentes a cada método em estudo e, conseqüentemente, os efeitos e influência dos mesmos.

2.1 SOLDADURA POR ARCO ELÉTRICO

Uma grande diversidade de processos de soldadura por fusão, com larga aplicação industrial, utiliza como fonte de calor o arco elétrico gerado pela passagem da corrente elétrica através de um condutor gasoso no qual se modifica energia elétrica em calorífica⁴⁸.

Segundo Rosado⁸⁸ o estudo do arco elétrico é de extrema importância para a compreensão do processo de soldadura porque:

- O arco elétrico é a fonte de calor que funde o material e cria o banho de fusão;
- As altas temperaturas e as forças eletromagnéticas, além da grande velocidade do fluxo de plasma, levam a intensas reações químicas e provocam a homogeneização do banho de fusão;
- As forças geradas no arco são as principais responsáveis pela transferência do metal desde o eletrodo até à peça e,
- Em grande parte, o projeto da fonte de alimentação é determinado pela necessidade de estabilizar o arco.

Embora existam vários processos de soldadura, por arco elétrico, os dois utilizados mais amplamente são:

- Soldadura por arco elétrico com gás de proteção e com eletrodo de tungsténio (não consumível), GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), também conhecida como soldadura TIG (*Tungsten Inert Gas*);
- Soldadura por arco elétrico com gás de proteção, GMAW (*Gas Metal Arc Welding*), também conhecida como soldadura MIG/MAG (MIG – *Metal Inert Gas* e MAG – *Metal Active Gas*).

2.1.1 Corrente Alternada e Corrente Contínua

Nos processos de soldadura por arco elétrico utilizam-se dois tipos de corrente^{48,87}:

- Corrente alternada;
- Corrente contínua.

Segundo o mesmo autor⁴⁸ a seleção do tipo de corrente e polaridade depende, principalmente, do processo de soldadura e do tipo de eletrodo, da proteção gasosa, da potência do arco e do material a soldar.

A utilização da corrente contínua em relação à corrente alternada traz alguns benefícios, entre os quais podemos referir a ocorrência de um arco mais seguro e, uma vez que a polaridade é persistente, é mais fácil regular a passagem do metal através do arco^{69,89}.

A corrente alternada na soldadura TIG funciona como uma variação da corrente contínua com uma frequência regular. O nível mais elevado da corrente de impulsos é geralmente selecionado para dar uma adequada penetração à soldadura, enquanto o nível mais baixo, ou corrente de fundo, tem por finalidade manter um arco estável⁹⁰.

Ao contrário do que acontece com a corrente contínua, a corrente alternada permite que a energia térmica necessária para fundir o material de base seja fornecida apenas durante o pico dos impulsos de corrente, para breves intervalos de tempo, permitindo que o calor se possa dissipar no material de base, conduzindo a uma zona mais reduzida afetada pelo calor. Esta técnica garante uma boa qualidade de soldadura, em situações específicas, onde a precisão sobre a penetração e a entrada de calor são fundamentais⁹¹.

As vantagens deste processo traduzem-se na melhor estabilidade do arco, maior profundidade da solda relativamente à largura, tamanho do grão da soldadura mais equilibrado, reduzida porosidade, baixa deformação, redução da zona afetada pelo calor e melhor controlo da entrada de calor⁹². De uma forma geral, a corrente alternada é mais adequada para a união de materiais de fina e média espessura, como por exemplo, chapas de aço inoxidável e para aplicações onde o controle da qualidade da soldadura é fundamental⁹³.

2.1.2 Soldadura TIG

A soldadura por arco elétrico com gás de proteção (GTAW), também conhecida como soldadura TIG, é um processo de soldadura em que o arco elétrico é estabelecido entre um eletrodo de tungsténio, não consumível, e o material base utilizando um gás inerte de proteção⁴⁶.

O arco elétrico forma-se no seio do gás inerte, o qual tem a função adicional de proteger da oxidação o eléctrodo de tungsténio e o metal fundido, para além de facilitar a passagem da corrente eléctrica necessária ao processo de soldadura⁹⁴.

A escolha do tungsténio está relacionada com o seu elevado ponto de fusão, que permite a redução do desgaste do eléctrodo, e a sua emissividade que facilita o estabelecimento do arco e a sua manutenção⁸⁶.

Segundo os mesmos autores Santos e Quintino⁸⁶, a função principal do arco elétrico é o fornecimento do calor para fundir o material de adição e criar o banho de fusão. O material de adição, quando necessário, é adicionado através de uma vareta (cf. Figura 2).

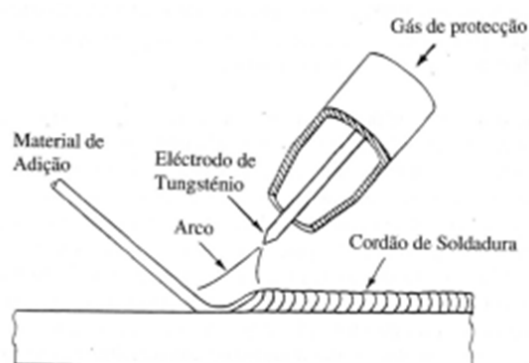


Figura 2 - Processo de soldadura TIG⁸⁶

O processo TIG é usado em ligas metálicas que exigem uma elevada qualidade de soldadura e ausência de contaminação atmosférica. Os metais reagentes e refratários, tais como: o titânio, o zircónio e o nióbio, onde as quantidades muito pequenas de oxigénio, azoto e hidrogénio podem causar a perda de ductilidade e da resistência à corrosão, são exemplos da utilização deste processo de soldadura^{95,96}.

Este processo é também utilizado na soldadura de chapas finas pela sua facilidade de controlo mesmo com a utilização de correntes muito baixas, da ordem de 2 a 5 Amperes (A)⁹⁵.

No processo de soldadura TIG a vaporização do metal está limitada ao banho de fusão. Esta vaporização é o fator mais importante na produção dos fumos de soldadura⁹⁴.

A soldadura realizada com base neste processo é limpa (isenta de salpicos), livre de resíduos ou escórias e, frequentemente, não requer nenhum tratamento posterior mesmo quando usada para a deposição de metal de enchimento⁹⁴.

A principal desvantagem do processo TIG, com alimentação manual, é a sua baixa taxa de deposição do metal de enchimento⁹⁷.

Os gases de proteção utilizados são, geralmente, o argon e o hélio (como gases inertes) ou uma mistura de ambos. Em alguns casos pode ser adicionado também hidrogénio⁹⁸.

A adição de hélio ou hidrogénio ao argon aumenta a densidade do fluxo de calor na peça de trabalho^{99,100}.

Consequentemente, o calor ou a energia consumida num arco de hélio é, aproximadamente, 1,7 vezes maior que para um arco de argon, para uma dada corrente de soldadura⁹⁵.

Esta característica de tensão mais baixa do arco com o argon é útil na soldadura manual de chapas finas. Na soldadura vertical e em plataformas horizontais (soldadura ao alto), o baixo nível de calor gerado reduz a tendência de escorrência da soldadura⁹⁵.

Nos processos de soldadura TIG o argon é utilizado com maior frequência devido à maior estabilidade do arco e ao reduzido custo, comparativamente ao hélio⁹⁷.

2.1.3 Soldadura MIG/MAG

A soldadura por arco elétrico com gás de proteção, sigla em inglês GMAW (*Gas Metal Arc Welding*), também designada como soldadura MIG/MAG (MIG – *Metal Inert Gas*) e (MAG – *Metal Active Gas*), é um processo de soldadura por fusão.

É denominado MIG o processo de soldadura que utiliza um gás inerte de proteção, ou seja, um gás como o argon ou o hélio, e que não tem nenhuma atividade aquando da fusão dos materiais. Este processo iniciou-se com a soldadura do alumínio e utiliza uma corrente elétrica contínua¹⁰¹.

Segundo o mesmo autor¹⁰¹ quando a proteção gasosa é feita com um gás (ativo) que interage com a fusão dos materiais (normalmente CO₂), o processo é denominado MAG.

A fusão do material de adição e do material de base é alcançada através do calor propagado pelo arco elétrico na presença de um gás de proteção^{48,69}.

Concretamente no processo MIG/MAG o material de adição é proveniente de um fio sólido contínuo (consumível) que é acionado na tocha de soldadura⁶⁹.

É o processo de soldadura mais utilizado, atualmente, na indústria. Este facto está relacionado com a sua elevada flexibilidade que permite executar a soldadura de uma grande variedade de materiais e espessuras e o seu considerável potencial de automatização e robotização.

Já o *Flux-Cored Arc Welding* (FCAW), é também um processo de soldadura por arco elétrico que utiliza arames tubulares. Este método tem como objetivo rentabilizar as mais valias da soldadura por arco submerso com as do MAG convencional.

Para além dos parâmetros de soldadura é necessário ter em conta o material de base (material que constitui as partes a unir), ou seja, o material do qual são constituídas as peças que necessitam do processo de soldadura bem como os elétrodo (material de adição a utilizar).

O material de adição é aquele que é usado como enchimento no processo de soldadura, preenchendo as folgas entre as superfícies a unir. Este material é da mesma natureza e será usado para assegurar a continuidade de propriedades, no caso da soldadura por fusão, de chapas ou peças relativamente espessas.

O elétrodo tem como função principal conduzir a corrente elétrica até o arco, sendo que, em meados da década de 1950, começaram a ser usados os elétrodo revestidos.

Os elétrodo revestidos constituem um elemento essencial para o escorvamento do arco elétrico e são, simultaneamente, material de adição, o qual após ser depositado vai constituir, juntamente com o metal base, o cordão de soldadura. O elétrodo é, em grande medida, responsável pelas características mecânicas e físicas do cordão de soldadura, constituindo um elemento fundamental no processo de soldadura⁸⁶.

Os mesmos autores Santos e Quintino⁸⁶, referem que o elétrodo revestido é formado por dois elementos, “uma vareta que constitui a alma metálica e um revestimento constituído por materiais minerais ou orgânicos”⁸⁶, que tem como principal função a condução da corrente elétrica e o fornecimento de material à junta. Os revestimentos são, assim, produtos complexos e podem ser classificados em três categorias: função elétrica, função física/mecânica e função metalúrgica.

De modo a obter-se uma maior racionalização dos produtos existentes os elétrodo revestidos são classificados de acordo com sistemas propostos por diferentes entidades como a *American Welding Society* (AWS), Comité Europeu de Normalização (CEN), *International Organization for Standardization* (ISO), Norma Portuguesa (NP), entre outros.

No entanto, os elétrodo podem também ser classificados, independentemente de um conjunto de especificação, em função da composição química do seu revestimento.

2.1.3.1 Processo de Transferência do Material

O modo de transferência do metal é influenciado pelo tipo do fio de enchimento, tensões e intensidades de corrente, gama de eletrodos, polaridade e gás de proteção⁴⁶.

O processo de soldadura MIG/MAG utiliza um eletrodo consumível alimentado, continuamente, para o banho de fusão. Se a fusão do eletrodo for equilibrada pela velocidade com que o fio é alimentado em direção à peça a soldar, então o processo funcionará de uma forma contínua e estável. Um ajuste incorreto destes parâmetros, que implique um desequilíbrio entre a taxa de fusão do eletrodo e a velocidade de alimentação do mesmo, pode desencadear, a extinção do arco provocada por curto-circuito ou um arco excessivamente longo⁹⁴.

Este processo de soldadura tem vindo a ser alvo de um desenvolvimento contínuo com o objetivo de se atingir um arco elétrico estável durante esta atividade, permitindo obter uma boa transferência do metal fundido, a redução da emissão dos fumos de soldadura, um bom índice de qualidade e bons indicadores de produtividade no desempenho do processo⁹⁴.

Esta transferência desempenha um papel dominante na estabilização do arco, reduzindo os salpicos e fumos e contribui para uma boa aparência e qualidade da soldadura^{46,102}.

Existem três modos de transferência do metal no processo MIG/MAG. O designado modo de curto-circuito, o modo globular e o modo de “spray”. Alguns modos intermediários de transferência de metal acontecem tanto entre os modos de curto-circuito e globular ou entre o globular e modos “spray”¹⁰³.

2.1.3.1.1 Transferência Globular

O modo de transferência globular ocorre na gama média das correntes de soldadura, ou seja, para valores de intensidade de corrente e tensão de soldadura intermédias. Neste modo o diâmetro das gotas fundidas é maior do que o diâmetro de alimentação de fio. Devido ao elevado diâmetro da gota há quantidades mais elevadas de salpicos e fumos, e o arco não têm a estabilidade adequada⁹⁴.

Para Rosado⁸⁸, a transferência globular é, em tudo, semelhante ao “pingar de uma torneira” em que as gotas têm um diâmetro superior relativamente ao eletrodo e a taxa de transferência é pequena e irregular. Este mecanismo de transferência é dominado pelas forças gravitacionais, ou seja, a transferência da gota dá-se quando a força da gravidade for superior à força gerada pela tensão superficial, que está a atuar no sentido de evitar o destacar da gota.

Apesar das forças magnéticas estarem presentes, estas não são significativas devido às baixas correntes que, normalmente, estão associadas a este tipo de transferência.

2.1.3.1.2 Transferência por “Spray”

Este modo de transferência ocorre quando a intensidade da soldadura supera um valor limite, chamado corrente de transição^{69,101}. Na gama de correntes de soldadura mais elevadas o diâmetro das gotas fundidas é geralmente menor do que o diâmetro do fio de alimentação. As características principais deste modo de transferência, são a elevada taxa de metal transferido, a estabilidade do arco e a regularidade da permutação do metal para a peça de trabalho⁶⁹.

Tendo por base a corrente de transição, abaixo desta intensidade de corrente dá-se a transferência globular e acima desta a transferência é caracterizada por gotas muito pequenas (quando comparadas com a transferência globular) que são formadas a uma taxa de centenas por segundo. Neste tipo de transferência as forças magnéticas são as dominantes e são as responsáveis pela aceleração das gotas no arco elétrico. Devido ao facto de as gotas serem mais pequenas que o comprimento do arco não ocorre curto-circuito (a corrente é constante) e a formação de salpicos é reduzida ou mesmo eliminada.

2.1.3.1.3 Transferência por Curto-Circuito

Este processo de transferência de metal advém de quando a velocidade de alimentação do fio sólido ultrapassa a taxa de fusão, contribuindo para que o fio toque no banho de fusão. Este contacto irá provocar o curto-circuito (gota em formação e a peça a soldar) o que antecede o desprendimento da gota⁶⁹. Durante os períodos de curto-circuito o arco extingue-se. Este modo de transferência é caracterizado pela formação de um pequeno arco, velocidades muito elevadas (mais de 10-12 m/minuto) para o alimentador de fio e produção de correntes de soldadura elevadas, na ordem de 250 a 350 A.

Como esta transferência está associada a uma força eletromagnética forte, as gotículas são de tamanho pequeno (não há tempo para alcançarem maior volume) com uma taxa de transferência alta minimizando o efeito da força de tensão superficial. Existe um elevado nível de salpicos¹⁰⁴.

2.1.4 Características dos Gases de Proteção

Os gases de proteção têm como função primordial evitar o contacto do banho de fusão com a atmosfera. Esta proteção é de grande relevância para os processos de soldadura, pois grande parte dos metais no estado líquido têm tendência para a formação de óxidos, quando em contacto com a atmosfera⁶⁹.

As reações do oxigénio com os vários elementos de liga e com o carbono, provocam defeitos no cordão de soldadura dando origem a resíduos, porosidade e fragilização do cordão⁸⁶.

Uma correta escolha dos gases de proteção depende dos materiais e dos processos envolvidos.

Além de fornecer um ambiente protetor para o eletrodo e para o banho de fusão, os gases de proteção também influenciam importantes características dos processos de soldadura tais como: características do arco, modo de transferência do metal, penetração e perfil da soldadura⁹⁴.

Os gases mais utilizados na soldadura MIG/MAG são o argon e o hélio e misturas destes gases inertes com o oxigénio e o dióxido de carbono, e no TIG é o argon.

A escolha entre o argon e o hélio depende, essencialmente, do custo destes gases. Na Europa o hélio tem um custo superior ao argon. Relativamente às características, o argon tem uma densidade superior sendo necessário um débito de hélio, cerca de três vezes superior, para se obter uma proteção idêntica à do argon. O hélio possui uma condutibilidade térmica superior dando origem a um plasma com uma distribuição de energia mais uniforme e a cordões de forma mais regular⁸⁶.

2.1.4.1 Argon

O argon é o gás de proteção mais utilizado na soldadura MIG/MAG e TIG. É um gás inerte que pode ser usado no estado natural ou combinado com outros gases (para a soldadura de matérias ferrosas).

Possui uma baixa energia de ionização que promove uma redução na voltagem do arco, facilitando o escorvamento e a manutenção da sua estabilidade, resultando numa menor energia transferida para o banho de fusão.

Para a soldadura de aço de carbono deve juntar-se ao argon um gás oxidante (O_2 ou CO_2), o que torna o arco mais estável reduzindo os salpicos. O arco elétrico criado por este gás faz com

que a zona exterior diminua a densidade energética em relação ao centro do arco, o que implica uma soldadura com uma entrada em forma de “dedo”¹⁰¹.

Trata-se de uma proteção gasosa eficiente, sendo um gás mais económico que o hélio.

2.1.4.2 Hélio

O hélio também é um gás inerte, tem uma energia de ionização alta que se traduz numa maior voltagem do arco e uma maior entrega térmica. Esta entrega térmica, resulta numa penetração mais uniforme comparativamente com o árgon. Devido ao facto deste gás ser relativamente mais caro que o árgon é preferencialmente utilizado, em pequenas quantidades ou em misturas com o árgon como gás predominante. Só em casos especiais é que se utiliza o hélio como gás dominante⁸⁸.

2.1.4.3 Oxigénio

O oxigénio é utilizado em pequenas quantidades na mistura com o árgon, devido ao seu efeito equilibrador⁸⁸. Esta mistura de gases (árgon e o oxigénio), contribui para um cordão de soldadura amplo, com boa profundidade e uniforme.

2.1.4.4 Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono é muito utilizado em processos de soldadura com aços, especificamente na soldadura por arco elétrico, sendo que, o dióxido de carbono vai-se dissociar em monóxido de carbono e oxigénio livre¹⁰¹.

Durante o arco elétrico não é gerado suficiente oxigénio livre para que se possa formar um plasma, sendo muito difícil obter uma transferência por “spray”. Isto leva a que altos níveis de salpicos sejam formados por causa de uma transferência de metal instável. A natureza oxidante deste gás torna-o particularmente efetivo a lidar com superfícies contaminadas com tinta ou ferrugem. A sua alta entrega térmica produz um perfil de soldadura mais redondo e uniforme⁸⁸.

2.2 EMISSÃO DE FUMOS DE SOLDADURA

A soldadura é o principal processo industrial usado para unir metais^{44,83}, que pode produzir fumos nocivos para a saúde dos trabalhadores e estima-se que, 1-2% de trabalhadores (cerca de mais de 3 milhões a nível mundial), estejam sujeitos à ação de fumos e gases de soldadura¹⁰⁵.

Em 2017, a *International Agency for Research on Cancer* (IARC)⁵ considerou os fumos de soldadura como cancerígenos (Grupo I).

Os fumos de soldadura surgem a partir dos materiais de base e de enchimento, nomeadamente, dos revestimentos de proteção desses materiais, dos gases de proteção e também do contacto com o O₂ do ar ambiente, sob a influência da temperatura elevada⁹⁴.

Os fumos de soldadura são misturas complexas de gases e pequenas partículas de compostos de metal que são formados pela vaporização e oxidação de metais durante o processo soldadura⁴.

Para descrever as partículas de metal ou óxidos metálicos transportados pelo ar e que se condensam pelo vapor, o que é o caso da maioria das partículas formadas nos processos de soldadura, utiliza-se o termo "fumo". No entanto, algumas dessas partículas emitidas por esses processos, não são formadas por condensação do vapor, mas a partir da emissão de gotículas líquidas e, portanto, não são tecnicamente partículas de fumos.

Os salpicos provenientes da soldadura são formados por gotículas líquidas e, na maior parte, são muito grandes para permanecer em suspensão no ar; as gotículas pequenas e que não decaem, podem ser denominadas "salpicos de dimensão micrométrica"¹⁰⁶. Para os profissionais envolvidos nesta atividade a designação de fumos de soldadura compreende todas as partículas no ar formadas durante a soldadura, incluindo a pequenas gotas (dos salpicos) à escala micrométrica, apesar de tecnicamente não se dever considerar como fumos de soldadura¹⁰⁶.

Os fumos de soldadura podem ter diferentes morfologias¹⁰⁷, tais como, as partículas esféricas individuais com menos de 20 nm, que são formadas por condensação de vapor, enquanto os agregados de partículas de 20 nm são formados pela colisão de partículas primárias. Os tamanhos das partículas de fumos de soldadura podem ser divididos em três grupos: as ultrafinas ($0,01 < d < 0,1 \mu\text{m}$), as finas ($0,1 < d < 2,5 \mu\text{m}$) e as grossas ($d > 2,5 \mu\text{m}$).

Alguns autores^{87,106,108} classificam os fumos de soldadura em: (1) partículas ultrafinas (menores que $0,1 \mu\text{m}$) formadas por condensação da fase gasosa, com substâncias provenientes do

elétrodo e do material de base; (2) partículas de fumos maiores (maiores que 1 μm) formadas por meios mecânicos, tais como a emissão de gotículas do material, do eletrodo e da fusão dos materiais; e (3) partículas (aglomerados de várias formas e densidades) maiores do que 0,1-0,2 μm , que são principalmente formados por coagulação de partículas ultrafinas. Normalmente, o tamanho dos aglomerados não excede 2-3 μm ^{106,108,109}.

A estrutura heterogênea acima descrita e a composição dos múltiplos elementos das partículas de fumos de soldadura, evidência a diferença relativamente a outros aerossóis presentes em meio industrial.

Apesar do avanço tecnológico com a automatização e a robotização de alguns processos de soldadura, muitos soldadores ainda permanecem expostos aos fumos e gases resultantes desta atividade.

A composição química das partículas que integram esses fumos e gases depende diretamente do processo de soldadura, da composição química dos gases de proteção, do metal de enchimento, do material base, da presença ou não de revestimentos, do tempo da tarefa, do contacto com o ar ambiente e das condições de ventilação.

Assim, as propriedades físicas e químicas dos fumos e também os fatores individuais dos trabalhadores contribuem para a deposição das partículas inaladas. A este respeito, o tamanho de partícula e a densidade, a forma e penetrabilidade, a área de superfície, a carga eletrostática, e a higroscopicidade são as propriedades físicas mais importantes. Além disso, a acidez ou alcalinidade das partículas inaladas são as propriedades químicas que podem influenciar a resposta das vias respiratórias.

Segundo Golbabaie e Khadem⁴⁶, os perigos inerentes aos processos de soldadura podem ser classificados como riscos decorrentes dos agentes físicos e químicos. Os principais incluem os ligados à eletricidade, radiação, calor, chama, fogo, explosão, ruído, fumos de soldadura, gases combustíveis, gases inertes, misturas de gases e solventes.

Relativamente aos gases de soldadura, estes podem ser classificados em dois grupos; alguns gases são usados como gás de proteção e os outros são gerados pelo processo. Os gases de proteção são geralmente inertes, ou seja, sem eventuais efeitos para a saúde, mas podem ser asfixiantes. Já os gases gerados por processos de soldadura (*cf.* Figura 3) são diferentes consoante o tipo de soldadura e podem causar alguns efeitos na saúde, também derivados do tipo de partículas (classificação), que constituem esses fumos.

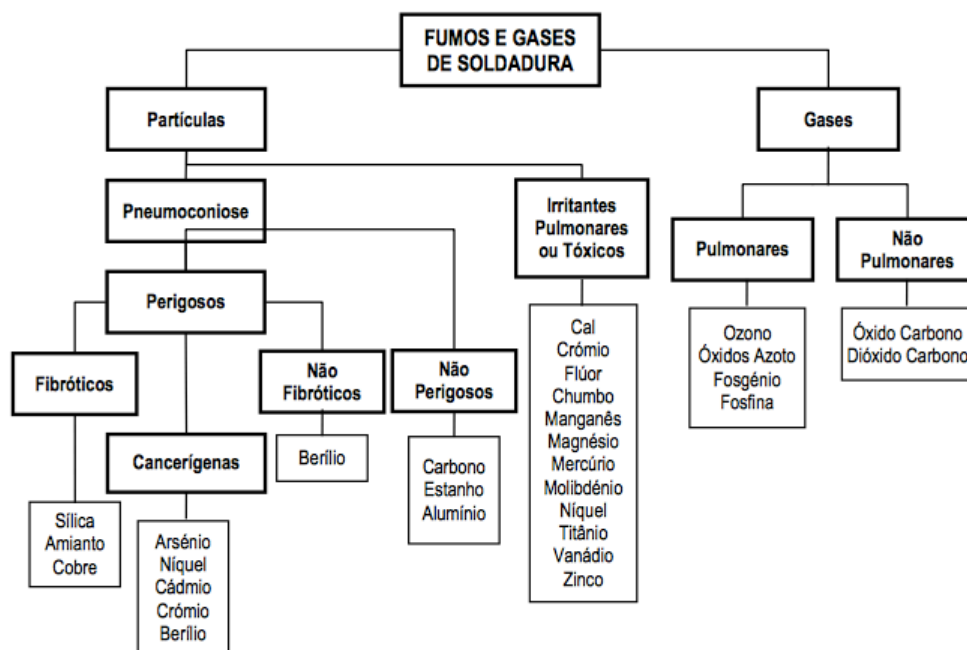


Figura 3 – Partículas e gases constituintes dos Fumos de Soldadura⁸⁵.

Para além dos gases produzidos os principais componentes de emissões de fumos de soldadura, são os óxidos de metais devido ao contacto entre o oxigênio do ar e os metais vaporizados. Os riscos químicos incluem assim as partículas (chumbo, níquel, zinco, óxido de ferro, cobre, cádmio, fluoretos, manganês e crômio) e os gases (monóxido de carbono, óxidos de azoto e ozono). O crômio, o níquel e o manganês não se encontram como elementos puros nos fumos de soldadura. Eles estão presentes como compostos impuros, que não apresentam o mesmo risco tóxico que os elementos puros. O estado de oxidação do crômio e do manganês também afeta a sua toxicidade, pois, todos os aços contêm manganês, enquanto os aços inoxidáveis também contêm crômio e níquel¹⁰⁶.

Cada técnica de soldadura produz uma faixa distinta de partículas com composição e morfologia diferentes e com muitas variáveis, tais como, a intensidade, gás e temperatura do arco e entrada de calor no processo de soldadura; a natureza dos consumíveis, como sejam, os elétrodo; materiais e a duração da soldadura.

Assim, os principais fatores que influenciam a taxa de formação de fumos e a emissão de nanopartículas são: o tipo de soldadura, os parâmetros elétricos do processo (corrente, tensão, indutância); tamanho das gotas de metal; temperatura da gota; modo de transferência do metal; quantidade de salpicos; gás de proteção; composição do metal base; composição do metal de adição e estabilidade do arco (*cf.* Figura 4).

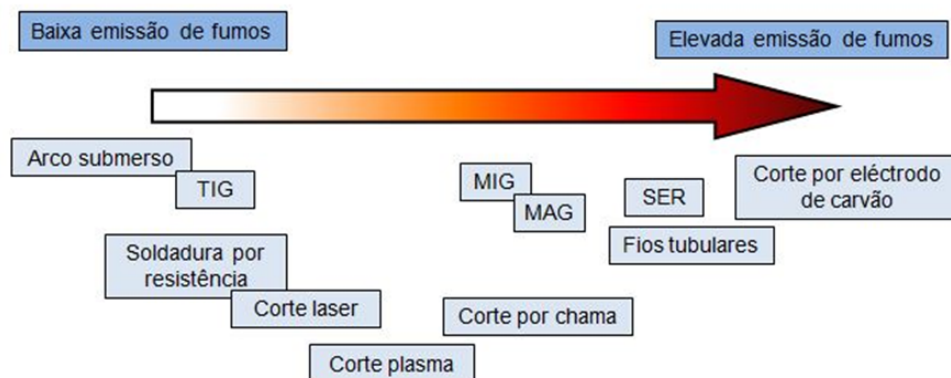


Figura 4 - Emissão de Fumos *versus* Processos de Soldadura⁸⁹.

A partir de estudos que compararam diversos processos de soldadura com proteção gasosa, concluiu-se que os fumos resultantes são formados, principalmente, a partir de gotas de soldadura. Verificou-se que o processo MIG/MAG produz uma quantidade maior de fumos e, associado a este processo está a transferência do metal através da formação de gotas do material em fusão, não acontecendo o mesmo no processo de soldadura TIG. Neste trabalho, concluiu-se ser a criação de gotas a principal responsável pela formação de fumos⁹⁴.

Noutro estudo de Gomes *et al.*¹¹⁰ com o processo de soldadura MAG, verificou-se que o modo de transferência tem efeito na emissão das nanopartículas, assim como, a natureza das misturas gasosas utilizadas nos ensaios realizados. Já o processo de soldadura TIG, reconhecido na indústria como um processo “limpo”, também revelou a existência de valores consideráveis na emissão de nanopartículas.

Com o aparecimento de novos processos de soldadura e consumíveis, o número de trabalhadores expostos tem vindo a aumentar constantemente, assim como o número de publicações com base em estudos epidemiológicos¹¹¹. Ultimamente, a influência das partículas finas, como é o caso das nanopartículas, sobre a saúde humana tem vindo a ser apontada com notável preocupação¹⁰⁶, uma vez que as emissões de nanopartículas em atmosferas de trabalho pode ocorrer devido à manipulação de nanomateriais, mas também nos processos industriais de maior dimensão, como é o caso das operações de soldadura.

As nanopartículas emitidas nos processos de soldadura são consideradas como um grupo importante de poluentes do ar ocupacional, nesse sentido, há autores que referem não ser necessário avaliar a dimensão das partículas e a distribuição de tamanho, nem a sua natureza, quando é feita apenas uma avaliação de risco⁴⁶.

2.2.1 Constituição dos Fumos de Soldadura e Efeitos na Saúde

Os soldadores estão sujeitos à inalação de fumos de soldadura constituídos por nanopartículas^{48,112} de óxidos de metais.

Os fumos de soldadura (*cf.* Quadro 3) podem provocar efeitos a longo prazo nomeadamente: irritação do trato respiratório incluindo doenças pulmonares do tipo asmáticas, efeitos dermatológicos e efeitos crónicos que incluem cancro (nariz, laringe, pulmão)^{48,49,113,114}.

Os efeitos na saúde decorrentes dessa exposição, variam de acordo com a composição desses fumos^{46,48}, podendo desencadear efeitos a curto prazo, tais como a designada febre dos fumos de soldadura ou febre dos fumos metálicos.

Destaca-se o Crómio (VI) que é utilizado nos processos de soldadura de aço inoxidável e na composição dos eletrodos, e que desencadeia nomeadamente: irritação da pele⁷⁸; irritação do trato respiratório^{6,115}; efeitos no nariz e orelhas; efeitos crónicos que incluem cancro do pulmão^{7,8}; danos nos rins e fígado.

O manganês, constituinte de todos os aços é muito usado nos processos de soldadura, e pode desencadear pneumonia química e efeitos crónicos que incluem alterações do sistema nervoso central, pois trata-se de um químico que consegue atravessar a barreira hematoencefálica¹¹⁶. Quando inalado pode depositar-se na nasofaringe, traqueia e alvéolos¹¹⁷.

Os efeitos na saúde não decorrem só dos elementos que os constituem e vão desde danos cardiovasculares, respiratórios e imunológicos, realçando algumas doenças profissionais como o manganismo, siderose; pneumoconiose, asma, bronquiolite, fibrose pulmonar, patologias oncológicas (pulmão, pâncreas e pele), bem como, fotorretinite, cataratas entre outras¹¹⁶.

Quadro 3– Elementos Constituintes dos Fumos de Soldadura e Efeitos na Saúde Humana^{48,113,114}

ELEMENTOS	FONTES	EFEITOS NA SAÚDE
Crómio (VI)	Processos de soldadura de aço inoxidável, fabrico de pigmentos de crómio e elétrodo.	Irritação da pele, irritação do trato respiratório, efeitos no nariz e orelhas; efeitos crónicos que incluem cancro do pulmão, danos nos rins e fígado.
Óxidos de ferro	Processos de soldadura em todos os aços ou metais.	Irritação do nariz e pulmões; siderose (deposição de pós metálicos nos pulmões).
Ferro	Vários processos.	Pode causar coroidite, conjuntivite e retinite, se permanecer nos tecidos oculares.
Manganês	Processos de soldadura, aços de tensão de rutura elevada.	Pneumonia química; efeitos crónicos que incluem distúrbios do sistema nervoso.
Níquel	Processos de soldadura: aço inoxidável, galvanização.	Efeitos dermatológicos, doenças pulmonares do tipo asmáticas, efeitos crónicos incluem cancro (nariz, laringe, pulmão), irritação do trato respiratório, disfunção renal. Irritação dos olhos, nariz e garganta.
Fluoretos	Revestimento de elétrodos, gás de proteção.	Sintomas gastrointestinais; efeitos crónicos incluem problemas de ossos e articulações, líquido nos pulmões e disfunções dos rins.
Ozono	Formado no arco elétrico.	Efeitos agudos incluem líquido nos pulmões e hemorragias; efeitos crónicos incluem alterações nas funções pulmonares.
Óxidos de nitrogénio	Formados no arco elétrico.	Pneumonite, edema pulmonar, bronquite crónica, enfisema e fibrose pulmonar
Monóxido de carbono	Gases de proteção com dióxido de carbono e revestimentos de elétrodos.	Dores de cabeça, náuseas, tonturas, desmaios, morte, efeitos crónicos e cardiovasculares.
Alumínio	Ligas de alumínio e ferramentas de soldadura por fricção linear.	Danos no sistema nervoso central, demência; perda de memória, apatia, tremores graves, fibroses pulmonares e danos pulmonares, este efeito, conhecido como doença de <i>Shaver</i> , é agravado com a inalação de óxidos de ferro e silício.
Silício	Consumíveis/material de adição, ligas de alumínio e ferramentas de soldadura por fricção linear.	Irritações nos pulmões e nas membranas mucosas, irritações nos olhos e pele. Foi também relatado um aumento de doenças tais como escleromas, artrite reumatoide, lúpus e problemas renais.
Magnésio	Consumíveis/material de adição, ligas de alumínio e ferramentas de soldadura por fricção linear.	Irritação nas membranas mucosas e no trato respiratório superior e lesões oculares.
Cobre	Consumíveis/material de adição, ligas de alumínio e ferramentas de soldadura por fricção linear.	Febre dos fumos metálicos com mudanças atroficas na mucosa nasal. Envenenamento crónico por cobre origina a doença de <i>Wilson</i> .
Zinco	Consumíveis/material de adição, ligas de alumínio e ferramentas de soldadura por fricção linear.	Cólicas no estômago, irritações da pele, náuseas, vômitos e anemia. Níveis muito elevados de zinco podem danificar o pâncreas e perturbam o metabolismo de proteína, e causar arteriosclerose. A exposição continuada a cloreto de zinco pode causar doenças respiratórias.

Diversos estudos mostram um aumento de quatro vezes na incidência de asma entre soldadores dos Estados Unidos da América (EUA) em relação à população geral, e uma diminuição de duas vezes na capacidade de resposta das vias aéreas em soldadores *versus* não-soldadores no mesmo ambiente de trabalho⁴⁵.

Os conhecimentos dos riscos toxicológicos e efeitos na saúde provêm de estudos, geralmente de alcance limitado, uma vez que são realizados em linhas celulares ou animais e naturalmente de difícil extrapolação para o Homem. No entanto, há evidências que as partículas ultrafinas de natureza química, relacionadas com a poluição atmosférica e emitidas pelas indústrias ou pelos motores diesel, apresentam características tóxicas capazes de provocar efeitos nocivos na saúde do Homem, tais como, patologias respiratórias (asma, bronquite, rinite) e doenças cardiovasculares⁶³.

A capacidade para que uma partícula se deposite por sedimentação no trato respiratório depende da sua dimensão. Quanto menor o seu tamanho, maior a profundidade a que penetram nas vias respiratórias¹¹⁸. As partículas de dimensões maiores ficam retidas na orofaringe. Muitas destas partículas ao ficarem retidas no muco são digeridas, contribuindo para a fração de ingestão.

As partículas de menor dimensão (nanopartículas) são inaladas até à região alveolar onde ocorrem as trocas gasosas¹¹⁹. Em estudos com animais e que foram iniciados por Oberdörster em 2000¹²⁰, verificou-se que as nanopartículas podem entrar na circulação¹²¹ e deslocarem-se para outros órgãos^{122,123}, desempenhando um papel importante na evolução de determinadas patologias respiratórias, cardiovasculares e do sistema nervoso central⁶³.

Na figura 5, resumem-se os possíveis efeitos adversos para a saúde do Homem associados às vias de exposição a nanopartículas: inalação, ingestão e exposição dérmica. Os estudos reportam que estes são variáveis de acordo com: a composição química das nanopartículas, o tamanho, a forma como se encontram (agregadas ou aglomeradas), a cristalinidade, a funcionalização da superfície, entre outras propriedades.

Além disso, a toxicidade de qualquer nanopartícula para um organismo é também determinada pela carga genética do indivíduo, que condiciona a forma de se adaptar e combater as substâncias tóxicas.

É importante realçar que a toxicidade de uma partícula corresponde às suas características e propriedades físico-químicas, ao passo que o risco de exposição está sempre relacionado com a concentração que irá atingir o órgão e ao tempo de exposição.

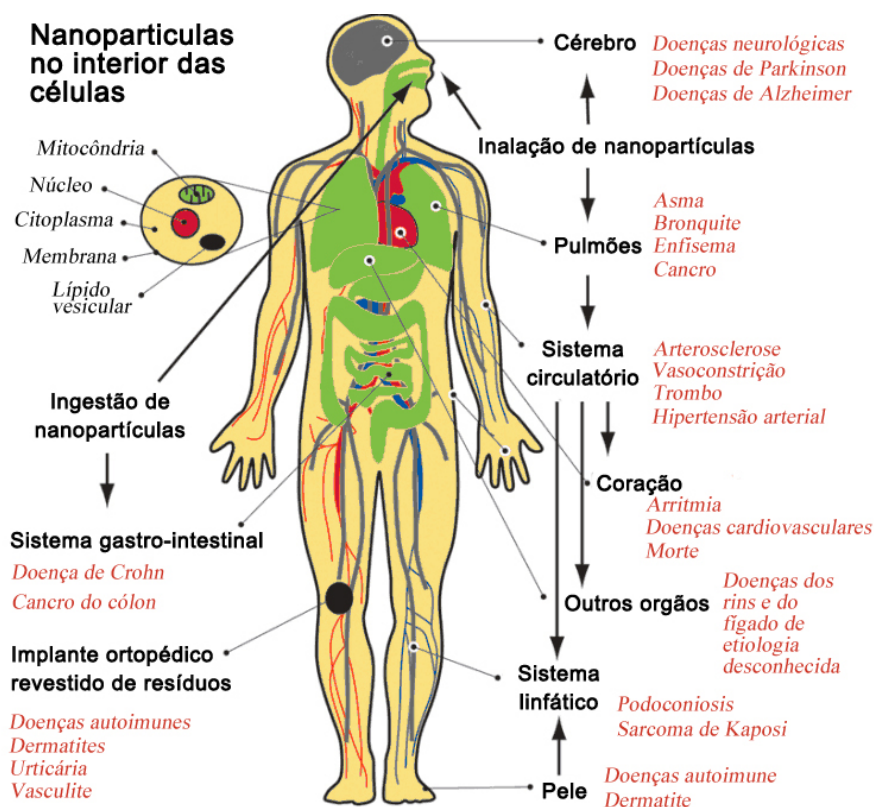


Figura 5 - Vias de exposição às nanopartículas (adaptado¹²⁴)

As doenças associadas a nanopartículas inaladas e retratadas por Buzea, Blandino e Robbie¹²⁴ são: asma, bronquite, enfisema, cancro do pulmão e doenças neuro degenerativas, tais como, a doença de *Parkinson* e *Alzheimer*. As nanopartículas no trato gastrointestinal podem estar relacionadas com a doença de *Crohn* e cancro de cólon. Já as nanopartículas que entram no sistema circulatório podem estar relatadas com a ocorrência de arteriosclerose, formação de coágulos sanguíneos, arritmias, doenças cardíacas, podendo levar à morte. A transferência para outros meios, como o fígado, baço, também pode ocorrer e dar origem a doenças nesses órgãos. A exposição a algumas nanopartículas, também poderá estar associada à ocorrência de doenças autoimunes, tais como: lúpus e artrite reumatoide¹²⁴.

As exposições de curto prazo aos fumos de soldadura podem causar falta de ar, irritação nos olhos, nariz e garganta e outros efeitos inespecíficos, como dor de cabeça e náuseas. Esses efeitos são semelhantes aos dos expostos ao ozono ou dióxido de nitrogênio, componentes dos fumos de soldadura. Os constituintes dos fumos também contribuem assim, para os efeitos pulmonares¹²⁵.

A febre dos fumos de soldadura foi definida num estudo com as características de "pelo menos dois sintomas de febre", tais como: indícios de gripe, mal-estar geral, calafrios, tosse seca,

gosto metálico e falta de ar, ocorrendo no início da semana de trabalho, 3-10 horas após a exposição a fumos de soldadura"¹⁰⁷.

Além do fluoreto e do alumínio, pensa-se que o crómio, o níquel e/ou o molibdênio são alguns componentes dos fumos de soldadura que podem contribuir para a asma⁷⁷.

As exposições crónicas incluem bronquite crónica e o cancro de pulmão¹²⁶.

As exposições aos fumos de soldadura também foram associadas a:

- Suscetibilidade a infeções¹²⁷.
- Diminuição da qualidade do sêmen e outros efeitos reprodutivos adversos (o calor relacionado com a soldadura e a exposição a campos eletromagnéticos)¹²⁸.
- Cancro das fossas nasais e seios perinasais¹²⁹.
- Resposta imune e doença pulmonar¹³⁰.
- Doença das artérias periféricas, particularmente o cádmio¹³¹.
- Cardiotoxicidade¹³².

Esta temática é referenciada em numerosas publicações internacionais (cf. Apêndice 1). Na análise de mais de vinte trabalhos, foram descritos casos de cancro pulmão e aumento da sua incidência entre soldadores; asma ocupacional; bronquite crónica, febre dos fumos metálicos, a influência na qualidade do sono, alterações na função respiratória, laringite, doenças respiratórias, entre outras. Assim como, alguns destes estudos relacionam este tipo de exposição com a variável de confundimento tabagismo.

Para que surjam efeitos sistémicos, decorrentes da exposição a partículas, tem que existir passagem do agente químico do exterior para a corrente sanguínea do trabalhador, que faz a distribuição ao longo do organismo¹³³.

Os fumos de soldadura penetram no organismo através das vias inalatória, cutânea e digestiva, embora a via inalatória seja a predominante em meio ocupacional.

O sistema respiratório está em contato direto com o ambiente e é permeável e vascularizado, possibilitando uma rápida e eficiente absorção¹³³.

De acordo com os mesmos autores¹³³ a via cutânea pode desempenhar um papel significativo para elementos com determinadas características físico-químicas (solubilidade em água e líquidos), peso molecular e grau de ionização.

A via digestiva é relevante se os trabalhadores comerem ou beberem no local de trabalho, sem lavar adequadamente as mãos.

A forma física do agente químico pode potenciar as vias de absorção, sobretudo a via principal de exposição¹³³.

2.2.1.1 No Sistema Respiratório

Nas doenças pulmonares ocupacionais as partículas inaladas produzem uma variedade de reações no trato respiratório que dependem da natureza da matéria inalada; do tamanho, da forma e da concentração das partículas, do grau e da duração da exposição, do local da reação e da suscetibilidade dos trabalhadores.

Assim, o trato respiratório é muito relevante em toxicologia ocupacional. A superfície pulmonar total é de aproximadamente 90 m², a superfície alveolar de 50 a 100 m², enquanto a área capilar é de aproximadamente 140 m². Existem cerca de 300 milhões de alvéolos que apresentam 2 tipos de células – os pneumocistos tipo I - aplanados, que constituem 90% da população alveolar e os pneumocistos tipo II, de corpos lamelares – produtores do tensioativo. A barreira alveolar tem apenas 2,2 nm de espessura. Em cada ciclo respiratório podem entrar partículas de ar, gases tóxicos, microrganismos e partículas com capacidade para deposição. Como mecanismos de defesa o pulmão apresenta o surfactante, células do epitélio pulmonar, células dendríticas, macrófagos alveolares e células com capacidade de secreção de imunoglobulinas¹¹⁹.

A capacidade para que uma partícula se deposite no trato respiratório depende da sua dimensão. Partículas maiores do que 1 µm ficam retidas na orofaringe. Muitas destas partículas, se ficam retidas no muco, são digeridas contribuindo para a fração de ingestão.

As partículas de menor dimensão (nanopartículas) são inaladas até à região alveolar onde ocorrem as trocas gasosas¹¹⁹. Em estudos laboratoriais e que foram encetados por Oberdörster em 2000¹²⁰, verificou-se que as nanopartículas podem entrar na circulação¹²¹ e translocar para outros órgãos^{122,123}.

Em certos estudos as nanopartículas inaladas foram modificadas para impedir o bloqueio dos vasos, e em outros ensaios verificou-se que mais de 50% das nanopartículas de 15 a 20 nm se depositam a nível alveolar. Em relação ao TiO₂ foi documentada a migração destas partículas a partir da superfície epitelial pulmonar para o interstício e daí para a circulação e órgãos extra-pulmonares^{119,121-123,134,135}.

Permanece desconhecida qual a proporção de partículas depositadas nos pulmões, qual a eliminada pelo sistema macrofágico e qual a que alcança a circulação^{121-123,134}.

Bronquite Crónica

A bronquite crónica é clinicamente definida como a tosse e a produção de expectoração persistindo por pelo menos 3 meses no ano e durante 2 anos consecutivos^{78,136}.

As últimas 2 décadas revelaram um aumento de 60% na mortalidade por bronquite crónica.

Em estudos realizados com soldadores verificou-se um aumento na prevalência de sintomas de bronquite crónica, sendo o problema mais frequente associado à saúde respiratória dos trabalhadores⁷⁹. Um fator que afeta a capacidade de deteção de bronquite crónica em soldadores, é a prevalência de tabagismo nos trabalhadores e a bronquite crónica causada pelo tabagismo em populações de controle.

Asma

A asma ocupacional pode ser definida como o estreitamento variável das vias aéreas, casualmente relacionado à exposição no ambiente de trabalho a poeiras, gases, vapores ou partículas no ar. Existem muitos agentes no local de trabalho que podem induzir a asma ou causar deterioração substancial na asma pré-existente. Estima-se que 5-15% da asma com início na idade adulta possa ser atribuída a exposições ocupacionais⁷⁸.

A asma ocupacional é causada pela inalação de agentes sensibilizantes específicos no local de trabalho e pode desenvolver-se como consequência da exposição a certos tipos de soldadura. Na soldadura com aço inoxidável as altas concentrações de cromo e níquel nos fumos são consideradas responsáveis pela sensibilização das vias aéreas⁷⁹.

Pneumoconiose

A deposição de partículas nos pulmões é designada por pneumoconiose, sendo este efeito a reação do sistema respiratório à presença de partículas estranhas no pulmão⁸⁵.

Pneumoconiose é uma doença pulmonar ocupacional¹³⁷ com padrão restritivo e causada pela inalação de poeiras inorgânicas, geralmente associada ao trabalho em metalúrgicas, construtoras, mecânicas ou minas.

A soldadura industrial tem sido associada a muitos problemas respiratórios que variam desde uma resposta aguda, como a observada na febre dos fumos, e em casos menos comuns de pneumonite de hipersensibilidade e sequelas crónicas, como a pneumoconiose relacionada com a soldadura.

Função Pulmonar

A avaliação da função pulmonar deve ser realizada com o objetivo de diagnosticar alterações ventilatórias e medir a sua severidade em trabalhadores com sinais, sintomas (dispneia, pieira, tosse, aperto no peito, entre outros) ou exames laboratoriais alterados, sendo útil na distinção entre doença respiratória e cardíaca¹³⁸.

Segundo o mesmo autor¹³⁸ a espirometria tem uma função de monitorização, acompanhando a história natural e a progressão de doenças respiratórias já diagnosticadas, avaliando as intervenções terapêuticas e orientando-as de acordo com a resposta dos indivíduos ao tratamento, sendo útil também no acompanhamento de pessoas expostas, nomeadamente nos ambientes ocupacionais.

A espirometria é considerada como um componente integral de alguns programas de vigilância médica respiratória. O teste da função pulmonar assume um papel fundamental nos estudos epidemiológicos que investigam a incidência, história natural e causalidade da doença pulmonar.

No entanto, estas medidas nem sempre são sensíveis o suficiente para observar sinais precoces de patologia pulmonar e podendo ocorrer danos irreversíveis antes de serem detetadas alterações à função pulmonar⁷⁹.

Febre dos Fumos de Soldadura

A doença respiratória aguda mais frequentemente observada em soldadores é a febre dos fumos metálicos, uma doença febril, relativamente comum, de curta duração e que pode ocorrer durante e após a atividade de soldadura.

A febre dos fumos de soldadura caracteriza-se por um início agudo (aproximadamente 4 horas após a exposição) e é uma doença muito semelhante à gripe⁷⁹. Os sintomas incluem sede, tosse seca, sabor doce ou metálico na boca, calafrios, dispneia, mal-estar, dores musculares, dores de cabeça, náuseas e febre. A doença é auto-limitante e geralmente supera-se em 24 a 48h após o seu início.

Infeção Respiratória

As infeções agudas do trato respiratório superior e inferior tem vindo a aumentar em termos de gravidade, duração e frequência entre os soldadores⁷⁹.

A irritação química, em particular a exposição a fumos metálicos, nomeadamente do epitélio das vias aéreas, pode provocar o aumento da incidência de infeções respiratórias⁷⁹.

A pneumonia após exposição a fumos por soldadura pode requerer hospitalização, dado que a inalação de fumos de soldadura pode agravar seriamente o prognóstico.

2.2.1.2 No Sistema Imunitário

As nanopartículas são muitas vezes assinaladas pelas células fagocitárias do sistema imunitário, existindo interações indesejáveis entre as nanopartículas e o sistema imunitário, tais como a imune estimulação ou imunossupressão, que podem promover distúrbios inflamatórios ou autoimunes, ou o aumento da suscetibilidade do hospedeiro a infeções e, eventualmente, doenças do foro oncológico.

A função principal do sistema imunitário consiste em proteger o hospedeiro contra substâncias externas, contudo, o reconhecimento por inadvertência de nanopartículas como estranhas pelas células imunes pode conduzir a uma resposta imunitária contra as nanopartículas de vários níveis e, eventualmente, conduzir a toxicidade no hospedeiro e/ou falta de eficácia terapêutica. Existem referências à formação de granulomas nos pulmões, pele e revestimento pleural dos animais expostos a nanotubos de carbono.

Uma interação entre uma nanopartícula e o sistema imunitário é considerada desejável quando leva a várias aplicações médicas benéficas, tais como, vacinas ou agentes terapêuticos para doenças inflamatórias e autoimunes.

Assim, o efeito das nanopartículas nas células imunológicas pode beneficiar o tratamento de doenças, mediadas por respostas imunitárias não desejadas e melhorar a resposta imunitária aos antígenos fracos. Por outro lado, a imune estimulação indesejável ou imunossupressão por nanopartículas pode resultar em problemas de segurança e deve ser minimizado.

Para avaliar a toxicidade de partículas são realizados estudos de toxicidade *in vitro* e *in vivo*. Os estudos de toxicidade *in vitro* são efetuados para estabelecer as estratégias para os testes de toxicidade *in vivo*, porém, em relação às nanopartículas estes têm ocorrido em simultâneo para avaliar a absorção, distribuição, acumulação, a eliminação e os possíveis mecanismos de toxicidade das nanopartículas²⁶.

Embora nos últimos anos a compreensão da interação de nanopartículas com os componentes do sistema imunológico tenha melhorado, ainda existem muitas questões que requerem estudos mais completos, nomeadamente, os que investigam os efeitos das nanopartículas

(imune estimulação ou imunossupressão) para melhorar a compreensão dos seus parâmetros físico-químicos (nomeadamente a área de superfície) que definem ou que se relacionam com os efeitos sobre o sistema imunológico.

2.2.1.3 Efeitos Cancerígenos

Existem algumas preocupações em relação à presença de substâncias cancerígenas nos fumos de soldadura e gases de proteção. Existem já evidências suficientes de carcinogenicidade de níquel, cádmio e crómio (VI), relatados através de estudos experimentais e epidemiológicos. Estes três metais foram classificados como cancerígenos "Classe 1" pela Agência Internacional de Investigação do Cancro¹³⁹. As emissões ultravioleta resultantes da soldadura de arco podem potenciar tumores da pele em animais e em indivíduos muito expostos, no entanto, não há nenhuma evidência definitiva para este efeito em soldadores¹⁴⁰.

2.2.1.4 Outros Problemas de Saúde

A soldadura realizada em superfícies cobertas com isolamento de amianto pode levar ao risco de asbestose, cancro de pulmão, mesotelioma e outras doenças em soldadores expostos. O calor intenso e as faíscas emitidas no processo de soldadura também podem causar queimaduras. As lesões oculares são possíveis por causa do contacto com a escória quente, pedaços de metal e elétrodos quentes. Levantar ou mover objetos pesados, posturas e movimentos repetitivos podem resultar em entorses e distúrbios músculo esqueléticos.

Desta forma, apesar da evidência científica sobre os efeitos adversos na saúde devidos à exposição a nanopartículas ser ainda diminuto, e de estarem por esclarecer os riscos ocupacionais relacionados com os processos de soldadura, *"a ausência de evidência não é evidência de ausência"*, apresentando-se como altamente plausível a hipótese de que os efeitos originados pela exposição a partículas possam acontecer também em resultado da exposição humana a nanopartículas.

A Nível dos Rins

Estudos referenciam que os soldadores expostos a metais pesados, tais como, o cádmio e o níquel também apresentam alterações a nível dos rins¹⁰⁷.

O crómio pode contribuir para a diminuição da função renal devido à acumulação nas células epiteliais dos túbulos renais e induzir necrose tubular e alterações intersticiais em animais e seres humanos. Identificaram-se disfunções tubulares em indivíduos expostos ao Crómio (VI)⁷⁸.

A Nível da Pele

Eritema, cancro de pele não-melanocítico e melanoma maligno, são os efeitos adversos para a saúde da exposição profissional a soldadura a nível da pele, sendo o eritema o mais comum.

O ultravioleta (UV) intenso, bem como as radiações visíveis e de infravermelhos são produzidos por soldadura a arco. A exposição aos raios UV pode levar a lesões de curto e longo prazo para a pele^{78,141}. Alguns metais como o berílio, o crómio e o cobalto podem causar efeitos diretos sobre a pele, mas se forem absorvidos causam outros efeitos para a saúde, especificamente, danos pulmonares. O Crómio (VI) causa efeitos irritantes quando em contacto com a pele induzindo uma resposta alérgica, como o eczema e dermatite, em indivíduos sensibilizados expostos a este metal¹⁴².

A Nível dos Olhos

A maioria dos processos de soldadura emitem radiação ultravioleta intensa, bem como radiações visíveis e infravermelhos, provocando efeitos adversos sobre os olhos. Erhabor *et al.*¹⁴¹, no seu estudo referiu como sintoma mais frequente entre os soldadores a irritação dos olhos (95,4%).

A Nível do Sistema Reprodutivo

No passado, alguns estudos referiram o risco aumentado de infertilidade e uma taxa de fertilidade reduzida em soldadores. Há algumas evidências de que a redução da fecundidade pode estar relacionada com a exposição ao crómio hexavalente e ao níquel. De acordo com novos estudos, foram relatados menos danos ao nível sistema reprodutor masculino, provavelmente por causa da diminuição dos níveis de exposição nos países desenvolvidos.

A Nível do Sistema Nervoso

Os soldadores também são expostos a altas concentrações de monóxido de carbono e dióxido de azoto. O monóxido de carbono pode causar comprometimentos neurológicos da memória, atenção e potenciais alterações visuais⁴⁶.

A acumulação de alumínio no cérebro pode levar ao desenvolvimento de algumas doenças neuropatológicas, incluindo a esclerose lateral amiotrófica, doença de *Parkinson* e doença de *Alzheimer*.

A exposição crónica ao manganês tem sido associada a efeitos do sistema nervoso central (SNC) que são de natureza semelhante ao *Parkinsonismo*¹⁰⁷. O manganês pode causar uma degeneração da função do SNC que se agrava progressivamente depois de os sintomas aparecem pela primeira vez¹⁴³.

Embora nos processos de soldadura estejam presentes vários perigos, especificamente, os fumos, gases, calor, ruído e radiações, numa perspetiva de saúde ocupacional, os fumos de soldadura mesmo tratando-se de produtos secundários, não deixam de ser aqueles com maior relevância em termos de estimativa do risco^{106,144}.

Além da técnica de soldadura, vários estudos demonstraram que a taxa de geração de fumos também é influenciada pelos seguintes fatores: corrente elétrica, tensão do arco, diâmetro do fio, gás de proteção, velocidade de soldagem e soldagem de corrente pulsada constante/corrente^{106,145,146}.

Existem várias razões pelas quais a soldadura é um processo com vários riscos: (1) há uma multiplicidade de fatores que podem pôr em perigo a saúde de um soldador, como calor, queimaduras, radiações, ruídos, gases, eletrocussão e até mesmo as posturas incómodas envolvidas no trabalho; (2) a alta variabilidade na composição química dos fumos de soldadura, que difere de acordo com a peça de trabalho, o processo utilizado e o ambiente circundante; e (3) as rotas de entrada através das quais há exposição⁷⁹.

As substâncias químicas são um dos fatores de risco profissional¹⁴⁷, e são mais de 110 mil as suscetíveis de constituir risco para a saúde, no entanto, só estão disponíveis dados de avaliação de risco para cerca de 6 mil, e destas apenas se encontram definidos limites de exposição profissional para 500 a 600 produtos químicos¹⁴⁸.

Na lista nacional de doenças profissionais, o grupo mais numeroso de fatores de risco profissional são os de natureza química, alguns dos quais com ação cancerígena, mutagénica e/ou tóxica para a reprodução (CMR)¹³³.

3.1 ASPETOS GERAIS RELATIVOS AO CRÓMIO E MANGANÊS

Num local de trabalho, em especial em ambiente industrial, os trabalhadores podem estar expostos a diversos tipos de riscos profissionais, e de entre estes, os fatores de risco químico onde se incluem as partículas constituintes dos fumos de soldadura. Estes fumos, são misturas complexas de gases e pequenas partículas de compostos de metal que são formados pela vaporização e oxidação de metais durante o processo soldadura⁴. Na composição dos materiais de base da soldadura, todos os aços possuem manganês (Mn) e o aço inoxidável contém níquel (Ni) e crómio (Cr). No presente estudo analisam-se o primeiro e o último (Cr e Mn) dos metais referenciados.

Desde que se presuma a ocorrência de exposição a uma substância química, é necessário ter em conta vários fatores, particularmente, a dose de exposição (*how much*), a duração da exposição (*how long*), assim como as vias de exposição ao produto (*pathways*)¹⁴⁹.

A capacidade intrínseca de uma substância química (tóxico) para produzir efeitos adversos no organismo (toxicidade) depende, por um lado do seu percurso no organismo vivo (Toxicocinética) e, por outro, do mecanismo como exerce a sua ação (Toxicodinâmica). E só o conhecimento destes elementos e processos pode permitir o correto planeamento e programação de ações específicas de natureza preventiva¹⁵⁰.

Para que ocorram efeitos sistémicos, decorrentes da exposição a agentes químicos (também denominados como xenobióticos), tem que existir absorção/penetração (passagem do agente químico do exterior para a corrente sanguínea do trabalhador), permitindo a sua distribuição no organismo e atingir determinadas estruturas preferenciais¹³³.

A absorção/penetração é o processo pelo qual os agentes químicos atravessam as membranas e entram na circulação sanguínea. Este processo pode ocorrer por três vias de exposição:

Via inalatória – entrada pelas vias aéreas junto com o ar inspirado;

Via cutânea – passagem através da pele e,

Via digestiva – entrada pelo sistema digestivo¹³³.

O percurso de um composto no organismo depende das suas características físico-químicas, nomeadamente, solubilidade e tamanho molecular, entre outras, bem como de fatores biológicos como idade, sexo, co-morbilidades, alimentação, terapêutica farmacológica ou hábitos comportamentais.

É através da toxicocinética de um composto químico que se consegue descrever as variações de concentração do agente tóxico no organismo ao longo do tempo, como consequência dos fenómenos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção (ADME).

A absorção dá-se através das membranas biológicas por: difusão passiva, difusão facilitada, transporte ativo, endocitose, pinocitose e fagocitose.

A distribuição pelos tecidos é afetada pelo efeito de primeira passagem e por ligação às proteínas. Considera-se que a concentração plasmática de tóxico reflete a sua concentração no alvo.

A metabolização maioritariamente hepática pode originar reações de fase I, ou seja, promovidas pelo CYP450 provocando a introdução ou revelação de um grupo funcional polar que facilita a solubilização e excreção de um composto. As reações de fase II consistem na conjugação de grupos funcionais do tóxico com pequenas moléculas endógenas. Deste modo o metabolito sofre o processo de biotransformação, o que conduz a uma destoxificação ou bioactivação.

Por fim, a excreção pode acontecer a nível: renal, biliar, pulmonar, leite materno, suor, saliva, sémen, cabelo e unhas.

Já a toxicodinâmica descreve as modificações fisiológicas do organismo ao longo do tempo como consequência da exposição a um tóxico.

Na existência de “uma substância potencialmente perigosa, tem que existir um alvo, neste caso o Homem, uma via e um local de exposição e um tempo ou duração assim como uma frequência da exposição, para que a substância possa ou não exercer os seus efeitos”¹⁴⁹.

Ao avaliar o risco devido à exposição a metais pesados, fatores como idade, sexo, nutrição, estrato socioeconômico, condições de exposição, duração da exposição, variabilidade genética e suscetibilidade devem ser considerados para uma abordagem realista. Apesar do fato de que os metais pesados, como o chumbo (Pb), o mercúrio (Hg), o cádmio (Cd), o crômio (Cr), o níquel (Ni), o manganês (Mn), o estanho (Sn), os metaloides arsênicos (As) e o selênio (Se) serem tóxicos para os seres humanos, os fatores de risco que podem tornar os trabalhadores mais suscetíveis do que outros permanecem ainda por determinar⁴⁷.

Muitos dos efeitos tóxicos destes metais, incluindo a carcinogenicidade, podem ser modificados por exposição simultânea a outros metais e compostos, no apêndice 2, apresenta-se um resumo de vários estudos que contemplam a exposição conjunta ao Cr e Mn.

3.2 CRÓMIO

O Crômio (Cr) é proveniente da palavra grega *chroma* que significa cor, dado que existem muitos compostos corados com base em Cr¹⁵¹.

O Cr é um elemento de origem natural encontrado nas rochas, animais, plantas e solo. Pode existir em várias formas diferentes. Consoante a forma que tiver pode ser líquido, sólido ou gás. As formas mais comuns são Cr (0), Cr (III) e Cr (VI), não se reconhecendo qualquer sabor ou odor específico associado aos compostos de Cr².

A maioria do Cr (na sua forma trivalente), consumido diariamente (20-45 µg/dia, dose recomendada pelo *Institute of Medicine of the National Academy of Sciences*) é ingerido com os alimentos, apesar de ser muito variável, não constitui qualquer problema de saúde pública. As concentrações do metal no ar e nos rios, são tão baixas que também não instituem qualquer risco para a saúde, as águas das redes municipais contribuem apenas com microgramas para a dose diária de Cr consumido, enquanto que as águas que possam estar contaminadas com resíduos industriais podem concorrer com quantidades mais elevadas deste metal.

Cerca de 0,5 a 3% de todo o Cr consumido é absorvido, contudo, o Cr sobre a forma de complexos, pode ser melhor assimilado. Já na forma hexavalente conhecem-se casos em que absorção vai desde os 2 a 10% ou na forma trivalente 0,5-2%¹⁵¹.

A maior exposição ao Cr ocorre através da inalação de ar contaminado no local de trabalho.

Em espaços de trabalho, como minas ou fábricas onde exista uma grande quantidade de partículas (poeiras), o grau de exposição é muito mais elevado. Nestas condições o Cr pode

mesmo constituir 38% do pó existente no ar, o que se torna bastante preocupante em termos de saúde humana, e faz com que seja necessária a implementação de medidas que reduzam o grau de exposição dos trabalhadores ao metal.

O Cr de metal, cuja forma é Cr (0), é utilizado para fazer aço, já o Cr (III) e o Cr (VI) são usados para cromagem, tintas e pigmentos, coloração de peles e conservação de madeira.

Na exposição dérmica, tanto o Cr (III) como o Cr (VI), podem penetrar na pele humana sobretudo se esta apresenta alguns danos². Algumas pessoas são extremamente sensíveis ao Cr (III) e (VI) e desta exposição podem resultar reações alérgicas tais como rubor e inchaço da pele¹⁵².

Pensa-se que a toxicidade dos compostos de Cr (VI) resulta na degeneração dos componentes celulares durante este processo, incluindo a geração de radicais livres e a formação de aductos de DNA¹⁵¹.

3.2.1 Toxicocinética

A toxicinética do Cr depende do estado de valência do átomo de Cr e da natureza dos seus ligandos.

A quantidade e a localização da deposição de Cr inalado é determinado por fatores que influenciam a convecção, difusão, sedimentação e intercetação das partículas nas vias aéreas^{2,153}.

Esses fatores incluem a velocidade do fluxo de ar que, por sua vez, é afetada pela taxa de ventilação e pelo volume corrente; pelo tamanho das vias aéreas; e pelo tamanho da partícula de aerossol¹⁵⁴. Em geral a deposição nas regiões torácica e pulmonar do trato respiratório aumenta (como uma fração da dose depositada total) à medida que os tamanhos de partículas diminuem.

O Cr que se deposita no trato respiratório está sujeito a três processos gerais de depuração: (1) transporte do muco ciliar para o trato gastrointestinal pelas vias aéreas ciliadas (traqueia, brônquios e bronquíolos); (2) fagocitose por macrófagos pulmonares e transporte celular para os vasos linfáticos; ou (3) absorção e transferência por sangue e/ou linfa para outros tecidos^{2,153}.

Os processos descritos aplicam-se a todas as formas de Cr depositado, embora as contribuições relativas de cada via e taxas associadas a cada uma possam variar com as características físicas (por exemplo, tamanho de partícula), forma química (grau de

solubilidade em água) e propriedades quimiotáticas das partículas de Cr. Além disso, as concentrações pulmonares de Cr intensificam-se com o aumento da idade^{2,153}.

O crómio (III) e o crómio (VI) têm diferentes características de absorção.

A absorção pode ocorrer por via inalatória, via digestiva e via cutânea. Após exposição ao Cr, este contacta com vários tecidos, mas somente no pulmão é que fica retido o tempo suficiente para causar lesões graves, pois os compostos menos solúveis em água têm um tempo de retenção mais longo no pulmão do que as formas mais solúveis. Já a absorção dérmica depende da forma química, do veículo e da integridade da pele.

O Cr (III) é menos assimilado por via digestiva (0,5-2%), enquanto que Cr (VI) é absorvido mais rapidamente por esta via (2-10%)¹⁴⁹.

As suas propriedades físicas e a solubilidade condicionam a sua absorção e o risco, o Cr (III) – partículas insolúveis; Cr (VI) – partículas insolúveis – podem causar cancro da árvore brônquica; Cr (VI) – solúvel na água (lesões na árvore brônquica causada pelos vapores), úlceras da pele e danos nas mucosas¹⁴⁹.

Menos de 10% da dose de Cr ingerido é absorvido no trato gastrointestinal. Os compostos mais solúveis têm frações de absorção mais elevados.

O Cr absorvido distribui-se em quase todos os tecidos, com as maiores concentrações encontradas nos rins e no fígado. Os ossos também são um depósito a considerar podendo contribuir para a cinética de retenção a longo prazo de Cr^{2,153}.

O Cr (VI) atravessa facilmente as membranas celulares, incorpora-se nas células e permanece no seu interior por um período de tempo longo, já na forma trivalente, este não tem capacidade de penetrar nas células e por isso permanece no plasma sanguíneo ligado a proteínas tais como a transferrina.

O Cr absorvido pode ser transferido para os fetos através da placenta e para os lactentes através do leite materno^{2,153}.

O Cr ingerido ou injetado abandona o sangue rapidamente. Os níveis de Cr no sangue não refletem toda a quantidade existente nos tecidos, exceto, aquando de um aumento dos níveis de glucose que induz num aumento imediato dos níveis séricos e urinários de Cr.

Uma vez absorvido é praticamente todo excretado na urina, havendo uma perda diária de Cr por esta via entre 0,5 e os 1,5 µg, e a sua vida média é de cerca de 35 a 40 horas. Pode detetar-se Cr no sangue, cabelos e urina em indivíduos expostos há mais de 20 anos.

Ocorrem ainda perdas pela pele, pela descamação das células intestinais e ainda por perspiração. O Cr também pode ser eliminado por transferência para o cabelo e unhas.

O crómio absorvido distribui-se em dois grupos; um de eliminação rápida (semi-vida de 7 horas) e outro de eliminação lenta¹⁴⁹.

Absorção – Via Inalatória

A absorção de compostos de Cr inalado depende de uma série de fatores, incluindo as propriedades físicas e químicas das partículas (estado de oxidação, tamanho, solubilidade) e a atividade de macrófagos alveolares^{2,153}.

Como resultado da absorção por inalação, o Cr distribui-se no organismo a vários níveis (do cérebro, pulmões, fígado, aorta, rins, entre outros). Os níveis de Cr observados nos pulmões são superiores aos existentes no fígado e rins.

Na maioria dos casos, os compostos de Cr (VI) são mais facilmente absorvidos pelos pulmões do que os compostos de Cr (III), devido em parte às diferenças na capacidade de penetrar nas membranas biológicas^{2,153}.

A exposição ocupacional ao Cr pode ser uma das causas de asma^{151,155}.

A sua identificação na urina, no soro e nos tecidos dos seres humanos expostos a compostos solúveis em Cr (III) ou Cr (VI) em ambiente de trabalho, indica que o Cr pode ser absorvido pelos pulmões^{2,156–162}.

Alguns investigadores demonstraram uma correlação entre exposição ocupacional a Cr (VI) por inalação e níveis de crómio urinário^{152,163}.

Absorção – Via Cutânea

A absorção dérmica depende da forma química, do veículo e da integridade da pele¹⁵¹.

Tanto o Cr (III) quanto o Cr (VI) podem penetrar na pele humana, especialmente se a pele está danificada. Foi observada toxicidade sistêmica em seres humanos após exposição dérmica a compostos de Cr, indicando absorção cutânea consoante os diferentes compostos derivados do Cr^{2,153}.

Absorção – Via Digestiva

O Cr (III) é um nutriente essencial necessário para o metabolismo energético normal que é muito pouco absorvido pelo trato gastrointestinal.

Aproximadamente 0,5-2,0% do Cr (III) é absorvido através do trato gastrointestinal^{164,165}, como inferido a partir de medidas de excreção urinária. A fração de absorção depende da ingestão alimentar. A fração de absorção do Cr solúvel (VI) é maior que a do Cr solúvel (III)^{2,164,166}.

Distribuição

O Cr, quando inalado, distribui-se no organismo ao nível do cérebro, faringe, pulmões, fígado, aorta, rins, músculo reto abdominal, glândula supra-renal, medula óssea, osso esterno e pele abdominal².

Segundo os mesmos autores² alguns estudos reportaram que as concentrações de Cr no corpo são mais altas nos rins, fígado, pulmão, aorta, coração, pâncreas e baço ao nascer e tendem a diminuir com a idade.

Num estudo desenvolvido por Kollmeier *et al.*¹⁶⁷ os homens apresentaram concentrações de Cr nos pulmões duas vezes superiores às das mulheres, o que pode refletir o maior potencial de exposição ocupacional dos homens, face à maior capacidade vital e possivelmente uma maior história de tabagismo.

Metabolismo

Os compostos Cr (III) são essenciais para o metabolismo normal da glicose, proteínas e gorduras. Além disso, o Cr (III) é capaz de formar complexos com ácidos nucleicos e proteínas. O Cr (III) também pode participar nas reações intracelulares e de oxidação. O Cr (VI) é instável dentro do corpo e é reduzido ao Cr (III) por uma variedade de agentes redutores. O Cr (V) e o Cr (IV) são intermediários transitórios neste processo^{2,153}.

Nos pulmões a redução de Cr (VI) pelo fluido de revestimento epitelial pode constituir a primeira linha de defesa contra a toxicidade dos compostos de Cr inalados. Por outro lado, a absorção e a redução, dos compostos de crómio pelos macrófagos alveolares pulmonares podem formar uma segunda linha de defesa contra a toxicidade pulmonar de Cr (VI)^{2,153}.

O fígado possui também capacidade para reduzir o Cr (VI). Este mecanismo de redução ocorre por ação da glutatona, assim como a que acontece nos eritrócitos. A membrana celular do

eritrócito é permeável ao Cr (VI), mas não ao Cr (III). Assim, o Cr (III) gerado por redução do Cr (VI) mantém-se retido no interior do eritrócito durante o tempo de vida da célula⁹⁴.

Eliminação e Excreção

Tanto em animais como em seres humanos a eliminação do Cr absorvido do corpo é bifásica, com uma fase rápida, representando a depuração do sangue, e uma fase mais lenta, representando a depuração dos tecidos. A principal via de eliminação é a excreção urinária, que representa um pouco mais de 50%. A excreção fecal é responsável por apenas 5%. O restante é depositado em vários compartimentos do corpo, tais como, os ossos e tecidos moles. A eliminação nestes tecidos acontece muito devagar, sendo a metade do tempo estimado para a eliminação de Cr no corpo de 22 dias para o Cr (VI) e 92 dias para o Cr (III) após administração intravenosa¹⁶⁸.

Os níveis urinários normais de Cr em seres humanos variam de 0,22 a 1,8 µg /L com um nível médio de 0,4 µg/L (0,0004 mg/L)^{2,169}. Os trabalhadores expostos principalmente aos compostos de Cr (VI) apresentaram níveis mais altos de Cr urinário do que os trabalhadores expostos a compostos Cr (III). Análises à urina não detectaram a forma hexavalente do Cr, indicando que o Cr (VI) foi rapidamente reduzido antes da excreção^{2,157}.

3.2.2 Toxicodinâmica

Os efeitos nefastos do Cr estão dependentes do seu grau de oxidação, sendo que na forma trivalente é um nutriente essencial não tóxico para o homem e outros mamíferos. A hexavalente é de origem antropogénica e resultante da oxidação da forma trivalente. O Cr (VI) é mais tóxico uma vez que atravessa facilmente as membranas biológicas, onde é reduzida a Cr (III) onde reage com o material celular, incluindo o material genético que pode danificar por processos de oxidação e complexação¹⁵¹.

Por outro lado, a oxidação da forma trivalente não ocorre *in vivo* e a redução da forma hexavalente é irreversível nos pulmões e outros tecidos.

Os efeitos mais graves para o ser humano estão relacionados com a exposição ao Cr (VI).

A exposição aguda deve-se à inflamação massiva do tubo digestivo seguida de necrose severa da boca, podendo conduzir à morte.

Relativamente à exposição crónica, esta é atribuída aos compostos hexavalentes que se caracterizam por dermatites, úlceras crónicas indolores, colorações amarelas dos dentes e língua, irritação das mucosas, nomeadamente a nasal¹⁶⁸.

A exposição respiratória e dérmica aparece essencialmente em trabalhadores expostos que desenvolvem irritação nasal (partículas $\leq 0,01 \text{ mg/m}^3$), perfuração do septo nasal (exposição de $\sim 2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$)^{170,171}, reações de hipersensibilidade e dérmicas¹⁷².

A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR)² relata efeitos graves no fígado causados pela exposição ao Cr (VI) em trabalhadores da indústria de cromagem com perturbações nas células do fígado, necrose, infiltração linfocitária e histiocitária e o aumento nas células de *Kupffer*. São também conhecidos relatos de casos de ingestão, acidental ou intencional, de Cr que resultaram na morte de seres humanos. Algumas situações de morte após ingestão de Cr (VI) descrevem a existência de efeitos respiratórios e de efeitos cardiovasculares como parte das sequelas que conduziram à morte.

Observam-se danos no fígado consubstanciados pelo desenvolvimento de icterícia, aumento de bilirrubina e aumento da desidrogenase láctica no soro, assim como, problemas nos rins, nomeadamente, insuficiência renal aguda caracterizada por proteinúria, hematúria e anúria².

A exposição dérmica a compostos de Cr pode causar queimaduras quando em contacto com a pele. Estas queimaduras podem facilitar a absorção do composto e conduzir à toxicidade sistémica. Queimaduras na pele, bolhas, e úlceras da pele estão associadas ao contacto direto com soluções de compostos de Cr, mas a exposição da pele a fumos e gases, de compostos de Cr, pode também contribuir para esses efeitos².

Os danos resultantes da inalação e ou contacto com o Cr vão desde irritação na pele e trato respiratório superior, reações alérgicas e cancro do sistema respiratório^{152,158}.

A OMS¹⁶⁸ referiu que “não existem provas suficientes para afirmar que o Cr seja responsável por cancros noutros órgãos que não o pulmão” e “até ao momento não há razões para pensar que o Cr presente no ar constitua um problema de saúde pública a não ser no caso da exposição ocupacional”.

No entanto, a IARC classifica o Cr (VI) como carcinogénico para o Homem (Grupo 1), assim como, a ATSDR² referindo ainda que este provoca vários efeitos tóxicos^{171,173}.

3.2.3 Indicadores biológicos de exposição (cf. Apêndice 3)

Os níveis de Cr nos fluidos corporais, como urina e soro, são marcadores confiáveis de exposição a Cr em estados de oxidação (VI) e (III) e fornecem uma medida da dose internalizada de Cr^{47,174}.

Os valores normais de crómio no soro sanguíneo variam entre 0,7-2,2 µg/L e no plasma entre 1-1,5 µg/L. Devido a uma maior afinidade da forma hexavalente para o eritrócito, relativamente ao trivalente, quando há uma maior exposição ambiental os níveis refletem-se mais nas células do que no plasma. O Cr (VI) incorpora-se nas células e permanece no seu interior por um período de tempo longo, tendo em conta o tempo de vida do eritrócito, enquanto que a sua forma trivalente não tem a capacidade de penetrar nas células e por isso permanece no plasma sanguíneo ligado a proteínas tais como a transferrina.

Assim sendo, a monitorização do Cr nos glóbulos vermelhos é um indicador útil da exposição à forma hexavalente.

Na urina os valores normais de Cr variam até 1,8 µg/L, exceto para pessoas expostas e para pacientes diabéticos juvenis cujas concentrações diárias de excreção urinária não diferem muito das sanguíneas. A concentração urinária no homem é superior à verificada na mulher e tem tendência a decrescer com a idade, mas estas diferenças não são significativas².

Uma diferença significativa reside no facto de ser ou não fumador. No caso dos fumadores a concentração de Cr na urina é superior. Em geral, a concentração de Cr na urina vai decrescendo a partir do momento de exposição.

O facto de o Cr estar presente na urina de um indivíduo não permite distinguir se o mesmo esteve exposto à forma hexavalente ou trivalente. Isto explica-se pelo facto de todo o Cr (VI) ser reduzido a Cr (III) antes de ser excretado pela urina.

Limitações:

1º A exposição ao Cr deve ocorrer ao mesmo tempo que a amostragem, pois a semi-vida biológica do Cr na urina é muito curta (menos de 2 dias).

2º A biodisponibilidade reduzida e a bioacessibilidade através das vias de exposição oral e dérmica limitam a capacidade de monitorização urinária para medir exposições ambientais (por exemplo, a dose sistémica é muito pequena para ser medida).

3º A dose de Cr deve ser suficiente para ser medido de forma confiável acima dos níveis de fundo na urina (intervalo de 0,2 a 2 mg/L) e acima do limite analítico de deteção (0,2 mg/L).

4º A variabilidade inter e intra-pessoal nos níveis de fundo do Cr urinário é conhecida por ser significativa e influenciada pela ingestão de alimentos e bebidas, tabagismo e exercício.

3.3 MANGANÊS

O Manganês (Mn) é um dos metais mais abundantes da crosta terrestre, segundo Jankovic¹⁷⁵ é o décimo segundo elemento mais comum, e está abundantemente presente no ambiente e nos alimentos.

O Mn é um material de origem natural que pode ser encontrado em muitos tipos de rochas¹. Os mesmos autores¹ referem que o Mn puro é de cor prateada, mas não ocorre naturalmente, senão combinado com outras substâncias como oxigênio, enxofre ou cloro. O Mn ocorre espontaneamente na maioria dos alimentos e pode ser adicionado a alguns elementos.

Existem referências ao uso do Mn desde os tempos pré-históricos, nomeadamente, nas tintas que eram pigmentadas com dióxido de manganês. Já o elemento puro foi isolado em 1774, e recebeu o nome do magnésio latino¹⁵¹.

O Mn é um metal essencial necessário para muitas funções metabólicas e celulares. O Mn é também um cofator para uma série de reações enzimáticas. O Mn existe em muitas valências, mas o catião divalente é a espécie predominante dentro das células. O Mn divalente pode ser oxidado para a forma trivalente que é mais reativa e tóxica.

A principal fonte de ingestão de Mn são os alimentos: legumes, grãos, frutas, nozes e chá. A ingestão diária de Mn varia de 2 a 9 mg¹. A ingestão adequada é de 2,3 e 1,8 mg/dia para homens e mulheres adultos, respetivamente¹⁵¹.

A exposição a níveis excessivos de Mn pode ocorrer através da inalação de ar, em especial quando o Mn é utilizado na indústria, e pela ingestão de água e alimentos.

O Mn pode penetrar no organismo essencialmente por via inalatória e por via digestiva, e a absorção por via cutânea é extremamente limitada¹.

A absorção por via inalatória verifica-se em função do tamanho de partícula, em virtude desta variável determinar a extensão e localização da deposição de partículas no trato respiratório.

As partículas de menor diâmetro são depositadas na parte inferior da via respiratória sendo o Mn absorvido pelo sangue. As partículas de maior diâmetro podem ser depositadas na mucosa nasal e transportadas diretamente para o cérebro através dos nervos olfativos. De outro modo, as partículas que são depositadas no trato respiratório superior ou inferior podem ser

transportadas através da depuração muco ciliar e ingeridas. Assim, o Mn pode ser absorvido na mucosa nasal, nos pulmões e no trato gastrointestinal¹.

Exposições ocupacionais a grandes concentrações de Mn podem ocorrer, nomeadamente, nas minas de dióxido de manganês e nas fundições. Também há referências a uma exposição significativa nas fábricas que produzem ligas de aço contendo manganês, bobinas elétricas, baterias, vidro, varetas de soldadura e durante a produção de permanganato de potássio (KMnO₄). O uso industrial do Mn expandiu-se nas últimas duas décadas com as ligas de ferro na indústria do ferro e com a componente de ligas usadas nos processos de soldadura¹⁵¹.

O Mn é utilizado na produção de aço de forma a melhorar a rigidez, a dureza e a força das peças.

A exposição ao Mn tem sido associada a efeitos neurotóxicos sub-funcionais associados a uma baixa exposição ao Mn (inferior a 0,5mg/m³), e ao manganismo como doença neurodegenerativa após exposições maiores¹⁷⁶.

Em elevadas concentrações o Mn pode causar efeitos tóxicos a diferentes níveis do Sistema Nervoso Central (SNC)¹.

3.3.1 Toxicocinética

Como marcador biológico de exposição os níveis de Mn podem ser detetados na urina e nas fezes, caso a exposição seja recente. Este pode também ser detetado no sangue dias a semanas após a cessação da exposição.

As interações entre Mn e o Ferro (Fe), assim como outros elementos divalentes, ocorrem e afetam a toxicocinética do manganês, especialmente após a exposição oral¹⁵¹.

Devido à semelhança estrutural com o Fe ambos os metais de transição compartilham os mesmos sistemas de transporte biológico¹⁷⁶, assim o Fe e o Mn podem competir pela mesma proteína de ligação no soro (transferrina) e aos mesmos sistemas de transporte.

No plasma uma porção liga-se à macroglobulina α^2 e é transportado para o fígado e excretado pela biliar. Uma porção menor é oxidada pela ceruloplasmina a Mn³⁺, liga-se à transferrina plasmática e circula até aos tecidos. O Mn³⁺, com uma menor taxa de eliminação, pode ter uma maior tendência para acumular nos tecidos¹⁷⁷.

Como uma porção Mn³⁺ liga-se à transferrina, sendo que a principal função desta proteína é o transporte férrico, interessa que as áreas de acumulação de Mn no cérebro sejam também

zonas de acumulação de ferro. Desta forma, o complexo Mn^{3+} transferrina é o mecanismo de transporte mais provável do Mn^{3+} para o cérebro¹⁷⁷.

A absorção de Mn ocorre principalmente através da dieta, no entanto, a absorção através dos pulmões pode ser significativa para os trabalhadores expostos no trabalho ou para pessoas expostas a níveis excessivos de Mn no ar, como a circulação de ar de uma fonte pontual de Mn. As partículas de Mn que são muito grandes para entrar nos alvéolos (> 10 microns de diâmetro), permanecem no trato respiratório superior onde são tossidas pelo transporte mucociliar, podendo ser engolidas. As diferenças na solubilidade dos compostos de Mn depositados nas regiões alveolares pode afetar a taxa em que o Mn é absorvido¹⁷⁵, mas o Mn é biodisponível quando depositado nessas regiões¹.

Apenas 2 a 5% de manganês ingerido é absorvido enquanto o resto é excretado nas fezes e uma proporção menor é excretada na urina^{175,178}.

Absorção – Via Inalatória

A inalação de Mn está fortemente dependente da forma e do tamanho das partículas que contêm Mn podendo resultar em transferência direta para o tecido cerebral através do sistema olfativo¹⁵¹, atravessando facilmente a barreira hemato-encefálica e acumulando-se em regiões específicas do cérebro¹⁷⁹. Dentro do plasma o Mn está largamente ligado à globulina gama e à albumina, com uma pequena fração ligada à transferrina. O Mn concentra-se nos eritrócitos e nas mitocôndrias, de modo que os tecidos ricos nestas organelas, tais como o pâncreas, o fígado, os rins e os intestinos, apresentam as maiores concentrações de Mn.

As partículas depositadas no trato respiratório passam para o trato gastrointestinal por translocação por ação ciliar, sendo este o principal mecanismo de *clearance* da exposição respiratória.

Espera-se que a absorção de manganês depositado no pulmão seja maior para formas solúveis de manganês em comparação com formas de manganês relativamente insolúveis¹.

Grande parte do Mn inalado é encontrado no fígado indicando que a depuração por via do trato gastrointestinal também é essencial na exposição por inalação, especialmente para doses elevadas.

Absorção – Via Cutânea

Na maioria dos casos a absorção de manganês em pele intacta é muito limitada, não tendo sido realizados estudos sobre a absorção de manganês em seres humanos ou animais após exposição dérmica¹.

Absorção – Via Digestiva

Já por via gastrointestinal esta é regulada mais pela excreção do que pela absorção e é limitada, uma vez que a remoção biliar é relativamente rápida e eficiente. No adulto normal, a absorção do manganês por via oral é apenas cerca de 3% da dose ingerida e permanece constante, mesmo quando esta é aumentada.

O Fe e o Mn da dieta interagem de tal forma que, o nível elevado de um deles leva a uma diminuição da absorção do outro. Assim, os níveis baixos de ferro no organismo resultam num aumento da absorção do manganês. Já os teores elevados de cálcio reduzem a sua absorção.

Distribuição

O Mn com possibilidade de entrada no organismo pelas 3 vias (inalatória, cutânea e digestiva), pode atingir vários tecidos com variantes em termos de acumulação deste metal, o mesmo atravessa a barreira hemato-encefálica e acumula-se em regiões específicas do cérebro.

Após inalação de Mn este encontra-se mais concentrado nos pulmões seguido do fígado, baço, pâncreas e rins¹.

Na sua distribuição o Mn tem maior apetência para os tecidos e líquidos do organismo, principalmente aqueles onde a atividade das mitocôndrias seja maior. O Mn é transportado no plasma ligado a uma β 1-globulina, que se pensa ser a transferrina. O Mn concentra-se na mitocôndria, nomeadamente do pâncreas, rim, fígado e intestino. O papel do Mn é considerável na medida em que ativa numerosas enzimas implicadas em variados processos fisiológicos¹⁴⁹.

Embora os dados precisos de exposição por via inalatória não estejam disponíveis para os humanos, estudos de exposição ocupacional crônica mostraram que níveis mais altos de exposição por inalação, geralmente correspondem a níveis mais elevados de sangue ou urina com Mn em grupos de trabalhadores, mas que as medidas individuais podem não corresponder a exposição pessoal ou ser preditores de exposição confiáveis^{1,180–183}.

Metabolização

O estado de valência do Mn inalado/ingerido como a sua solubilidade pode influenciar a ação no organismo (Mn^{3+} e Mn^{2+}). O Mn também pode sofrer alterações do seu estado de oxidação no interior do organismo¹.

Eliminação e Excreção

Nos seres humanos, o Mn absorvido é removido do sangue pelo fígado, onde se conjuga com a biliar e é excretado no intestino. A secreção biliar é o principal caminho pelo qual o Mn atinge os intestinos onde a maior parte do metal é excretada nas fezes^{1,184,185}.

A depuração pulmonar é inversamente dependente da concentração, há menor depuração numa fase rápida ou inicial, quando são administradas doses maiores do composto. Esta está relacionada com o tamanho das partículas, para partículas mais pequenas a depuração ocorre também de uma forma mais lenta, assim partículas muito finas de metais (alumínio, titânio), tem depurações muito lentas¹.

A depuração gastrointestinal dá-se quando ocorre ingestão, o fígado atua retirando rapidamente o Mn do sangue, excretando-o para a biliar e posteriormente eliminando-o pelas fezes.

A depuração no cérebro sendo este o principal órgão alvo é extremamente lenta, esta diminui em doses baixas, podendo ser a responsável pela variabilidade na suscetibilidade aos efeitos tóxicos observada em vários contextos ocupacionais¹.

Segundo os mesmos autores¹ existe também outro fator condicionante da depuração, a idade, dado que em indivíduos jovens, os baixos níveis de ferro facilitam a sua retenção, em detrimento da eliminação.

3.3.2 Toxicodinâmica

Relativamente ao quadro clínico, há referências a alterações de humor (choro *versus* riso), perda de equilíbrio com quedas sem tonturas, alterações de marcha (passo de bailarina), retropulsão e propulsão, impotência sexual com aumento da libido, pesadelos, atos compulsivos, alucinações.

A exposição por inalação a níveis elevados de compostos de Mn normalmente dióxido de manganês, mas também compostos com Mn (II) e Mn (III) pode conduzir a uma síndrome

nerológica incapacitante, designado por manganismo. Esta síndrome é uma doença progressiva que começa, normalmente, com sintomas relativamente leves que evoluem para efeitos mais preocupantes, como alteração do andar, tremores ligeiros e, por vezes, perturbações psiquiátricas¹.

A neurotoxicidade crónica induzida pelo manganês (manganismo) é de grande preocupação e o cérebro é considerado o órgão mais sensível ao Mn. Quando devida à inalação do Mn o aerossol varia de 0,027 a 1 mg Mn/m³ e tem sido relatada em vários ambientes ocupacionais. O manganismo *Overt* ocorre em trabalhadores expostos a aerossóis contendo níveis extremamente altos (> 1-5 mg Mn/m³). A neurotoxicidade também ocorre após ingestão de água contaminada com manganês (1,8 a 14 ppm)¹⁸⁶.

O manganismo está associado a valores elevados de Mn no cérebro e as manifestações precoces de neurotoxicidade do Mn incluem dor de cabeça, insônia, perda de memória, caibras musculares e instabilidade emocional.

Os sintomas iniciais progridem gradualmente e são principalmente psiquiátricos. À medida que a exposição continua e a doença avança, os pacientes podem desenvolver contrações musculares prolongadas (dystonia), diminuição do movimento muscular (hipocinesia), rigidez, tremor das mãos, distúrbios da fala e problemas na marcha. Uma série de manifestações neurológicas também são possíveis, problemas de equilíbrio, tremor e salivação ou suor excessivo. A toxicidade neurológica do Mn está bem estabelecida, embora haja variação na suscetibilidade individual¹⁸⁷.

Os primeiros sinais da doença são geralmente subjetivos muitas vezes envolvendo fraqueza generalizada, peso ou rigidez das pernas, anorexia, dor muscular, nervosismo, irritabilidade e dor de cabeça^{94,188}.

Martin¹⁸⁹ identifica três diferentes tipos de neurotoxicidade a partir da exposição ao Mn. A primeira é a exposição maciça que produz manganismo. Em segundo lugar, o declínio no desempenho em testes neurológicos, observado em trabalhadores expostos ao Mn. Finalmente, a exposição ao Mn pode desencadear casos de Doença de *Parkinson* Idiopática, ou seja, uma doença primária de causa obscura.

A inalação de poeiras contendo Mn em determinados ambientes ocupacionais, pode levar a uma resposta inflamatória no pulmão. Os sintomas de irritação e lesão pulmonar podem incluir tosse, bronquite, pneumonite e, ocasionalmente, pneumonia¹. Há estudos que revelam que os trabalhadores de indústrias com grandes concentrações de pó de Mn mostram uma incidência de doença respiratória 30 vezes maior do que o normal.

Liu *et al.*¹⁵¹ refere que o Mn dilata os vasos sanguíneos e induz hipotensão¹⁹⁰. Quando o manganês é combinado com a bilirrubina produz colestase intra-hepática atuando na síntese e degradação do colesterol e na inibição da bomba de transporte Mrp²¹⁹¹. A cirrose hepática é um importante fator que contribui para a encefalopatia hepática, muitas vezes associada ao aumento dos níveis de manganês no cérebro¹⁹².

No adulto normal a absorção do Mn por via oral é apenas cerca de 3% da dose ingerida e permanece constante, mesmo quando esta é aumentada. O ferro e o manganês da dieta interagem de tal forma que níveis elevados de um deles levam a uma diminuição da absorção do outro.

O fígado é o principal local de bioacumulação do tóxico, fixando-se também no rim e no cérebro. O mecanismo de transporte para o cérebro efetua-se por difusão facilitada ou transporte ativo.

A inalação de partículas de compostos de Mn, tais como dióxido de manganês ou tetróxido de manganês pode conduzir a uma resposta inflamatória no pulmão¹.

Sintomas e sinais de irritação e lesões pulmonares, podem incluir bronquite, tosse, pneumonia, e pequenas limitações na função pulmonar⁹⁴.

Relatos de efeitos adversos, em seres humanos, pela ingestão de excesso de manganês são limitados. Existe apenas uma evidência, pouco fundamentada, em como a exposição oral poderá conduzir a efeitos neurológicos adversos¹.

3.3.3 Indicadores biológicos de exposição (*cf.* Apêndice 4)

O Mn faz parte do conjunto de oligoelementos necessários à atividade de certas enzimas do organismo humano. A necessidade diária para o Homem é de cerca de 4 mg/dia. Doses elevadas de Mn provocam efeitos tóxicos a vários níveis, nomeadamente, ao nível local e do sistema nervoso central, respiratório, cardíaco e reprodutor.

O sistema nervoso central é o alvo crítico desta exposição. Mesmo a baixas concentrações os efeitos observados no sistema nervoso central são os mais preocupantes.

Dose externa – com base nos efeitos neurotóxicos observados nos trabalhadores expostos estimou-se para o Mn um NOAEL (*no-observed-adverse-effect level*) de 30 µg/m³.

Dose interna – Doseamento de teores de Mn na urina (< 2 µg/g de creatinina, devendo ser < 1 µg/100ml a taxa de substância no sangue).

3.5 EM RESUMO

Todos os aços contêm manganês, e os aços inoxidáveis contêm crômio¹⁰⁶. Embora essencial para a saúde em pequenas doses, o Mn puro é uma neurotoxina que pode causar intoxicação com Mn em grandes doses. Já o Cr pode ser cancerígeno.

Os soldadores estão expostos a estes elementos na atividade de soldadura através da inalação dos seus fumos. Estes são constituídos por partículas de óxidos metálicos.

As partículas provenientes dos fumos encontram-se, maioritariamente, à escala nano. Dadas as suas pequenas dimensões, estas estão em suspensão no ar ambiente, sendo inaladas.

O que é o Crômio

Descrição	O crômio é um elemento que ocorre naturalmente em rochas, animais, plantas e solo, onde existe em combinação com outros elementos para formar vários compostos. As três principais formas de crômio são: Cr (0), Cr (III) e Cr (VI). Pequenas quantidades de Cr (III) são necessárias para o Homem
Usos Fabricação	O Cr é utilizado nos processos de fabrico para fazer várias ligas metálicas, como o aço inoxidável.

Fonte: ATSDR²

Vias de Exposição

Entrada	Via inalatória, via cutânea e via digestiva. Quando exposto, parte do Cr entrará por via inalatória, até aos pulmões. Algumas formas de Cr podem permanecer nos pulmões por vários anos. Quando a pele entra em contacto com Cr, pequenas quantidades de Cr podem penetrar na derme, essencialmente se a pele estiver danificada. Uma pequena percentagem de Cr ingerido entrará no corpo através do trato digestivo.
Eliminação	O Cr (VI) é alterado para Cr (III) no organismo. A maioria do Cr é excretado na urina após uma semana após exposição, embora possa permanecer nas células por vários anos, ou nos ossos.

Fonte: ATSDR²

Efeitos na Saúde

Trato Respiratório	<p>O problema de saúde mais comum em trabalhadores expostos ao Cr envolve o trato respiratório. Estes efeitos na saúde incluem irritação do revestimento do nariz, corrimento nasal e problemas respiratórios (asma, tosse, falta de ar, sibilos respiratórios). Os trabalhadores também podem desenvolver alergias a compostos de Cr, o que pode causar dificuldades respiratórias e erupções cutâneas.</p> <p>As concentrações de Cr no ar podem causar esses efeitos, e podem ser distintos para diferentes tipos de compostos de Cr, com efeitos que ocorrem em concentrações muito menores para o Cr (VI) em comparação com o Cr (III). No entanto, as concentrações que causam problemas respiratórios em trabalhadores são pelo menos 60 vezes superiores aos níveis normalmente encontrados no ar ambiente.</p>
Estômago e Intestino	<p>Os principais problemas de saúde observados nos animais após a ingestão de compostos de Cr (VI) são a nível do estômago e do intestino delgado (irritação e úlcera) e o sangue (anemia). Os compostos de Cr (III) são muito menos tóxicos e não parecem causar esses problemas.</p>
Cancro	<p>A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (IARC) determinou que os compostos de Cr (VI) são cancerígenos para os seres humanos. Nos trabalhadores, a inalação de Cr (VI) evidenciou causar cancro de pulmão. Vários resultados foram encontrados em estudos de populações que vivem em áreas com altos níveis de Cr (VI) na água potável.</p> <p>Em animais de laboratório, os compostos de Cr (VI) demonstraram causar tumores no estômago, trato intestinal e pulmão.</p>

Fonte: ATSDR²

O que é o Manganês

Descrição	O manganês é uma substância que ocorre naturalmente em muitos tipos de rochas e solo. O manganês puro é um metal de cor prateada; no entanto, não ocorre no meio ambiente como um metal puro. Em vez disso, ele ocorre combinado com outras substâncias, como oxigênio, enxofre e cloro. O manganês é um oligoelemento e ocorre naturalmente na maioria dos alimentos, podendo também ser adicionado aos alimentos ou disponibilizado em suplementos nutricionais.
Usos Fabricação	O manganês é usado principalmente na produção de aço para melhorar a dureza, rigidez e força. É usado no aço carbono, aço inoxidável, aço de alta temperatura, juntamente com ferro fundido e superligas.

Fonte: ATSDR¹

Vias de Exposição

Entrada	Via inalatória, via cutânea e via digestiva. Ao respirar, parte do Mn entrará por via inalatória, até aos pulmões. O Mn em alimentos ou água entram por via digestiva para atender às necessidades do corpo para o seu funcionamento normal. Apenas quantidades muito pequenas de Mn podem penetrar na pele quando entrar em contacto com líquidos que contenham Mn.
Eliminação	A maioria do Mn é eliminado pelas fezes e urina.

Fonte: ATSDR¹

Efeitos na Saúde

Trabalhadores * Inalação	<p>Os problemas de saúde mais comuns em trabalhadores expostos a altos níveis de Mn envolvem o sistema nervoso. Estes efeitos na saúde incluem alterações comportamentais e outros efeitos do sistema nervoso, que incluem movimentos que os podem tornar-se lentos e desajeitados. Esta combinação de sintomas quando suficientemente grave é referida como "manganismo". Outros efeitos de sistema nervoso menos severos, como movimentos da mão lenta, foram observados em alguns trabalhadores expostos a concentrações mais baixas no local de trabalho.</p> <p>A inalação de uma grande quantidade de poeiras ou fumos contendo Mn pode causar irritação dos pulmões, o que pode levar a uma pneumonia.</p> <p>O manganismo foi encontrado em alguns trabalhadores expostos a concentrações de Mn cerca de um milhão de vezes superiores às concentrações normais de manganês no ar.</p>
Cancro	<p>A EPA concluiu que a informação científica existente não permite determinar que a exposição a Mn pode causar cancro.</p>

Fonte: ATSDR¹

A Saúde Ambiental aborda os aspetos da Saúde e Qualidade de Vida Humana, determinados por fatores ambientais, referindo-se à avaliação, à prevenção, à mitigação e ao controlo de fatores, presentes no ambiente que podem afetar a Saúde Humana.

A Saúde Ocupacional, como parte integrante da Saúde Pública, avalia em contínuo a saúde dos trabalhadores nos vários contextos profissionais, privilegiando minimizar a exposição a fatores indutores de doença criando assim, ambientes o mais saudáveis e seguros possíveis.

Na conjugação destas duas áreas multidisciplinares e, dado que, se desconhecem os efeitos para a saúde dos trabalhadores decorrentes de uma exposição a partículas de menor dimensão e cujas propriedades diferem das partículas inaláveis, considera-se de especial relevância esta intervenção.

A dimensão da exposição ambiental e os efeitos para a saúde revelam a pertinência do estudo dos fatores associados à caracterização da exposição profissional a nanopartículas, em contexto real de trabalho, na atividade de Soldadura.

4.1 FUNDAMENTOS

Durante séculos o ambiente de trabalho desempenhou um papel significativo na ocorrência de efeitos adversos para a saúde humana devido aos riscos químicos e biológicos. Os primeiros escritos de *Agrícola* (1494–1555) e *Paracelso* (1492–1541) revelaram a natureza tóxica das exposições em minas, na fundição e na metalurgia. Um tratado sistemático de *Ramazzini* (1633–1714) descreveu os perigos existentes nas atividades exercidas pelos: mineiros, químicos, metalúrgicos, curtidores, farmacêuticos, pedreiros, trabalhadores de esgotos, entre outros¹⁹³.

As influências negativas do trabalho sobre a saúde são conhecidas desde quase os primórdios da História, mas só mais tarde, na 1ª metade do século XIX surge a primeira resposta organizada a este tipo de situações. Com efeito, em Inglaterra e em plena revolução industrial (séculos XVIII e XIX), a submissão dos trabalhadores a um processo intensivo de produção, e com um acesso mínimo ou nulo aos cuidados médicos, exigiu uma intervenção sob pena de tornar inviável todo o processo produtivo.

À data, a insalubridade dos locais (e ambientes) de trabalho constituía a principal causa dos acidentes de trabalho e das doenças profissionais, contextos até então pouco valorizados em

termos políticos e sociais e muitas vezes considerados como “infortúnios” ou “faltas de sorte” já “pagas” pelos parcos salários auferidos em meio laboral¹⁹⁴.

A resposta encontrada para este problema traduziu-se na ampliação da intervenção médica dirigida aos trabalhadores e na intervenção sobre o ambiente de trabalho através das metodologias e instrumentos oferecidos pela higiene industrial, pela química e pelas ciências sociais.

Com a intervenção sobre o binómio homem-ambiente, surge assim, sob o traço da multi e interdisciplinaridade, a Saúde Ocupacional (SO).

A saúde dos trabalhadores, enquanto grupo de risco, tem merecido uma progressiva atenção dos Serviços Nacionais de Saúde (SNS) e dos Organismos Internacionais como a Organização Mundial de Saúde (OMS), a Organização Internacional do Trabalho (OIT) e a União Europeia (UE), entre outros organismos.

Em 1950, a comissão mista da OMS/OIT definia como finalidades da SO:

- Promover e manter o mais elevado grau de bem-estar físico, mental e social dos trabalhadores em todas as atividades profissionais;
- Prevenir qualquer dano que, para a saúde dos trabalhadores, possa resultar das respetivas condições de trabalho;
- Proteger os trabalhadores, nos locais de trabalho, dos riscos originados pela presença de fatores prejudiciais à saúde;
- Colocar e manter os trabalhadores em ambientes de trabalho adaptados às suas capacidades físicas e psíquicas.

Trinta anos depois em 1980, a OMS definia como objetivos gerais da SO, o controlo dos riscos profissionais; a proteção e promoção da saúde da população trabalhadora e a humanização do trabalho.

Também a Convenção n.º 161 da OIT¹⁹⁵ definia como finalidades dos serviços de SO, assegurar e manter um ambiente de trabalho seguro e salubre, de modo a favorecer uma saúde física e mental ótima; assegurar a adaptação do trabalho às capacidades dos trabalhadores tendo em conta o seu estado de saúde física e mental.

A Estratégia Nacional para a Segurança e Saúde do Trabalho (2008-2012) - Resolução do Conselho de Ministros n.º 59/2008¹⁹⁶, de 12 de março, com base na referência Europeia (2007-

2012), desenvolveu as políticas de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho (SHST) em duas grandes linhas:

- Desenvolvimento de políticas públicas coerentes e eficazes através da articulação entre vários Departamentos da Administração Pública e,
- Promoção da segurança e saúde nos locais de trabalho como pressuposto de uma melhoria efetiva das condições de trabalho.

Mais recentemente e de acordo, com o Programa Nacional de Saúde Ocupacional (PNSOC) – 2º ciclo (2013/2017)¹⁰, a estratégia referenciada encontra-se em revisão, designadamente no eixo relativo à “Promoção da segurança e saúde dos locais de trabalho”¹⁰. Neste documento consideraram-se como grandes finalidades da SO, assegurar a adaptação do trabalho ao homem e, por outro lado, manter um ambiente de trabalho seguro e salubre.

Na extensão do PNSOC (2018/2020)¹³³, é renovada a ambição e o compromisso de proteger e promover a saúde de todos os trabalhadores, com o objetivo de atingir mais ganhos em saúde na população ativa.

Tem-se, deste modo, como finalidade última a humanização do trabalho tendo em conta as capacidades do trabalhador, bem como o seu bem-estar físico e mental, a componente técnica, a organização do trabalho, as relações sociais, e os fatores materiais inerentes ao trabalho.

Este objetivo só é possível atingir com uma equipa pluridisciplinar e através da participação conjunta de todos os profissionais, patrões/chefes/administradores e dos trabalhadores.

As características do trabalho em Portugal continuam a mudar em resposta ao desenvolvimento económico, às mudanças tecnológicas e às alterações demográficas. Sistemas efetivos e eficazes de prevenção de riscos profissionais melhoram, assim, as condições de segurança e saúde no trabalho dos trabalhadores e a produtividade.

A atual Estratégia Nacional para a Segurança e Saúde no Trabalho 2015-2020 (Resolução do Conselho de Ministros n.º 77/2015 de 18 de setembro)¹⁹⁷ - “Por um trabalho seguro, saudável e produtivo”, configurando o quadro global da política de prevenção de riscos profissionais e de promoção do bem-estar no trabalho, para o horizonte temporal de 2015-2020, visa fundamentalmente três objetivos estratégicos:

- Promover a qualidade de vida no trabalho e a competitividade das empresas;
- Diminuir o número de acidentes de trabalho em 30% e a taxa de incidência de acidentes de trabalho em 30% e,

- Diminuir os fatores de risco associados às doenças profissionais.

Tendo como pressupostos dois dos objetivos centrais desta Estratégia, sabendo que os contextos de trabalho são reconhecidamente complexos, e que, face aos riscos emergentes, “novas” doenças ligadas ao trabalho podem surgir, devido a exposição a diversos fatores de risco.

Estes desafios implicam uma maior interdisciplinaridade na conceção de programas de prevenção e na necessidade absoluta de intervenções “integradas” das diversas áreas científicas¹⁹⁸.

Pode, assim, afirmar-se que a SO é uma área multidisciplinar que engloba a totalidade das intervenções conducentes à promoção, à manutenção da saúde dos trabalhadores e à prevenção de todos os riscos direta ou indiretamente ligados ao desempenho da respetiva atividade profissional.

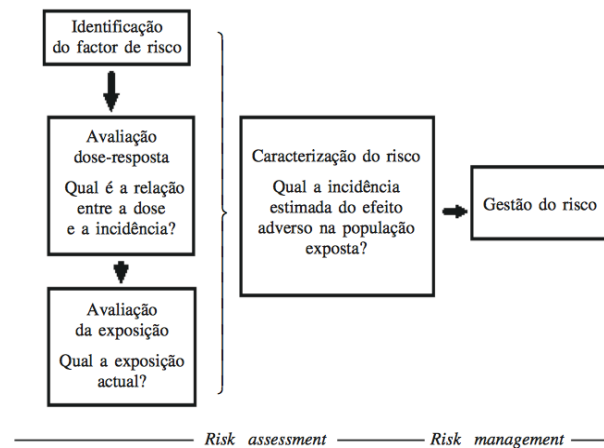
Sabendo que os ambientes ocupacionais são mais seguros agora do que no passado, que os níveis de risco considerados aceitáveis diminuíram, que o reconhecimento donexo causal da exposição e doenças crónicas ou doenças com latência longa aumentou e como novos perigos surgem com o desenvolvimento de novas tecnologias, é necessário que os serviços estejam preparados para avaliar os riscos e proteger a saúde dos trabalhadores¹⁹³.

4.2 AVALIAÇÃO E GESTÃO DO RISCO EM SAÚDE E SEGURANÇA NO TRABALHO

Nos anos 80, e de acordo com Faria e Uva¹¹, a perspetiva da Saúde Ocupacional, envolvia “quatro etapas metodológicas essenciais no diagnóstico e prevenção das doenças profissionais, nomeadamente,

- O estudo do contexto real de trabalho;
- O “diagnóstico” das situações de risco de doença profissional;
- A seleção dos indicadores de exposição mais adequados;
- A definição dos decorrentes programas de prevenção”.

A atual perspetiva da «avaliação e gestão do risco em saúde e segurança» ou o “diagnóstico e gestão do risco em Saúde Ocupacional”, desenvolve-se de uma forma sistematizada e com uma atuação integradora de diversas perspetivas multidisciplinares¹⁹⁹, tal como se pode observar na figura 6.



Adaptado de NRS. National Research Council, 1994.

Figura 6 – Avaliação e gestão do risco em saúde e segurança¹⁹⁹

O diagnóstico das situações de risco (“*risk assessment*”) ou avaliação de risco é um processo global de estimativa de grandeza do risco e da decisão sobre a sua aceitabilidade.

A avaliação de riscos é uma avaliação científica sistemática de potenciais efeitos adversos para a saúde, resultantes da exposição humana a agentes ou situações perigosas^{193,200,201}.

Esta avaliação de riscos pressupõe a inclusão de informações qualitativas e quantitativas. Sendo os seus objetivos: *i*) manter um equilíbrio entre os riscos e benefícios; *ii*) definir os níveis de risco, *iii*) definir as prioridades de intervenção e por último *iv*) estimar os riscos residuais e a extensão da redução do risco após a adoção de medidas para a redução dos mesmos¹⁹³.

A metodologia de avaliação de riscos e gestão dos riscos profissionais mantêm-se ainda como o método de estudo mais utilizado em Segurança e Saúde no Trabalho (SST), apesar de não envolver a totalidade das intervenções que a complexidade das situações de trabalho determina²⁰². Esta possibilita, no entanto, a identificação, a quantificação e a comparação com o valor limite de exposição, que se desenvolve com o rigor que o método científico proporciona, permitindo dar indicações sobre as respetivas medidas de intervenção preventiva e sua priorização.

Assim, só o conhecimento das relações “exposição profissional” e “repercussões negativas para a saúde e a segurança dos trabalhadores expostos” permite a avaliação da exposição (ou “*risk evaluation*”) como elemento caracterizador das situações de exposição profissional¹⁹⁹.

Na avaliação da exposição devem seguir-se as seguintes etapas: a identificação do fator de risco (ou perigo); a recolha e análise de informação, a definição dos grupos de exposição e de controle e a seleção de um referencial de medição adequado para estimar a exposição²⁰³.

Sem uma boa descrição destas etapas a caracterização da exposição fica comprometida, levando a um insuficiente diagnóstico de risco e, por consequência, à implementação de medidas incorretas.

Pode-se considerar que a caracterização do risco é um resumo dos vários componentes de avaliação de riscos e serve para delinear as principais estratégias de prevenção ou redução dos riscos profissionais. É a análise e a inclusão das conclusões da avaliação de risco, da dose-resposta e da avaliação da exposição.

Com base no referido anteriormente, e assumindo que a exposição profissional a nanopartículas a fumos de soldadura constitui um risco para a saúde dos trabalhadores expostos, é perentório que esse mesmo risco seja estudado e avaliado.

Assim pretende-se monitorizar a exposição (“conjunto de ações sistemáticas, contínuas ou repetitivas, direcionadas para estabelecer, se necessário, medidas de correção”^{147,204}), permitindo quantificar os dois parâmetros em causa, na relação de contacto entre o agente químico e o organismo – a carga externa (ambiental) e a resultante interna (biológica)²⁰⁵.

4.2.1 Identificação dos Fatores de Risco

O processo de reconhecimento da existência de um fator de risco a sua caracterização e definição das suas características, é determinante para que esse risco seja, em cada situação específica, compreendido e estimado.

Nesta primeira etapa da avaliação e gestão do risco, pretende-se realizar uma observação dos locais de trabalho, analisando as condições de trabalho, caracterizando as tarefas (o que é prescrito aos trabalhadores) e as atividades, ou seja, o que se faz na realidade.

A “identificação dos fatores de risco profissional, é uma etapa essencialmente descritiva sobre os elementos, condições e processos de trabalho e a(s) atividade(s) desempenhada(s) pelo trabalhador, com ênfase na perspectiva da adversidade potencial do trabalho na saúde do trabalhador”. Exigindo “rigor na inventariação e caracterização dos fatores de risco e requerendo, para além da observação, a descrição e interpretação do contexto de trabalho, que poderá ocasionar efeitos negativos” na saúde dos trabalhadores¹³³.

- Estudo dos Locais de Trabalho

No essencial trata-se da observação direta dos locais e situações de trabalho, e da análise das condições de trabalho, a atividade e as consequências dessa ação englobando assim a observação, a descrição e a interpretação do trabalho de forma a identificar os fatores potenciais de risco¹¹.

A compreensão do trabalho passa pela sistematização dos seus elementos, assim como pelo entendimento das múltiplas e constantes inter-relações existentes¹⁹⁸.

A “tarefa (aquilo que é requerido ser feito naquelas circunstâncias) antecede a atividade e visa orientá-la e determiná-la de uma forma mais ou menos completa. A atividade pode definir-se como aquilo que é posto em funcionamento pelo indivíduo para executar a tarefa”²⁰⁶.

Na base de todos os sistemas de trabalho encontram-se as condicionantes do trabalho (ou da atividade) que englobam os trabalhadores e as suas características, a organização, os meios técnicos, os locais e o ambiente de trabalho.

4.2.2 Avaliação Dose/Resposta

Os efeitos adversos das substâncias químicas diferem entre si, dependendo da interação da destas com as diversas estruturas do organismo, tendo por base a afinidade bioquímica com os distintos recetores, assim como, os diferentes níveis de dose presentes¹⁵⁰. Para que ocorra um efeito tóxico no trabalhador o agente químico, ou o seu metabolito ativo, tem de atingir o local correto de ação, na concentração (dose) necessária e com duração suficiente para produzir dano no organismo¹³³.

Assim, para cada fator de risco identificado é feita a avaliação da relação entre a intensidade de exposição (ou a dose) e os efeitos adversos que a determinam¹⁴⁷.

Prista e Uva¹⁴⁷ referem que se deve ter em conta as seguintes questões: consistência de associação; intensidade de associação; relação entre a dose de exposição e o risco; relação temporal entre a exposição e a doença e por último a explicação do efeito se é consistente em termos biológicos.

Assim:

o “estudo da exposição a agentes químicos em contexto ocupacional, concretiza-se pelo recurso a dois tipos de métodos: 1) os que são mais orientados para o estudo da exposição de um determinado indivíduo e que envolvem a realização de amostragens individuais,

muitas vezes associados à utilização de indicadores biológicos de exposição como informação complementar; 2) outros, mais orientados para o estudo da contaminação ambiental numa determinada área e que envolvem a realização de amostragens ambientais, o desenvolvimento de modelos de exposição e de questionários onde se descrevem as atividades desenvolvidas durante a realização das monitorizações ambientais, procurando identificar os indivíduos com exposições mais críticas”^{204,207}.

Na exposição profissional a agentes químicos a estratégia de prevenção dos riscos profissionais implica, sistematicamente, a caracterização simultânea da exposição ambiental dos efeitos (ou respostas) por ela provocados, requerendo um claro conhecimento do tipo e significado das informações que as várias abordagens refletem¹⁵⁰.

Segundo Prista e Uva¹⁴⁷ a vigilância da saúde dos trabalhadores (expostos a agentes químicos), exige uma planificação e concretização da monitorização ambiental e da monitorização biológica para além de outros aspetos relacionados com a aplicação de metodologias de natureza clínica.

- Indicadores Biológicos

A “monitorização ambiental reporta à identificação e quantificação do agente químico no ambiente de trabalho, avaliando o risco para a saúde por comparação com referências adequadas”¹⁴⁷. Já a “monitorização biológica, consiste na quantificação e avaliação do agente químico ou dos seus metabolitos, ou da interação destes com o organismo nos meios biológicos (tecidos, secreções, ar expirado ou qualquer combinação destes), com o objetivo de avaliar a exposição e o risco para a saúde” de acordo com referenciais^{147,208}.

A monitorização ambiental (ou vigilância) tem como princípio a determinação de concentrações da substância química no ambiente de trabalho - indicador de dose externa, que tem por base de referência, quando existam, os valores limites de exposição (VLE⁺⁺). Este valor é expresso em concentração média diária para um dia de trabalho de 8 horas e uma semana de 40 horas (5 dias), ponderado em função do tempo de exposição.

⁺⁺TLV – *threshold limit values*

OEL – *occupational exposure limits*

Os VLE devem ser definidos para um determinado tempo de exposição, que, normalmente, referem-se a 8 horas de trabalho por dia, mas para alguns casos, são valores propostos para períodos de exposição curtos (valores máximos).

Os VLE podem subdividir-se em dois parâmetros:

- 1- concentração máxima (VLE-CM) ou *short-term exposure level* (TLV-STEL);
- 2- concentração média ponderada (VLE-MP) ou *time-weighted average* (TLV-TWA).

A monitorização biológica recai sobre os trabalhadores, utilizando os indicadores biológicos que podem ser definidos como “toda a substância, estrutura ou processo que pode ser quantificado no organismo ou nos seus meios biológicos, o que influi ou prediz a ocorrência de um caso ou de uma doença”²⁰⁴.

A avaliação biológica é concretizada por quantificação do agente químico presente no local de trabalho, nos tecidos, secreções, excreções, ou numa combinação destas matrizes biológicas do trabalhador exposto e posterior comparação com o resultado da monitorização biológica com referenciais legislativos e/ou normativos adequados à proteção da saúde dos trabalhadores. Este tipo de monitorização tem em consideração: *i)* a exposição total ao agente, qualquer que seja a via de entrada no organismo e o período de exposição; *ii)* o esforço despendido no trabalho, que condiciona a absorção; *iii)* a sensibilidade individual ao agente químico em causa¹³³.

A avaliação biológica só é possível quando estão disponíveis informações toxicológicas suficientes referentes aos mecanismos de ação e/ou a toxicocinética do(s) agente(s) químico(s) aos quais os trabalhadores estão expostos. Para este efeito considera-se essencial o conhecimento dos seguintes aspetos: *i)* o modo como o agente químico é absorvido pelas diferentes vias de exposição profissional; *ii)* a sua distribuição pelos diferentes compartimentos do organismo; *iii)* a biotransformação; *iv)* a eliminação; *v)* e a sua acumulação, ou não, no organismo. Esta avaliação permite calcular a exposição global do trabalhador ao agente químico, além de considerar os aspetos individuais de exposição aumentada proveniente, por exemplo, de esforço físico e da suscetibilidade biológica¹³³.

Os Indicadores Biológicos de Exposição (BEI – *biological exposure indices*) equivalem ao designado valor-limite biológico (VLB) que se refere ao limite de concentração num meio biológico, estabelecido para um agente, seus metabolitos ou um efeito¹⁴⁷.

Os indicadores biológicos também designados por biomarcadores, constituem indicadores ou eventos sinalizadores em amostras ou sistemas biológicos de alterações mensuráveis a nível molecular, bioquímico, celular, fisiológico, patológico e comportamental, como resposta à exposição a um agente químico¹³³. Estes compreendem a substância tóxica ou seu metabolito, assim como, alterações bioquímicas ou funcionais precoces, cuja determinação nos fluidos biológicos, tecidos ou ar exalado permita avaliar a intensidade da exposição profissional e o risco para a saúde¹³³.

No âmbito da exposição às substâncias químicas são considerados três tipos de indicadores (*cf.* Quadro 4).

Quadro 4 - Classes dos indicadores biológicos e principais objetivos¹³³

CLASSE DO BIOMARCADOR	OBJETIVO DO BIOMARCADOR
Exposição/Dose	Determinar se um organismo foi exposto a um dado agente químico
Efeito ou resposta	Determinar o efeito ou resposta do organismo exposto ao agente químico
Suscetibilidade	Predizer suscetibilidade ou resistência do organismo face aos efeitos nocivos de um agente químico em particular

Um indicador de exposição representa a dose interna, ou seja, relaciona-se com a quantidade do químico que penetrou no organismo e que efetivamente foi absorvido¹⁴⁷.

Em função da técnica utilizada, do meio biológico em que se irá proceder à quantificação e do momento da colheita relativa ao período de exposição, o indicador de dose interna pode representar a quantia global absorvida, a porção que atinge determinado tecido ou célula, a quantidade que liga às moléculas alvo ou apenas a dose biologicamente ativa ou efetiva.

De salientar que o uso dos indicadores biológicos só é exequível com agentes químicos que sejam absorvidos, não sendo extensível às substâncias que provoquem apenas efeitos locais ou de contacto²⁰⁴.

A interpretação dos dados da monitorização biológica requer um conhecimento detalhado da cinética e do metabolismo das substâncias químicas, incluindo dados sobre a absorção, transporte, acumulação e excreção. Dada a rápida excreção de certas substâncias químicas só se pode medir a exposição recente a estas substâncias, muitas vezes um tecido ou líquido orgânico dá indicação de exposição recente e outro indica a dose total. A substância química tem de ser absorvida para atingir o tecido ou líquido orgânico – indicador biológico (dose absorvida ou dose interna) em oposição à dose externa que se estima a partir de medições ambientais.

A capacidade de uma substância química produzir efeitos adversos no organismo (toxicidade) depende, “por um lado do seu percurso no organismo vivo (Toxicocinética) e, por outro, do mecanismo como exerce a sua ação (Toxicodinâmica)”¹³³.

A toxicidade de qualquer produto químico depende de vários fatores, incluindo sua absorção, distribuição, metabolismo e excreção (ADME), no que concerne à toxicidade dos metais, esta também varia conforme: a especificidade do metal, a forma, o nível de exposição, o tempo de exposição, a toxicodinâmica e a toxicocinética desse elemento.

Assim, o conhecimento da toxicocinética da substância é determinante para a interpretação do resultado, tendo em conta o meio biológico e o momento em que é efetuada a colheita e a eliminação da substância química do organismo, ou seja, a sua vida-média (ou semi-vida) entendida como o tempo para que a quantidade de substância no organismo seja reduzida a metade do seu valor inicial¹⁴⁷.

Estes indicadores podem ser obtidos a partir de tecido humano e excretas, por métodos invasivos e não invasivos. Os métodos não invasivos são preferenciais, relativamente aos métodos invasivos devido à maior aceitabilidade. Compreendem o ar expirado, saliva, sêmen, urina, expetoração, cabelo, unhas, fezes e leite materno. Os métodos invasivos são amostras de sangue, tecido pulmonar, medula óssea, líquido amniótico, tecido hepático, osso, líquido folicular ou tecido adiposo⁴⁷.

As matrizes biológicas mais utilizadas como indicadores são: a urina, o sangue e o ar alveolar. A urina e o ar alveolar são menos invasivos que o sangue, no entanto, só é possível a determinação da substância química ou um dos seus metabolitos no caso de:

- Urina, para substâncias inorgânicas ou orgânicas rapidamente metabolizadas;
- Sangue, para a maioria das substâncias inorgânicas e as orgânicas pouco metabolizadas e,
- Ar alveolar, para as substâncias voláteis.

De acordo com a legislação em vigor, o Decreto-Lei nº 24/2012, de 6 de fevereiro²⁰⁹ a vigilância da saúde dos trabalhadores expostos a produtos químicos, deve ter como princípio técnicas de investigação de baixo risco para os indivíduos e adequadas à deteção de doenças ou do efeito, optando-se pela escolha dos indicadores biológicos de exposição: Cr (constituente do aço inoxidável) e Mn (constituente de todos os aços), na matriz - urina.

Crómio

O Cr (VI) atravessa facilmente as membranas celulares, e é rapidamente reduzido ao Cr (III) nas células de todos os tecidos, penetrando em particular nos glóbulos vermelhos, onde é reduzido e retido ao longo da sua vida sob a forma de Cr (III), com capacidade de formar compostos estáveis com macromoléculas. O Cr (III) é ligado às proteínas e é distribuído principalmente no fígado, rim e baço.

Os ossos são também um grande depósito deste metal e podem contribuir para uma retenção a longo prazo.

A excreção é principalmente urinária (> 80%) na forma de Cr (III) e diminuta por via fecal. A eliminação urinária é trifásica (com semi-vidas de eliminação: 4,5 a 7 horas, 15 a 30 dias, 4 anos). O Cr acumula-se durante a semana e ao longo do ano nos mais expostos.

A absorção de Cr após a exposição através de todas as vias depende da capacidade do Cr para ser libertado da matriz à qual está ligado e do seu potencial para atravessar as barreiras celulares (biodisponibilidade).

A monitorização biológica (urinária) de trabalhadores expostos ao Cr tem sido usada com sucesso para avaliar as exposições por via inalatória a Cr (VI)¹⁶³.

Valores para o Homem

Uma exposição elevada, acima dos níveis normais de crómio (VLE=0,5 mg/m³), pode resultar num aumento dos níveis de crómio no sangue, urina, ar expirado, cabelo e unhas⁶¹.

Na população em geral, os níveis médios de crómio no soro e na urina são 0,10-0,16 µg/L e 0,4 µg/L, respetivamente².

A normalização da creatinina urinária é um método que deve ser usado para corrigir os dados em relação à diluição/concentração potencial de Cr na urina. A creatinina é um constituinte urinário normal que é eliminado a uma taxa diária relativamente constante. Segundo alguns autores, os resultados em termos de Cr/g de creatinina são mais significativos do que os resultados em termos de µg Cr/litro de urina.

As vantagens são uma recolha fácil das amostras, por ser um método não invasivo, podendo avaliar exposições ocupacionais recentes (dentro de 48 horas), e com uma boa correlação para exposições por inalação^{152,210}.

Relativamente às desvantagens, as amostras podem ser contaminadas facilmente, existindo uma grande dificuldade em distinguir níveis de Cr de fundo, dado o limite analítico de deteção de 0,2 mg/L e a incapacidade de distinguir entre a exposição Cr (III) e Cr (VI)¹⁶⁴.

O limite de quantificação do Crómio Urinário, no presente estudo é de 0,5 µg/L²¹¹.

Manganês

Os problemas de saúde mais frequentes nos trabalhadores expostos a níveis elevados de Manganês (Mn) envolvem o sistema nervoso. Estes efeitos na saúde incluem alterações comportamentais e outros efeitos no sistema nervoso, como movimentos que podem tornar-

se lentos e desajeitados. Esta combinação de sintomas, quando suficientemente grave, é designada por “manganismo”. Outros efeitos menos graves no sistema nervoso, como movimentos de mãos lentos, foram observados em alguns trabalhadores expostos a concentrações mais baixas de Mn no local de trabalho¹.

Em geral, a absorção de Mn por inalação dá-se em função do tamanho de partícula e da solubilidade do composto no meio biológico em questão. As partículas de Mn mais pequenas são depositadas nas vias aéreas inferiores, sendo absorvido pelo sangue e pelos fluidos linfáticos. As partículas menores de Mn ou partículas nanométricas, que se depositem na mucosa nasal, podem ser transportadas diretamente para o cérebro através de nervos olfativos ou do nervo trigémeo.

O manganês é amplamente distribuído por todo o corpo e as maiores concentrações são encontradas no fígado, rins, pâncreas e glândulas endócrinas. No sangue, o manganês é principalmente intra-eritrocitário (66%) e a sua concentração é regulada por mecanismos de homeostase e dificilmente varia, mesmo em caso de exposição ocupacional intensa.

A principal via de eliminação é a fecal através da eliminação hepatobiliar. Esta é bifásica com meias-vidas de 4 e 40 dias.

Valores para o Homem

O Mn é um elemento essencial e que está normalmente presente no sangue e na urina. A concentração urinária média de Mn em indivíduos com idade entre 6 e 88 anos é de 1,19 µg/L¹.

Nos trabalhadores os níveis sanguíneos médios parecem estar relacionados com a carga corporal do indivíduo, enquanto que os níveis médios de excreção urinária foram considerados como sendo indicativos de exposições mais recentes, normalizando alguns dias depois de parar a exposição.

O limite de quantificação do Manganês Urinário, no presente estudo é de 1,0 µg/L²¹¹.

4.2.3 Avaliação da Exposição

Uma avaliação completa dos riscos inclui a avaliação da exposição (a concentração de uma substância no meio e a duração do contacto), a dose (a quantidade de uma substância), o perigo (ou seja, o potencial para causar danos) e o consequente risco (a probabilidade de

ocorrência de danos em função do perigo e da dose da substância e a exposição a essa mesma substância).

A avaliação da exposição é o passo metodológico que integra a distribuição das exposições avaliadas no tempo, e em que a combinação dos dados relativos à identificação do fator de risco e a avaliação exposição-resposta permitem fazer uma estimativa do risco em termos da sua (in)aceitabilidade¹⁹⁹.

Assim, a avaliação da exposição profissional incide sobre dois pontos cruciais: o contexto de trabalho e o trabalhador. A vigilância ambiental e a biológica com recurso à quantificação do agente químico em ambos os “compartimentos” do processo de exposição constitui, assim, um elemento determinante da avaliação da exposição²⁰⁴.

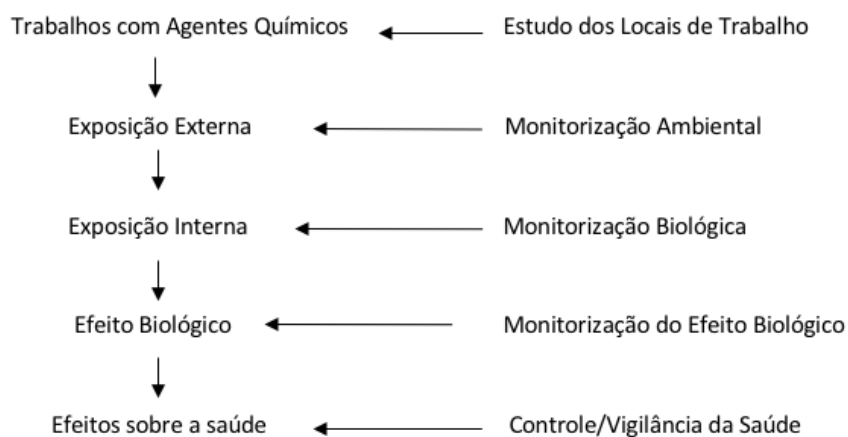


Figura 7 – Avaliação e Vigilância da Exposição (adaptado²¹²)

Para determinar a exposição profissional a nanopartículas, far-se-á, em primeiro lugar, o levantamento de atividades, postos de trabalho e condições laborais dos ambientes em estudo e definidas todas as situações tipo. Numa segunda fase, determinar-se-á a exposição profissional a partículas, através de métodos adequados de monitorização.

A implementação metodológica e caracterização ambiental tem como base a ISO/TS 12901-1⁵⁵, mas para identificar e validar métodos e instrumentos de medida de nanopartículas, foram realizadas pesquisas e consultas dirigidas a métodos e instrumentos que medem o tamanho e morfologia (estrutura e forma) das partículas e a equipamentos de leitura direta.

- Padrões de Exposição em Soldadura

Os valores limite de exposição ou, pelo acrónimo inglês, *Threshold Limit Values (TLV)*, apresentam-se numa tabela publicada pela *American Conference of Governmental Industrial*

Hygienists (ACGIH) - e que serve de referência para os níveis máximos de exposição para uma substância química (cf. Quadro 5). São o valor limite expressos em concentração média diária para um dia de trabalho de 8 horas e uma semana de 40 horas, ponderada em função do tempo de exposição a uma substância química, por um ser humano sem que apareçam efeitos irreversíveis na sua saúde.

Algumas organizações mundiais, tais como a ACGIH, a *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) e o *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), publicaram os padrões de exposição para vários componentes nos gases e fumos de soldadura. No entanto, os efeitos adversos para a saúde abaixo dos limites de exposição podem, eventualmente, ser observados em algumas pessoas devido às características individuais e à variação biológica natural⁴⁶.

A ACGIH recomenda um *Threshold Limit Value - Time Weighted Average* (TLV-TWA) de 5 mg/m³ para o total de fumos de soldadura, assumindo que estes não contêm componentes altamente tóxicos. Cada metal ou gás dentro da soldadura tem o seu próprio padrão de exposição. Como o quadro indica, os meios biológicos, o índice de exposição biológica (BEI) e a classe de carcinogenicidade têm sido propostos para algumas emissões de soldadura pela ACGIH¹⁴³.

Estas organizações não dispõem ainda de valores permissíveis para os fumos de soldadura, dispondo apenas de valores por elemento químico (cf. Quadro 5).

Quadro 5 – Limites de Exposição⁴⁶

Substância	OSHA PEL- TWA ^{††} (mg/m ³)	NIOSH REL-TWA ^{§§} (mg/m ³)	ACGIH TLV-TWA (mg/m ³)	ACGIH BEI ^{¶¶}	Carcinogenicidade ^{***}
Crômio Metal	1	0,5	0,5		A4
Crômio (VI)	---	0,001	0,05	25 µg Cr/L	A1
Manganês	5 (Ceiling) ^{†††}	1	0,2	0,5-9,8 mg/L; acima de 50 mg/L para exposição ocupacional	

Legenda:

A1 - Confirmado carcinogénico humano

A2 - Suspeito carcinogénico humano

A3 - Carcinogénico animal, influência humana desconhecida

A4 - Não confirmado carcinogénico humano

A5 - Não suspeito como carcinogénico humano

4.2.4 Avaliação Qualitativa do Risco

A última fase da avaliação e gestão do risco em saúde e segurança consiste na combinação dos resultados da avaliação da exposição profissional e dos efeitos, com o objetivo de caracterizar uma estimativa de riscos para a saúde e segurança abrindo, assim caminho à aplicação de medidas de intervenção corretivas baseadas em estratégias de prevenção e de comunicação de riscos¹⁹⁹.

Neste contexto, foi realizado anteriormente um ensaio com o método de avaliação de riscos²¹³, baseado na publicação de Paik, Zalk e Swuste²¹⁴. Trata-se de uma ferramenta que permite uma aproximação útil para a avaliação dos níveis de risco inerentes aos métodos de manuseamento e modos de operação com nanomateriais e nanopartículas.

Segundo os autores²¹⁴, com base nesta ferramenta de avaliação de riscos, é possível realizar uma aproximação ao controlo da exposição a nanopartículas. A ferramenta permite estimar pontuações para severidade de risco e probabilidade de ocorrência.

^{††} *Permissible Exposure Limit – OSHA.*

^{§§} *Recommended Exposure Limit – NIOSH.*

^{|||} *Threshold Limit Values - Time Weighted Average – ACGIH.*

^{¶¶} *Biological Exposure Index – ACGIH.*

^{***} Refere-se à possibilidade de uma substância ou agente, ser capaz de induzir um carcinoma.

^{†††} *Threshold Limit Value – Ceiling*

Metodologia de Avaliação de Riscos - *Control Banding Tool*

A determinação do risco é muitas vezes realizada na perspectiva da sua (in)aceitabilidade, não de forma quantitativa, mas com recurso a vários tipos de análise qualitativa ou semi-quantitativa, esta metodologia é realizada com o objetivo de atribuir uma determinada hierarquização dos riscos, na perspectiva posterior do seu controlo e gestão¹¹.

CB são as iniciais de *Control Banding*, trata-se de uma ferramenta de abordagem pragmática que pode ser utilizada para o controlo da exposição no local de trabalho a agentes possivelmente perigosos com propriedades toxicológicas desconhecidas ou incertas e para os quais faltam estimativas de exposição quantitativa. Pode ser um processo alternativo de avaliação de riscos e coordenação, agrupando contextos ocupacionais em categorias que apresentem semelhanças de riscos e/ou exposição²¹⁵.

A ISO/TS 12901-2:2014²¹⁵ descreve o uso de uma abordagem de controle de bandas para controlar os riscos associados com exposições ocupacionais a nano-objetos e seus agregados e aglomerados (NOAA), mesmo se o conhecimento sobre as suas estimativas de toxicidade e exposição quantitativa for limitado ou ausente.

O objetivo final desta ferramenta de controle de riscos é avaliar qualitativamente a exposição a fim de evitar possíveis efeitos adversos na saúde dos trabalhadores. A ferramenta de controle de bandas aqui descrita é projetada especificamente para a via de exposição inalatória existindo, no entanto, algumas orientações para a exposição por via dérmica e proteção dos olhos na primeira parte da ISO/TS 12901-1⁵⁵.

O CB é uma ferramenta qualitativa de avaliação de riscos que, tal como outros métodos, não contabiliza a suscetibilidade de cada trabalhador, nem os meios de proteção individual utilizados. Trata-se de uma abordagem ao risco ocupacional em que os perigos e a exposição às substâncias são ordenados e combinados em bandas de risco semelhante, a que se associam medidas de controlo previamente *standardizadas*²⁶.

O controlo baseado no nível da exposição é uma abordagem segundo a qual os métodos são selecionados com base no conhecimento ou nas suposições sobre a natureza perigosa dos materiais utilizados e sobre o potencial de exposição inerente à situação⁵⁵. Permite uma aproximação útil para a avaliação dos níveis de risco inerentes aos métodos de manuseamento e modos de operação com nanomateriais.

Esta ferramenta tem por base o modelo do nível de biossegurança “bio safety level” da NIOSH/CDC”, desenvolvido na indústria farmacêutica nos anos 80. Esta tentativa de abordagem ao risco foi a resposta possível ao desafio levantado pela investigação de novos

medicamentos, com produtos cada vez mais ativos e para os quais não existiam, ainda, valores limites de exposição.

Assim, e para a definição de uma metodologia de avaliação de risco adequada a este contexto profissional, será adaptada a ferramenta de avaliação de - *Control Banding Tool* para a área das nanopartículas (designada como *Control Banding Nanotool*), e que tem sido amplamente usada, como foi anteriormente a *DuPont-EDF Nano Risk Framework* e a *Approaches to Safe Nanotechnology* da NIOSH.

Este instrumento já foi utilizado dando origem a uma publicação por Albuquerque *et al.*²¹³ (cf. Apêndice 5).

O CB *Nanotool*, permite estimar pontuações para severidade de risco e probabilidade de ocorrência, conforme se indica em seguida:

Pontuação para SEVERIDADE - Soma de todos os fatores de severidade. A pontuação máxima é 100. Dos 100 pontos, 70 são baseados em características do nanomaterial e 30 são baseados em características do material similar.

0-25: Severidade baixa; 26-50: Severidade média; 51-75: Severidade alta; 76-100: Severidade muito alta.

1. Reatividade da superfície - A química da superfície é um fator de influência chave na toxicidade das partículas inaladas. A atividade de radicais livres da superfície da partícula é o fator primário que influencia a reatividade da superfície. Os pontos serão atribuídos considerando uma classificação da reatividade de superfície em alta, média ou baixa. Os estudos devem ser consultados quando disponíveis.

Alta: 10; Média: 5; Baixa: 0; Desconhecido: 7,5

2. Forma da partícula – Alguns estudos demonstram que a exposição a partículas fibrosas, como é o caso de amianto, tem sido associada a risco de desenvolver cancro ou fibrose pulmonar. Estruturas tubulares como nanotubos de carbono também têm sido indicados como causa de inflamação e lesões nos pulmões de ratos. Tendo esta informação como base a pontuação mais alta para severidade corresponde às partículas fibrosas ou de forma tubular. A pontuação média é atribuída a partículas com formas irregulares, dado que, estas apresentam normalmente maior área de superfície relativamente a partículas esféricas.

Tubulares ou fibrosas: 10; Irregulares: 5; Compactas ou esféricas: 0; Desconhecido: 7,5

3. Diâmetro da partícula – Partículas de 1 a 10 nm de diâmetro têm uma possibilidade superior a 80% de se depositarem nos pulmões. Partículas de 11 a 40 nm possuem uma

possibilidade superior a 50% e as de 41-100 nm têm uma aptidão superior a 20% de se depositarem nos pulmões. Tendo como base esta capacidade de deposição nos pulmões, e o facto das partículas menores terem maior área de superfície comparativamente com partículas de dimensões superiores para dada concentração mássica, os pontos são atribuídos da seguinte forma:

1-10 nm: 10; 11-40 nm: 5; <41-100 nm: 0; Desconhecido: 7,5

4. Solubilidade – Diversos estudos demonstram que nanopartículas pouco solúveis podem causar *stress* oxidativo levando a inflamação, fibrose pulmonar ou cancro. Uma vez que algumas nanopartículas solúveis podem causar efeitos adversos através de dissolução no sangue, os pontos de severidade também são atribuídos às nanopartículas solúveis.

Insolúveis: 10; Solúveis: 5; Desconhecido: 7,5

5. Carcinogenicidade - Os pontos são atribuídos tendo em conta se o material é ou não considerado carcinogénico.

Sim: 7,5; Não: 0; Desconhecido: 5,625

6. Toxicidade Reprodutiva – Os pontos são atribuídos caso o material apresente perigo de toxicidade reprodutiva ou não.

Sim: 7,5; Não: 0; Desconhecido: 5,625

7. Mutagenicidade - Os pontos são atribuídos caso o material é mutagénico ou não.

Sim: 7,5; Não: 0; Desconhecido: 5,625

8. Toxicidade dérmica - Os pontos são atribuídos caso o material apresente perigo de toxicidade dérmica ou não.

Sim: 7,5; Não: 0; Desconhecido: 5,625

9. Toxicidade do material – A matéria-prima de algumas nanopartículas tem valores limite de exposição definidos. Como se sabe que a toxicidade das nanopartículas pode diferir significativamente do mesmo material em dimensões superiores, este é um ponto inicial para compreender a toxicidade do material. Os pontos são atribuídos tendo em conta o VLE (valor limite de exposição) do material.

0-1 µg/m³: 10; 2-10 µg/m³: 5; 11-100 µg/m³: 2,5; Desconhecido: 7,5

10. Carcinogenicidade do material – São atribuídos pontos se o material da partícula é carcinogénico ou não.

Sim: 5; Não: 0; Desconhecido: 3,75

11. Toxicidade reprodutiva do material – São atribuídos pontos se o material da partícula é tóxico para reprodução ou não.

Sim: 5; Não: 0; Desconhecido: 3,75

12. Mutagenicidade do material – São atribuídos pontos se o material da partícula é mutagénico ou não.

Sim: 5; Não: 0; Desconhecido: 3,75

13. Perigo para a pele – São atribuídos pontos se o material da partícula apresenta risco para a pele ou não.

Sim: 5; Não: 0; Desconhecido: 3,75

Pontuação para PROBABILIDADE: Soma de todos os fatores de exposição. A pontuação máxima é 100. Estes fatores determinam a amplitude à qual os trabalhadores estão potencialmente expostos a materiais nanométricos, primariamente através da inalação, mas também através do contacto dérmico.

0-25: Praticamente impossível; 26-50: Menos possível; 51-75: Possível; 76-100: Provável

1. Quantidade estimada de produto químico utilizado durante a tarefa.

>100 mg: 25; 11-100 mg: 12,5; 0-10 mg: 6,25; Desconhecido: 18,75

2. Pulverulência e nebulosidade – São atribuídos pontos de acordo com estes fatores. Até que exista orientação quanto a quantificação de níveis de pós, os pontos devem ser atribuídos tendo em conta uma estimativa. Quando é escolhido nulo para este nível, automaticamente a probabilidade geral será praticamente impossível, independentemente dos outros fatores de probabilidade.

Alto: 30; Médio: 15; Baixo: 7,5; Nulo: 0; Desconhecido: 22,5

3. Número de trabalhadores com exposição semelhante - São atribuídos pontos tendo em conta o número de trabalhadores autorizados para a atividade.

>15: 15; 11-15: 10; 6-10: 5; 1-5: 0; Desconhecido: 11,25

4. Frequência da operação – Os pontos são atribuídos tendo em conta a frequência da operação.

Diária: 15; Semanal: 10; Mensal: 5; Menor que mensal: 0; Desconhecido: 11,25

5. Duração da operação – Os pontos são atribuídos tendo em conta a duração da operação.

>4 horas: 15; 1-4 horas: 10; 30-60 min: 5; Menos de 30 min: 0; Desconhecido: 11,25

Com base na atribuição das pontuações constrói-se uma matriz da qual resultam medidas de controlo, conforme se apresenta no quadro 6.

Quadro 6 – Matriz de relação entre severidade e probabilidade para determinar níveis de risco

		PROBABILIDADE			
		PRATICAMENTE IMPOSSÍVEL (0-25)	MENOS POSSÍVEL (26-50)	POSSÍVEL (51-75)	PROVÁVEL (76-100)
SEVERIDADE	Muito Alta (76-100)	NR3	NR3	NR4	NR4
	Alta (51-75)	NR2	NR2	NR3	NR4
	Média (26-50)	NR1	NR1	NR2	NR3
	Baixa (0-25)	NR1	NR1	NR1	NR2

Sendo as seguintes as medidas gerais a adotar:

- **NR 1** – Ventilação geral
- **NR 2** – Ventilação com exaustão localizada / “hottes”
- **NR 3** – Confinamento
- **NR 4** – Procurar aconselhamento especialista

Trata-se, no entanto, de um método qualitativo de avaliação de risco, subjetivo, mas que permite uma primeira abordagem ao risco ocupacional a que se agregam medidas de prevenção a adotar.

4.2.5 Gestão do Risco

É o processo de tomada de decisão sobre o que se deve ou não fazer para reduzir ou eliminar um determinado efeito, que vai desde a substituição do fator de risco, a medidas de controlo do risco e até, em último recurso, à recomendação e utilização de equipamentos de proteção individual¹⁹⁹.

A “gestão do risco profissional deve ser entendida como um processo dinâmico e técnico-científico que visa eliminar, minimizar ou controlar o risco profissional dos trabalhadores no seu local de trabalho. Este processo permite ao empregador tomar medidas preventivas e corretivas de forma mais eficaz e possibilita a definição de prioridades de ação que efetivamente assegurem e/ou melhorem a saúde e a segurança dos trabalhadores”¹³³.

Segundo a DGS¹³³, a avaliação dos riscos profissionais constitui o suporte da gestão em saúde e segurança do trabalho, sendo um instrumento elementar para a prevenção dos riscos profissionais e, consequentemente, para a redução dos acidentes de trabalho, das doenças profissionais e de outras doenças ligadas ao trabalho.

4.3 AVALIAÇÃO QUANTITATIVA E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A exposição profissional é o produto da intensidade pelo tempo de exposição e pode ser classificada como: exposição de curta duração ou aguda, aquela que é considerada única ou múltipla num curto espaço de tempo, ou repetida num pequeno período (dias); já a exposição prolongada ou crónica é repetida num longo período de tempo (meses, anos)¹³³.

Considera-se também como exposição profissional qualquer situação laboral em que se verifique a presença de um agente químico (cancerígeno, mutagénico ou tóxico para a reprodução - CMR), e que entre em contacto com o trabalhador, dada a sua exposição, usualmente por via respiratória ou cutânea¹³³.

Em meio laboral a exposição múltipla a substâncias químicas é muito comum, pelo que na avaliação dos potenciais ou reais efeitos na saúde do trabalhador deve ser tido em consideração que as substâncias podem interagir entre si, e esta avaliação deverá ser realizada de forma integrada.

As principais atividades com exposição profissional abrangem todas as ações que envolvem pelo menos um agente químico CMR isto é, qualquer função em que estes agentes “são utilizados ou se destinam a ser utilizados em qualquer processo, incluindo a produção, o manuseamento, a armazenagem, o transporte ou a eliminação e o tratamento, ou no decurso do qual esses agentes sejam produzidos” alínea a), art.3º, Decreto-Lei nº 24/2012²⁰⁹.

Um estudo da exposição profissional deve iniciar-se por uma observação, de modo a serem reconhecidos alguns aspetos essenciais, como os processos de trabalho, a localização dos trabalhadores face às fontes emissoras do agente químico, as tarefas a realizar, a atividade desenvolvida em cada posto de trabalho, a existência de outros fatores de risco, o número de trabalhadores envolvidos e os aspetos ambientais (temperatura, humidade, velocidade do ar, entre outros)²⁰⁴.

Segundo a DGS¹³³ e em termos gerais, esta etapa compreende as seguintes ações:

- i) identificar as principais tarefas/atividades em que existe utilização/manuseamento/exposição ao agente químico;

- ii) identificar os trabalhadores que utilizam/manuseiam/estão potencialmente expostos ao agente químico e,
- iii) descrever e qualificar o contexto de exposição profissional para cada utilização do agente químico/situação de exposição do trabalhador.

4.3.1 Fatores que Influenciam a Exposição

São múltiplos os fatores, que num contexto real de trabalho podem influenciar a exposição ao poluente presente no ar ambiente. De entre esses salientam-se os turnos de trabalho, o número de trabalhadores presentes, os modos de atuação, o tempo de permanência diária no local, a atividade física desenvolvida, a utilização ou não de equipamentos de proteção individual e sua adequabilidade.

Nos processos de soldadura existem outras variáveis mais relacionadas com a emissão de partículas e fumos, tais como: a localização do equipamento de ventilação e exaustão, a taxa de fluxo de ar, a taxa de produção de fumos, a dimensão do local de trabalho, a distância a que o trabalhador está da zona de fumos e as práticas dos trabalhadores.

A existência de um modelo de descrição do trabalho é fundamental para que, no contexto de trabalho, se consiga obter o “diagnóstico da situação real de trabalho”, e passar às etapas seguintes de gestão do risco, e também da promoção da saúde dos trabalhadores nos locais de trabalho¹⁹⁸.

4.3.2 Metodologia de Monitorização Ambiental| Métodos Experimentais para Caracterização das Nanopartículas

Entende-se por monitorização ambiental a medição e avaliação dos agentes no ar ambiente por equipamentos de leitura direta, comparando com referenciais apropriados.

Neste âmbito, e em consequência das características específicas das nanopartículas que as distinguem das partículas de maiores dimensões, importa referir que os métodos de amostragem tradicionais para caracterização e recolha de nanopartículas têm-se mostrado insuficientes. Em pesquisas recentes foram aplicadas metodologias como a colocação de equipamentos estáticos nas áreas de trabalho, a utilização de bombas de amostragem pessoal, com filtros colocados na zona de respiração do trabalhador ou a colocação de equipamentos de leitura em tempo real^{48,63}. Com estes métodos os parâmetros que podem ser determinados são: o tamanho, a massa, a concentração e a composição química das nanopartículas. Em

muitos dos estudos realizados, não foi possível obter o parâmetro da área de superfície de nanopartículas com capacidade de deposição alveolar, no entanto, este é o parâmetro mais relevante para avaliação da exposição a nanopartículas²¹⁶.

Podem considerar-se dois tipos de exposição profissional a nanopartículas: a exposição relacionada com a produção e utilização de nano-objetos e nano-materiais e, também, a exposição em processos cuja finalidade não é a de produção de nanopartículas, mas que têm como consequência a libertação de nanopartículas⁴⁸, como é o caso do estudo dos fumos de soldadura.

Em qualquer destes casos a metodologia de recolha (quer on-line, quer remota) deve ter em consideração que o campo gravítico que permite a recolha de (macro)partículas com uma massa mensurável, por exemplo, por uma balança analítica, não é eficaz para permitir a captação de partículas com massa e dimensões muito reduzidas, como é o caso das nanopartículas. Contudo, outros campos de forças mais fortes, como é o caso do campo eletrostático, já o possibilitam.

Os equipamentos utilizados atualmente para recolha de nanopartículas utilizam um campo electrostático que é o meio de “precipitação” destas partículas, estimando-se, a partir daí, a deposição das mesmas em regiões específicas do aparelho respiratório humano.

Assim, e para a identificação e caracterização das partículas mais frequentes nos processos de soldadura, utilizaram-se, os equipamentos que se passam a descrever^{217,218}.

4.3.2.1 Determinação da Área Superficial Depositada – Monitor NSAM (TSI, 3550)

Nanoparticle Surface Area Monitor 3550 (NSAM) (cf. Figura 8), para determinação de áreas superficiais depositadas no pulmão humano expressas como micrómetros quadrados por centímetro cúbico de ar ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), correspondendo às regiões traqueobrônquial (TB) ou alveolar (A) do pulmão^{110,145,219,220}.



Figura 8 - NSAM, monitor de área de superfície de nanopartículas

O funcionamento do equipamento baseia-se na difusão de cargas eletrostáticas depositadas no aerossol de partículas que é carregado electrostaticamente, seguindo-se a sua deteção por um electrómetro. A amostra é colhida através de uma bomba após passagem num ciclone que retém as partículas com dimensões superiores a $1\text{ }\mu\text{m}$. Após isto, o fluxo da amostra é dividido em dois: um com um caudal de 1 l/min passa por um filtro de carbono, um filtro HEPA e um ionizador que induz cargas positivas nos iões e que, por fim, vai para uma câmara de mistura^{110,145,219–221}.

Segundo os mesmos autores (cf. Figura 9) o outro fluxo com um caudal de $1,5\text{ l/min}$ segue de imediato para a câmara de mistura onde se une com o fluxo ionizado e os iões em excesso são removidos por um sistema de aprisionamento de iões. A voltagem do sistema de aprisionamento de iões pode ser alterada de modo a poder optar-se entre o modo traqueobrônquial e a alveolar.

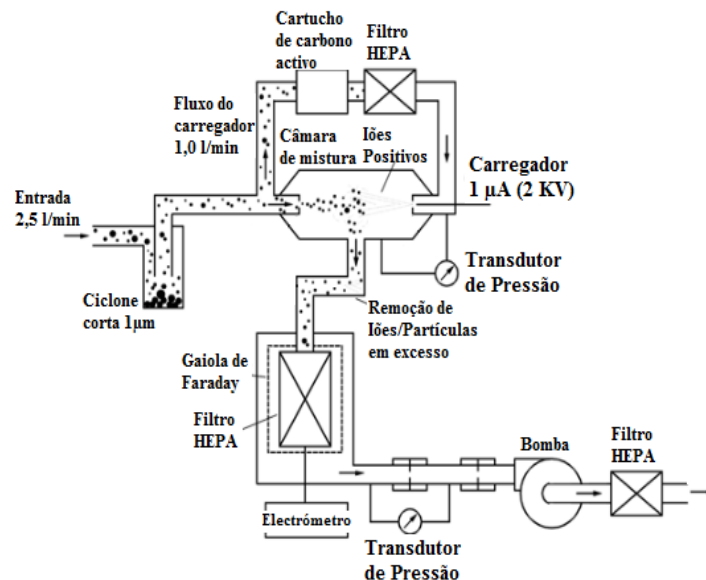


Figura 9 - Esquema de funcionamento do NSAM

Para avaliação da exposição a nanopartículas, o equipamento é operado no modo “A”, correspondendo à deposição de partículas na região alveolar do pulmão de um trabalhador de

referência, de acordo com os modelos da *International Commission of Radiological Protection* (ICRP) e da *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH)^{110,145,219,221}.

Foi definida uma representação das várias regiões do aparelho respiratório pelas entidades referidas anteriormente, conforme se representa na figura 10, onde se visualiza as regiões onde é possível existir deposição de nanopartículas. Foi também desenvolvido pela ICRP um modelo de deposição de partículas no pulmão humano para aerossóis. Para a construção deste modelo é necessário considerar vários parâmetros, como a taxa de respiração, o volume do pulmão, a atividade nomeadamente o nível de esforço e o tipo respiração (nariz ou boca), entre outras características do sistema respiratório. É possível obter curvas de deposição tanto para a deposição traqueobrônquial como alveolar, dependentes dos parâmetros já referidos (cf. Figura 11).

As aplicações de higiene industrial são as que mais interesse suscitem. Foram desenvolvidos pela Conferência dos Higienistas Oficiais Americanos (ACGIH) parâmetros para um trabalhador de referência de modo a ser possível obterem-se as respetivas curvas de deposição¹⁴⁵:

a) Parâmetros fisiológicos

Tipo de trabalhador: homem adulto

Capacidade residual funcional: 2200 cm³

Espaço morto extratorácico: 50 cm³

Espaço morto bronquial: 49 cm³

Espaço morto bronquiolar: 47 cm³

Altura: 175 cm

Diâmetro da traqueia: 1,65 cm

Diâmetro do primeiro brônquio: 0,165 cm

b) Parâmetros relacionados com a atividade

Nível de atividade: exercício leve

Tipo de atividade: respiração apenas pelo nariz

Taxa de ventilação: 1,3 m³/h

Frequência de respiração: 15,0 inalações/minuto

Volume de inalação: 1450 cm³

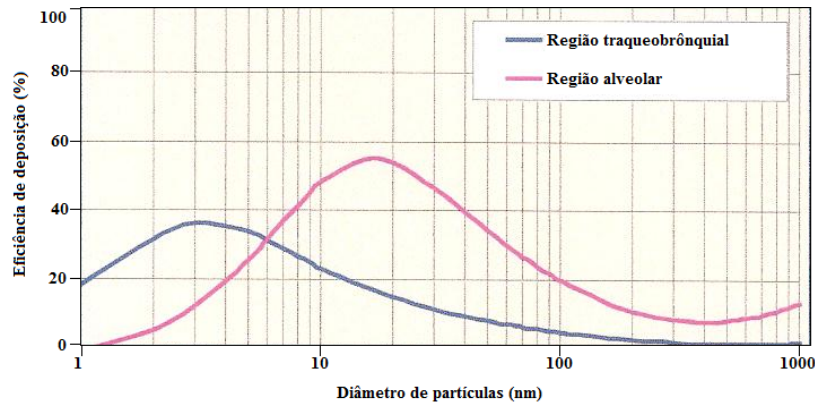


Figura 11 - Curvas de deposição na região traqueobrônquial e alveolar do pulmão (Fonte: ICRP²²²)

Estas curvas podem ser obtidas através de uma parametrização, para o modelo da ICRP²²², de deposição de partículas no pulmão humano. Para cada região pulmonar foram obtidas equações que dão a eficiência de deposição como um rácio da concentração total de partículas suspensas, conforme indicado de seguida.

A eficiência de deposição de partículas na região do nariz (cabeça) de acordo com o modelo criado pela ICRP, onde d representa o diâmetro da partícula (em μm) e I representa a fração de partículas inaláveis, é dada pela equação seguinte:

$$D_{HA} = I(d) \left(\frac{1}{1 + 934d^{1.183}} + \frac{1}{1 + 934d^{1.183}} \right) \quad (1)$$

A fração de partículas suspensas que são inaladas é dada pela seguinte equação:

$$I(d) = 1 - 0.5 \left(1 - \frac{1}{1 + 0.00076d^{2.86}} \right) \quad (2)$$

A eficiência de deposição na região traqueobrônquial é dada pela seguinte equação:

$$D_{TB} = 0. \frac{00352}{d} \left(\exp(-0.234(\ln d + 3.40)^2) + 63.9 \exp(-0.819(\ln d - 1.61)^2) \right) \quad (3)$$

A eficiência de deposição na região alveolar é dada pela seguinte equação:

$$D_a = \frac{0.0155}{d} \left(\exp(-0.416(\ln d + 2.84)^2) + 19.11 \exp(-0.482(\ln d - 1.362)^2) \right) \quad (4)$$

A eficiência total de deposição das partículas em todas as regiões é dada pela soma das eficiências de cada região. A capacidade de deposição, em cada região do sistema respiratório, consiste na resultante de duas componentes, uma que corresponde à parte depositada por

difusão e outra que corresponde à parte depositada aerodinamicamente. Estas duas componentes correspondem aos primeiros e segundos termos, respetivamente, das equações 1, 3 e 4.

4.3.2.2 Tamanho das Nanopartículas – Monitor SMPS (TSI, 3910)

Nano Scan 3910 (SMPS), este equipamento permite distribuir as partículas por gamas de tamanhos com grande precisão, num intervalo de 10 a 420 nm, de forma simples e rápida, determinando a concentração do número de partículas (partículas/cm³) para os respetivos diâmetros (11,5; 15,4; 20,5; 27,4; 36,5; 48,7; 64,9; 86,6; 115,5; 154, 205,4; 273,8 e 365,2 nm) e a concentração da massa (µg/m³). Esta medição é feita através da separação das partículas com base na sua mobilidade elétrica (*cf.* Figura 12).

O modo de deteção de partículas de um tamanho selecionado é realizado através da utilização de uma tecnologia ótica de deteção que permite aumentar as partículas através da sua condensação num meio de isopropanol. A separação das partículas é feita por um *Differential Mobility Size Analyzer* (DMA). O DMA seleciona as partículas através da distribuição da sua carga elétrica, fazendo-as passar por um campo elétrico onde as partículas de diferentes tamanhos são separadas determinando o diâmetro de mobilidade elétrica. A contagem das partículas é feita por um contador de partículas condensadas (CPC) que realiza a contagem daquelas que foram aumentadas através da condensação, passando-as por um feixe laser. A difração da luz das partículas é então detetada por um fotodetector^{219,221,223}.

Todo o sistema é automatizado e a análise de dados é feita por computador com um *software* específico do fabricante TSI.

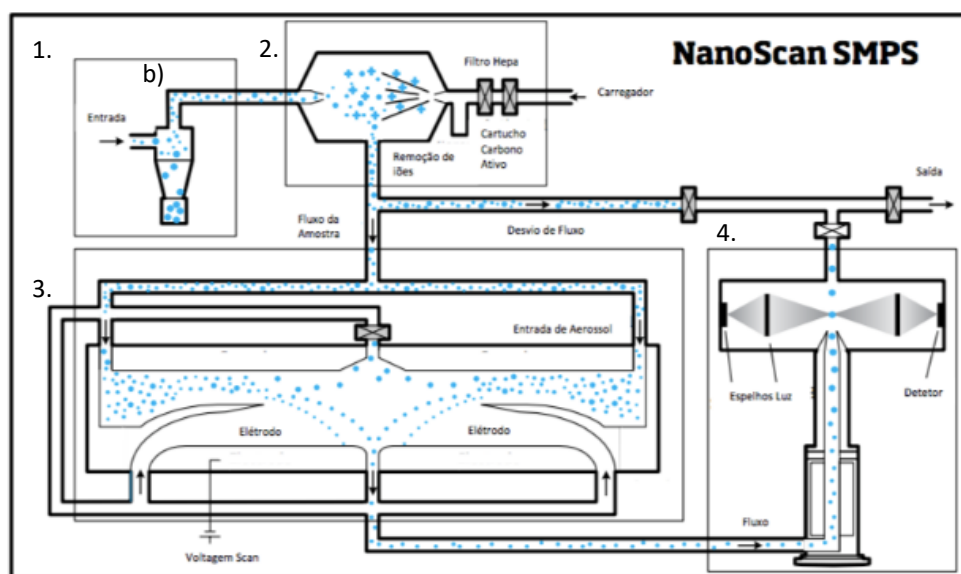
Os resultados das análises realizadas pelo SMPS são apresentados sob a forma de gráficos em escala logarítmica. A utilização desta escala não tem qualquer justificação teórica, prende-se apenas com o facto de os resultados serem apresentados numa escala de menor dimensão. Os gráficos tradicionalmente mostram uma distribuição das concentrações do número das partículas por volume de ar ao longo de 64 canais que representam o diâmetro das partículas^{219–221}.

a)



Figura 12 – SMPS, monitor dimensão das nanopartículas

a) *Nano Scan, TSI, Modelo 3910*



b) Princípio de funcionamento do SMPS:

1. Utiliza um ciclone para remover as partículas maiores;
2. Carregador de partículas unipolar
3. Seleção de tamanho com radial DMA;
4. Contador de partículas com a utilização de isopropanol.

4.3.2.3 Recolha de Nanopartículas – Amostrador NAS (TSI, 3089)

As partículas em suspensão foram recolhidas num amostrador de aerossóis nanométricos, Nanometer Aerosol Sampler (NAS), marca TSI, modelo 3089, que atrai as partículas através de um fluxo de ar para uma grelha fixada a um precipitador electroestático. Neste estudo as grelhas de cobre utilizadas foram fixadas ao precipitador por uma fita de carbono.

Na figura 13 apresenta-se o equipamento NAS e um esquema do seu princípio de funcionamento.

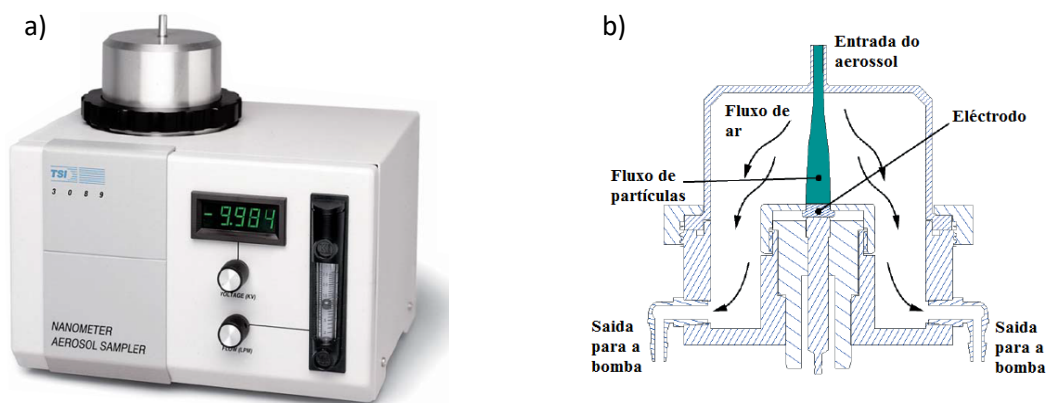


Figura 13 – NAS, amostrador de aerossóis nanométrico

a) *Nanometer Aerosol Sampler, TSI, Modelo 3089* b) Princípio de funcionamento do NAS

4.3.2.4 Métodos de Caracterização de Nanopartículas

4.3.2.4.1 Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) utilizado é da marca *Tecnai* (cf. Figura 14).

É um microscópio de operação fácil e eficiente, com excelentes capacidades analíticas. Este equipamento tem uma câmara CCD rápida que permite estudos *in situ*, e um TEM de varredura e transmissão de 200 kV para análise de nanoestruturas analíticas. O modo TEM é de alta resolução (ponto a ponto para <0,25 nm e resolução linha a linha <0,10 nm). Possui também três modos de imagem para a digitalização (STEM): campo claro, campo escuro e detectores anulares de alto ângulo.

A análise elementar pode ser realizada usando espectroscopia de energia dispersiva no modo STEM para análise de pontos, linhas e mapeamento.



Figura 14 - Microscópio eletrônico de transmissão (STEM, FEI Tecnai G2 F20)

4.3.2.4.2 Determinação da Composição Química por EDS

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica poderosa de observação de superfícies que utiliza um feixe de elétrons com uma determinada energia para bombardear a superfície do material a analisar permitindo, desta forma, obter imagens a elevadas ampliações. A interação entre esse feixe e os materiais à superfície permite obter um vasto conjunto de informação que, após processamento, se transforma em imagens, espectros e mapas de análise química, imagens de composição física entre outros.

Quando associada a um espectrómetro de raios X de energia dispersiva (EDS) ou de detecção do comprimento de onda (WDS), é possível realizar de forma rápida e eficaz a caracterização química das regiões observadas com grande precisão geométrica, sendo utilizados múltiplos aplicativos de *software* para aglutinar esta informação.

4.3.3 Seleção das Condições de Medição

A seleção das condições de medição deve ter em conta a identificação precisa das tarefas em que ocorrem as exposições mais elevadas com o conhecimento prévio dos materiais a soldar, da proximidade à fonte emissora, das condições de ventilação existentes, da movimentação dos trabalhadores e da forma como estes exercem as atividades. Os períodos de medição devem ser selecionados tendo em conta estas variáveis, sendo o tempo de amostragem representativo da tarefa desenvolvida.

Relativamente à estimativa de uma exposição individual dos trabalhadores, as amostras recolhidas devem ser as mais próximas possível da zona respiratória (via inalatória) dos trabalhadores, durante todo o período de trabalho ou da execução da atividade. Sendo que, o tempo de medição deve abranger todas as atividades preconizadas pelo trabalhador no período de tempo estabelecido.

4.3.4 Estratégia de Medição

A amostragem e a medição de nanopartículas é essencial para compreender a exposição e os riscos nos diferentes locais de trabalho onde ocorra a exposição a este fator de risco químico. A medição pode ser utilizada para suportar várias atividades, incluindo:

- a) identificação das fontes de emissão;
- b) avaliação da eficácia de qualquer medida de controlo implementada;

- c) assegurar o cumprimento com qualquer VLE ou norma de exposição e,
- d) identificação de quaisquer falhas ou deterioração das medidas de controlo que poderiam resultar num efeito grave para a saúde⁵⁵.

Cada uma destas tarefas requer instrumentação específica e, muitas vezes, com características diferentes conforme mencionado anteriormente.

No local de trabalho os NOAA em suspensão no ar, são uma combinação de partículas primárias e aglomerados (principalmente) e de agregados. A necessidade de detetar e de medir todas estas formas é um fator significativo na determinação de uma estratégia de amostragem adequada²²⁴.

Atualmente, não existe um método único de amostragem que possa ser recomendado para ser utilizado para caracterizar a exposição a todas as formas de NOAA. Portanto, as tentativas para caracterizar a exposição a NOAA no local de trabalho envolvem habitualmente uma abordagem multifacetada que incorpora mais do que uma técnica de amostragem.

Este é um processo tipicamente por fases que envolve uma avaliação inicial da concentração em número de partículas, utilizando um equipamento que, além de contar o número de partículas, as distribui por classes de tamanho.

Um número crescente de autores refere que é a área de superfície, em vez de massa, que deve ser medida no caso dos NOAA, pois as nanopartículas têm uma maior área de superfície para a mesma quantidade de massa de partículas, o que aumenta assim, a probabilidade de estas reagirem com o corpo^{225–227}.

Também existem autores que recomendam que uma amostra seja recolhida num filtro ou grelha para análise subsequente, por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e microscopia eletrónica de transmissão com análise de raios-X por dispersão de energia (TEM-EDS), para analisar a distribuição granulométrica e a composição química do material²²⁸. Isto é para determinar se os materiais detetados estão relacionados com a fonte. Outras análises químicas poderão ser utilizadas desde que tenham sensibilidade adequada para assegurar que as medições são fiáveis e representativas da exposição⁵⁵.

Ao utilizar uma combinação destas técnicas, pode realizar-se uma apreciação da exposição do trabalhador aos NOAA. Esta abordagem permite a determinação da presença e a identificação dos NOAA e a utilização das métricas mais relevantes de caracterização dos aerossóis.

Neste estudo, foi garantida a representatividade dos processos de soldadura, com base no interesse específico de cada método de soldadura (P11, P22, P91, P92 e Carbono) em atividade.

4.4 MONITORIZAÇÃO BIOLÓGICA

Sabendo que a vigilância da saúde dos trabalhadores expostos a agentes químicos requer o contributo das duas importantes abordagens – vigilância ambiental e vigilância biológica¹⁵⁰, é possível, em conjunto com os responsáveis da Medicina do Trabalho, desenvolver uma metodologia de monitorização biológica para este grupo de trabalhadores.

A avaliação biológica é concretizada por quantificação do agente químico presente no local de trabalho nos tecidos, secreções, excreções, ou numa combinação destas matrizes biológicas do trabalhador exposto¹³³.

Realizar-se-á a comparação dos resultados dos testes com valores indicativos, no sentido de detetar sinais precoces de doença ou alteração funcional nos indivíduos mais expostos, com o objetivo de poder vir a utilizar estes indicadores biológicos de exposição em futuras intervenções de natureza preventiva.

No caso dos metais, e de acordo com os ensaios preconizados, conclui-se que, sendo os processos de soldadura por fusão os mais utilizados na indústria metalomecânica, estes estão estreitamente ligados à emissão de nanopartículas, existindo uma relação entre as emissões de nanopartículas libertadas durante os diferentes processos e os respetivos parâmetros operacionais. Também foi observada a presença de metais, depois das nanopartículas serem colhidas em grelhas metálicas no amostrador NAS, e analisadas por microscopia eletrónica.

4.5 MONITORIZAÇÃO AMBIENTAL *VERSUS* MONITORIZAÇÃO BIOLÓGICA

Monitorização ambiental e monitorização biológica (cf. Figura 15) representam informações diferentes, mas complementares, refletindo partes de uma mesma realidade que se pretende conhecer – ou seja, os riscos resultantes da interação entre o agente químico presente no local de trabalho e os trabalhadores a ele expostos²²⁹.

A “vigilância ambiental coloca em evidência a exposição no local de trabalho e no estreito contexto das condições em que ela é apreciada. É uma avaliação teórica do risco, na medida em que apenas relata sobre aquilo a que o trabalhador está exposto”²²⁹.

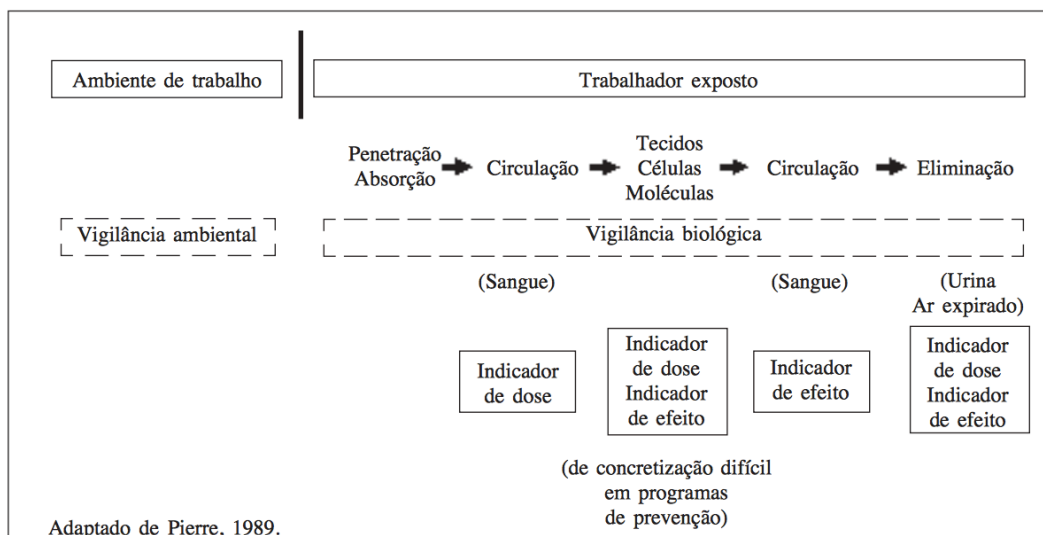


Figura 15 - Monitorização Ambiental e Monitorização Biológica¹⁴⁷

Embora complementares, e tendo em conta a estimativa do risco para a saúde, a monitorização biológica através dos indicadores biológicos, reflete a totalidade da exposição, quer seja ocupacional ou outra, bem como todas as vias de exposição, conseguindo-se assim uma visão abrangente da exposição e absorção, de uma exposição mais recente ou mesmo acumulada. Muitos produtos químicos industriais podem entrar no organismo por absorção através da pele ou do trato gastrointestinal, bem como do pulmão.

A grande vantagem da monitorização biológica da exposição é estar mais diretamente relacionada com os efeitos adversos para a saúde do que as medições ambientais, porque reflete a quantidade de substância tóxica absorvida. Logo, oferece uma estimativa melhor do risco que pode ser determinado a partir da monitorização ambiental.

Conclui-se, deste modo, a fase conceptual que implicou a análise da literatura pertinente para a realização do estudo (*cf.* Figura 16).

Na II Parte serão descritas as fases metodológicas e empírica²³⁰.

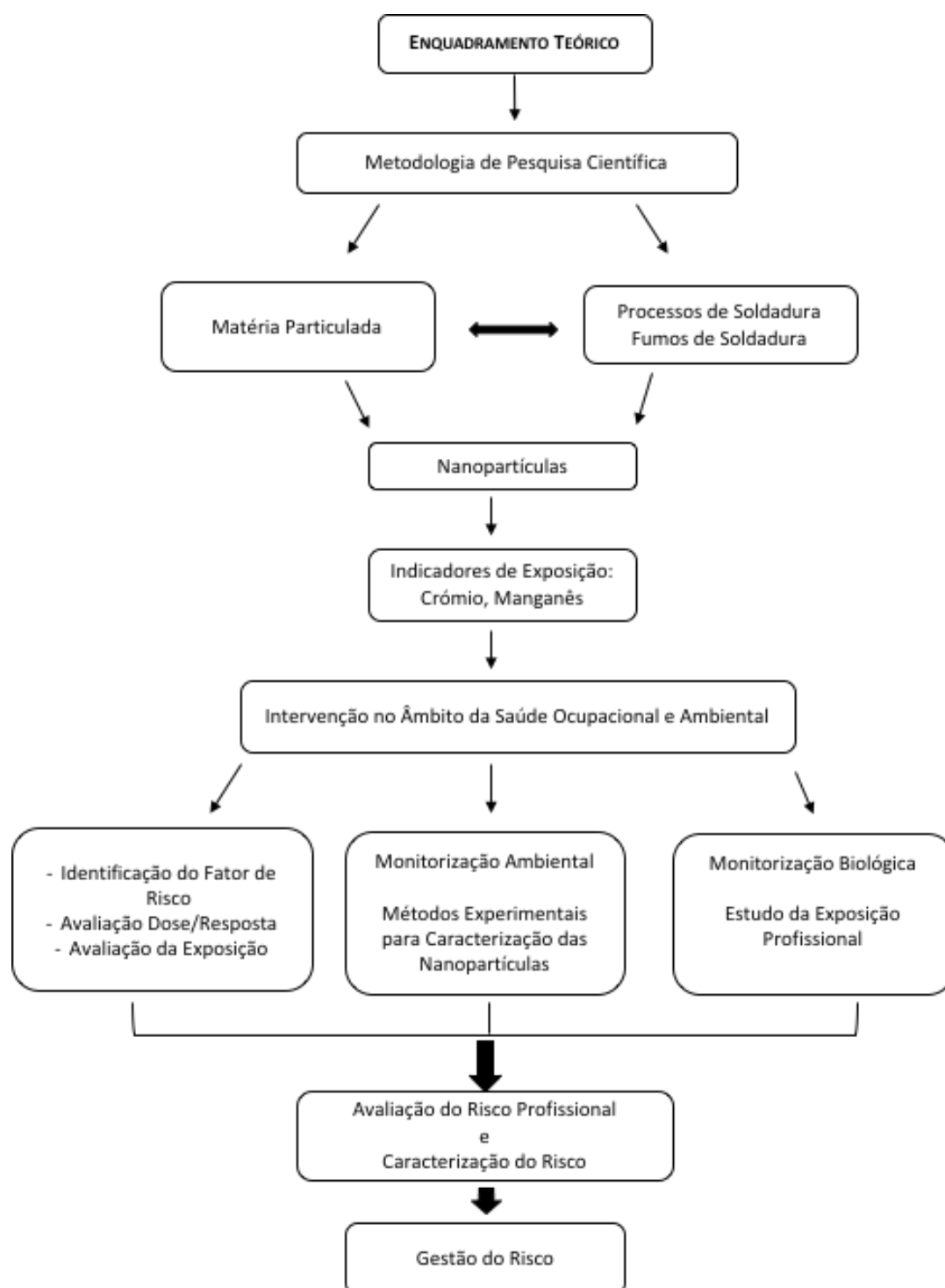


Figura 16 – Fase Conceptual

II PARTE

INVESTIGAÇÃO EMPÍRICA

5.1 - FINALIDADE E OBJETIVOS DO ESTUDO

5.1.1 – Finalidade

A exposição profissional a nanopartículas constitui um risco para a saúde dos trabalhadores, sendo fundamental que esse mesmo risco seja analisado e avaliado nos diferentes locais onde decorrem os Processos de Soldadura, nomeadamente a três níveis: avaliação ambiental (também designada por monitorização), avaliação biológica e avaliação de saúde dos trabalhadores. A avaliação ambiental refere-se aos postos de trabalho e abrange um ou mais trabalhadores com uma exposição similar, a monitorização biológica e a avaliação de saúde são específicas para cada indivíduo¹³³.

Neste contexto, o presente trabalho tem como finalidade caracterizar a exposição profissional a nanopartículas na indústria metalomecânica, com base numa avaliação ambiental, na quantificação da exposição interna e nos efeitos na saúde dos trabalhadores.

Pretende-se disponibilizar informação relativa à exposição a nanopartículas emitidas em processos de soldadura em contexto real de trabalho e identificar eventuais alterações de saúde nos trabalhadores, no sentido de detetar sinais precoces de doença ou alteração funcional nos indivíduos mais expostos, com o objetivo de poder vir a utilizar estes indicadores biológicos de exposição em futuras intervenções de natureza preventiva.

5.1.2 – Objetivos do Estudo

Com o desenvolvimento deste estudo realizou-se uma caracterização e avaliação ambiental num contexto específico - processos de soldadura na indústria metalomecânica, e identificaram-se algumas alterações a nível da saúde dos trabalhadores.

Este apresenta o seguinte objetivo geral:

- Caracterizar a exposição profissional a nanopartículas em Processos de Soldadura, sabendo que esta engloba a caracterização do ambiente laboral (avaliação e quantificação), os efeitos na saúde dos trabalhadores e a quantificação da exposição interna através de indicadores biológicos.

E como objetivos específicos:

- Aplicar uma metodologia qualitativa de avaliação do risco adequada a este contexto ocupacional;
- Identificar e validar métodos e equipamentos para monitorizar nanopartículas durante as atividades de soldadura;
- Avaliar e caracterizar as nanopartículas mais frequentes nos diversos processos de soldadura;
- Quantificar os sintomas ou as doenças respiratórias autorreferenciados pelos trabalhadores;
- Validar uma metodologia de monitorização biológica (Cr e Mn) para este grupo profissional;
- Contribuir para a definição de medidas eficazes de qualificação e controlo da exposição a nanopartículas, com redução dos riscos para os trabalhadores e melhoria da qualidade do ar em ambiente de soldadura.

5.2 - METODOLOGIA

5.2.1 – Desenho do Estudo

Com o desenho de investigação construiu-se um plano lógico do estudo tendo como propósito obter respostas válidas às questões de investigação, de forma, a que este seja um guia de orientação ao longo do processo de pesquisa.

Os principais elementos que constituíram o desenho da investigação (*cf.* Figura 17) foram: o meio onde o estudo foi realizado, a seleção dos sujeitos e o tamanho da amostra, o tipo de estudo, os instrumentos de recolha de dados e o seu tratamento²³⁰.

Relativamente ao meio, o estudo foi realizado em contexto real de trabalho – indústria metalomecânica, do conjunto de trabalhadores da empresa, constituíram-se duas amostras de trabalhadores os “diretamente expostos” aos fumos de soldadura, e aqueles que se veio a verificar estarem “indiretamente expostos”. O estudo exploratório descritivo permitiu caracterizar a exposição profissional a nanopartículas em processos de soldadura com base na questão de partida.

Quanto ao controlo das variáveis estranhas salientamos as características sociodemográficas da amostra e o estado de saúde dos trabalhadores, no entanto, foi impossível o controlo destas por uma amostragem probabilística ou distribuição aleatória, dado que, o estudo se realizou numa única empresa com um número limitado de trabalhadores.

Os instrumentos de recolha de dados, foram selecionados com vista a dar respostas às questões de investigação em estudo, com base na metodologia de avaliação qualitativa,

quantitativa e de caracterização. Já o método de análise de dados decorre da mesma perspectiva, e teve origem nas três etapas do trabalho de campo: etapa 1 - monitorização ambiental; etapa 2 - colheita de amostras biológicas e aplicação do questionário e a etapa 3 - processamento laboratorial (indicadores biológicos) e métodos de caracterização de nanopartículas.

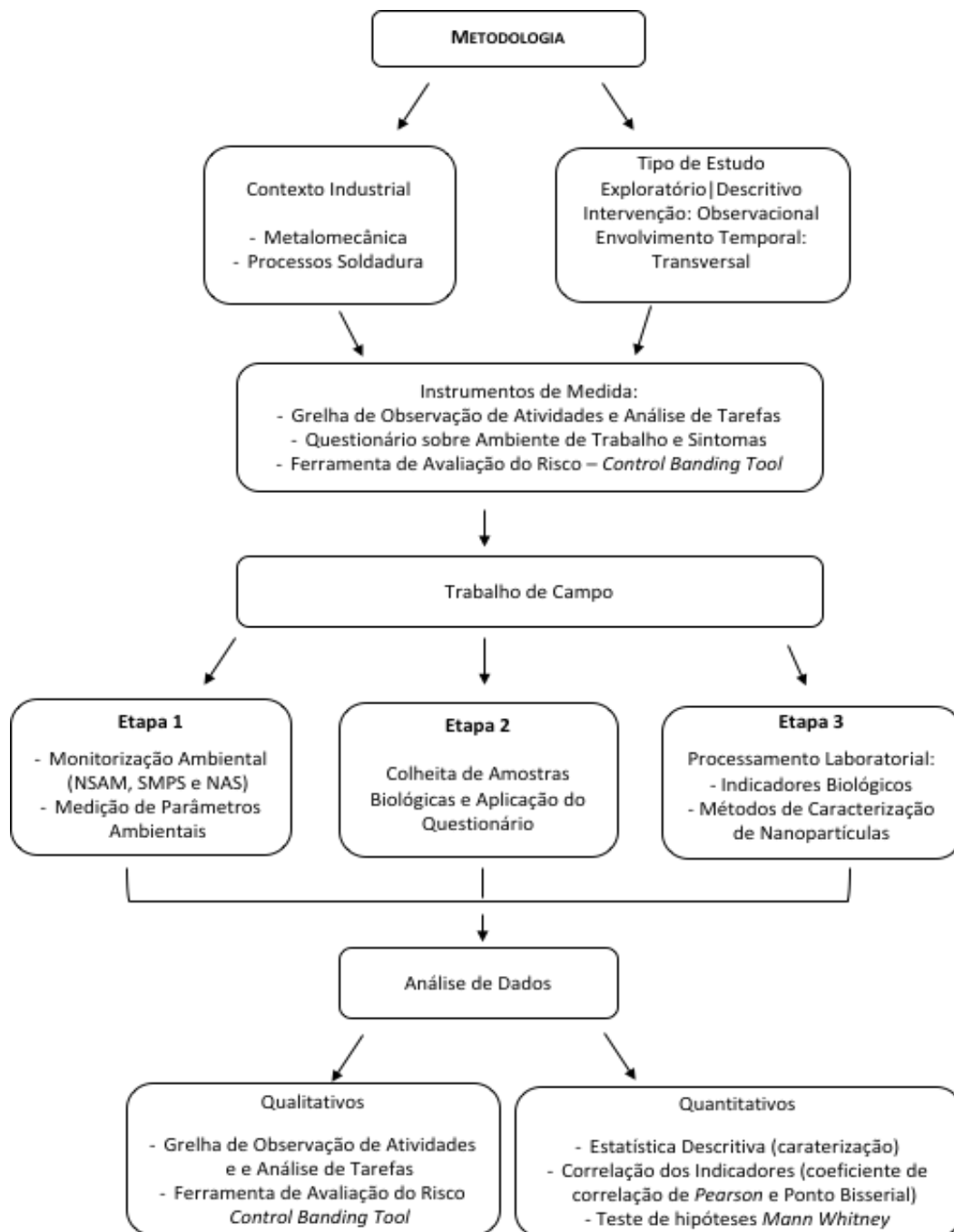


Figura 17 – Desenho do Estudo

Este quadro metodológico (cf. Figura 17) que constituiu o plano do trabalho, foi elaborado de modo a obter resposta à questão de partida - Qual a exposição profissional a nanopartículas e os seus efeitos em trabalhadores da indústria metalomecânica? Sabendo que a exposição profissional reúne a caracterização ambiental, os efeitos na saúde dos trabalhadores e a quantificação da exposição interna através de indicadores biológicos.

5.2.2 – Tipo de Estudo

Este estudo é um trabalho empírico descritivo e exploratório que visa descrever e contextualizar uma determinada situação ou contexto - ambiente de soldadura e exposição profissional a fumos de soldadura em contexto real de trabalho.

O objetivo de um estudo descritivo “consiste em discriminar os fatores determinantes ou conceitos que, eventualmente, possam estar associados ao fenómeno em estudo”, e considerou-se exploratório pelo reduzido número de trabalhos neste contexto ocupacional, tendo-se optado por enunciar questões de investigação em detrimento das hipóteses²³⁰.

Considerou-se também um estudo transversal (quanto ao momento temporal), dado que, o mesmo foi realizado num determinado período de tempo, ou seja, a observação dos indivíduos foi realizada num único momento. Este tipo de estudo para além da determinação da prevalência, serviu também para fazer uma análise exploratória das relações estatísticas dos efeitos na saúde e fatores relacionados com a exposição a fumos de soldadura.

Neste projeto, consideraram-se quatro etapas distintas, mas complementares: avaliação qualitativa; avaliação quantitativa, efeitos sobre a saúde e avaliação laboratorial, que se concretizaram em duas partes. A primeira relativa à preparação e implementação metodológica, sobretudo instrumental e de caracterização ambiental, que visou o cumprimento dos três primeiros objetivos específicos do trabalho, e a segunda que envolveu um estudo com o grupo populacional específico, e pretendeu satisfazer os outros objetivos do projeto.

5.2.3 – Questões de Investigação

Especificamente, este estudo teve como questões de investigação:

- A matriz de avaliação qualitativa de avaliação de risco *CB Nanotool* é a mais adequada a este contexto ocupacional?

- Quais são os métodos e equipamentos mais apropriados para monitorizar nanopartículas durante as atividades de soldadura?
- Qual a natureza, composição e morfologia das nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura e sua caracterização?
- Quais os sintomas ou as doenças respiratórias mais autorreferenciados pelos trabalhadores?
- Qual a metodologia de monitorização biológica (Cr e Mn) para este grupo profissional?
- Quais as medidas mais eficazes de qualificação e controlo da exposição a nanopartículas?

5.2.4 – População e Amostra

No que concerne à população, à data, existiam 80 soldadores que se encontravam subdivididos em dois turnos (diurno e noturno, 8-16h e 16-24h, respetivamente).

Da listagem inicial de 80 soldadores, e com apoio da equipa do Serviço de Saúde Ocupacional, foram selecionados 40 trabalhadores do grupo “diretamente exposto”, sendo que, todos entregaram o questionário preenchido e respetivo consentimento informado. Um soldador não entregou a amostra biológica.

Relativamente ao grupo “indiretamente exposto” (trabalhadores de outros setores) a amostra foi acidental, que segundo Fortin²³⁰, é uma amostra do tipo não probabilístico em que os elementos que a constituem são escolhidos em razão da sua presença num local, num dado momento. Destes 10 trabalhadores apenas 9 entregaram o questionário, consentimento informado e amostra biológica.

5.2.5 – Definição de Variáveis

As variáveis foram distribuídas em dois grupos, as independentes e as dependentes, no primeiro grupo foram incluídas variáveis, que podem influenciar a exposição profissional a nanopartículas em Processos de Soldadura.

Independentes

Dados pessoais (grupo “diretamente exposto” e “indiretamente exposto”);

Dados das monitorizações ambientais (temperatura ambiente, humidade relativa, ventilação);

Atividades/tarefas e,

Tipo de processo de soldadura.

Dependentes

Número de partículas no ar ambiente;

Ambiente de trabalho/informação e formação relativa à atividade e,

Sintomas e doenças.

Foram também identificadas as variáveis inerentes ao Instrumento de Recolha de Dados, que se encontram no apêndice 6, com a respetiva descrição, tipologia e codificação.

5.3 – DESCRIÇÃO DOS INSTRUMENTOS DE RECOLHA DE DADOS

A obtenção dos dados, decorreu de uma série de ações realizadas no sentido de se obterem os elementos mais relevantes para o estudo, que sucintamente podemos descrever da seguinte forma:

- Levantamento das empresas de grandes dimensões com processos de soldadura e posterior contacto por e-mail, até à concretização de uma reunião de apresentação do estudo;
- Realização de grelha de observação das atividades e análise das tarefas (*cf.* Apêndice 7);
- Realização de questionário, para aplicar aos trabalhadores (*cf.* Apêndice 8);
- Medição de parâmetros ambientais;
- Monitorização de nanopartículas e,
- Recolha de indicadores biológicos (crómio e manganês).

5.3.1 - Levantamento das empresas com processos de soldadura

Neste ponto da metodologia, foram contactadas algumas empresas no sector industrial (metalomecânicas) cuja atividade predominante fosse a Soldadura, e após contactos iniciais realizaram-se duas reuniões com apresentação do projeto de investigação, sendo que, apenas uma das Empresas autorizou a realização do trabalho.

5.3.2 - Grelha de observação das atividades e análise das tarefas

Para determinar a exposição profissional a nanopartículas, foi realizado o levantamento das atividades, dos postos de trabalho, das condições laborais dos ambientes em estudo e caracterizadas as principais situações tipo.

Inicialmente foram analisadas as tarefas atribuídas pelos supervisores a cada elemento da equipa e depois através de uma grelha de observação foram verificadas *in loco* as atividades, ou seja, o que os trabalhadores executam (*cf.* Apêndice 7). O seu preenchimento foi realizado no decorrer das visitas à Empresa, antecedendo as avaliações ambientais, com a finalidade de enunciar as condições gerais da instalação e as atividades que são desenvolvidas.

Na Empresa A os materiais de base (coletores) utilizados nos processos de soldadura são referenciados da seguinte maneira: *ASTM A335 Pipe - ASME S/A335, Chrome-Moly by Federal Steel*. Alguns são coletores em aço inoxidável para altas temperaturas (unidades de produção de energia termoelétrica), onde os processos de soldadura utilizados são os de fusão, nomeadamente, o *Metal Active Gas* (MAG) e o *Tungsten Inert Gas* (TIG).

Estes coletores são conhecidos como “P Grade” referenciados como P5, P9, P11, P22, P91 e P92. Os P11, P22 e P91 são mais utilizados na indústria de produção de energia e nos complexos petroquímicos, as categorias P5 e P9 são comumente usadas nas refinarias. O P92 foi utilizado num processo de fabrico novo.

Os coletores A335, tem essencialmente, na sua constituição molibdênio (Mo) e crómio (Cr) (*cf.* Quadro 7).

O molibdênio aumenta a resistência do aço, bem como a sua elasticidade, relutância ao desgaste, a qualidade de impacto e a capacidade de endurecimento. Eleva ainda a renitência ao amaciamento, restringe o crescimento do grão e torna o aço (com crómio) menos suscetível à fragilização. É também o aditivo mais eficaz, aumentando a tensão de fluência de alta temperatura, e aumenta também a sua resistência à corrosão do aço.

O Cr é o componente essencial do aço inoxidável. Qualquer aço com 12% ou mais de crómio é considerado inoxidável. O crómio é insubstituível na resistência à oxidação a temperaturas elevadas, este aumenta a tensão, o rendimento e dureza dos aços. A composição destes tubos de aço, torna-os ideais para uso em centrais de produção de energia, refinarias e unidades petroquímicas onde os fluídos e gases são transportados a temperaturas e pressões extremamente elevadas (*cf.* Quadro 7).

Quadro 7 – Composição do Material de Base (% mássica)

ESPECIFICAÇÕES	COMPOSIÇÃO* (% mássica)						
	Carbono (C)	Manganês (Mn)	Fósforo (P)	Enxofre (S)	Silício (Si)	Crómio (Cr)	Molibdénio (Mo)
P5	0,15 máx.	0,3-0,6	0,025	0,025	0,50 máx.	4,00-6,00	0,45-0,65
P9	0,15 máx.	0,3-0,6	0,025	0,025	0,25-1,00	8,00-10,00	0,90-1,10
P11	0,05-0,15	0,3-0,6	0,025	0,025	0,50-1,00	1,00-1,50	0,44-0,65
P22	0,05-0,15	0,3-0,6	0,025	0,025	0,50 máx.	1,90-2,60	0,87-1,13
P91 **	0,08-0,12	0,3-0,6	0,020	0,010	0,20-0,50	8,00 -9,50	0,85-1,05
P92 ***	0,07-0,13	0,3-0,6	0,020	0,010	0,50 máx.	8,50-9,50	0,30-0,60

*Outros elementos que entram na composição dos coletores: Vanádio (V) – 0,18-0,25; Azoto (N) 0,03-0,07; Níquel (Ni) 0,40 máx.; Alumínio (Al) 0,02 máx.; Cobalto (Cb) 0,06-0,10; Titânio (Ti) 0,01 máx.; Zircónio (Zr) 0,01 máx.

**P91 - Vanádio (V)| 0,18-0,25; Azoto (N)|0,03-0,07; Níquel (Ni)|0,40 máx.; Alumínio (Al)|0,04 máx.; Nóbio (Nb) 0,06-0,10;

***P92 - Vanádio (V)| 0,15-0,25; Azoto (N)|0,03-0,07; Níquel (Ni)|0,40 máx.; Alumínio (Al)|0,04 máx.; Nóbio (Nb) 0,04-0,09; Tungstênio 1,5-2,00; Boro (B) 0,001-0,006.

5.3.3 – Avaliação de Risco – Control Banding Nanatool (de acordo com a revisão bibliográfica do Capítulo IV – 4.2.4)

Para o efeito utilizou-se uma ferramenta específica de avaliação de risco adequada a este contexto profissional que foi adaptada da ferramenta de avaliação de - *Control Banding Nanatool* para a área das nanopartículas, e que foi utilizada e publicada por Albuquerque *et al.*²¹³ (cf. Apêndice 5).

Esta ferramenta permitiu estimar pontuações para a severidade de risco com uma pontuação máxima 100 pontos (70 pontos baseados nas características dos materiais utilizados e 30 com base nas particularidades de material similar), e para a probabilidade de ocorrência (pontuação máxima 100 pontos), onde se determinou a amplitude da exposição dos trabalhadores a materiais à escala nanométrica.

Com base na atribuição das pontuações foi construída uma matriz (cf. Quadro 6), onde se cruzaram as pontuações resultantes da severidade (de baixa a muito alta) e da probabilidade (praticamente impossível a provável), determinando os níveis de risco (quatro). De acordo com os níveis de risco (NR1 a NR4), foram preconizadas medidas para o controlo da exposição no local de trabalho.

5.3.4 - Medição de Parâmetros Ambientais

Procedeu-se à medição complementar dos seguintes parâmetros ambientais: temperatura ambiente, humidade relativa, velocidade do ar e dióxido de carbono, uma vez que estes parâmetros podem ter influência na formação dos fumos de soldadura. Esta medição foi realizada com recurso ao equipamento BABUC/A (*LSI Lastem, Italy*).

De uma forma resumida, apresentam-se no quadro 8 os parâmetros avaliados, sensores e modelo.

Quadro 8 – Parâmetros avaliados, sensores e modelo.

SENSOR/MODELO	VARIÁVEL DE MEDIÇÃO	VALORES DE REFERÊNCIA
BSU/102 Termómetro de Bolbo Seco e húmido forçado	Humidade Relativa do Ar (%)	50-70%
BSV 101 Anemómetro	Velocidade do ar (m/s)	0,2 m/s (referencial antigo)
Termómetro	Temperatura	18-22°C
Sonda de CO ₂	Concentração de CO ₂	1250 ppm

Para aquisição de dados utilizou-se um *software* específico do equipamento, e este encontrava-se devidamente calibrado.

Todo o trabalho foi realizado entre fevereiro de 2016 e dezembro de 2017.

No decorrer das avaliações a empresa apresentou dois *layouts* diferentes das instalações (*cf.* Apêndice 9).

5.3.5 – Monitorização de Nanopartículas (de acordo com a revisão bibliográfica do Capítulo IV – 4.3.2)

Para a identificação e caracterização das nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura, utilizaram-se os seguintes equipamentos^{217,218}.

- *Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM, TSI, Model 3550)*, para determinação da área de superfície depositada no pulmão humano expressas em micrómetros quadrados por centímetro cúbico de ar ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$).

Para avaliação da exposição a nanopartículas o equipamento é operado no modo “A”, correspondendo à deposição de partículas na região alveolar do pulmão de um trabalhador de referência de acordo com os modelos da ICRP e da ACGIH.

- *NanoScan Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer (SMPS, TSI, Model 3910)*, que permite detetar a distribuição dos tamanhos das nanopartículas com grande exatidão, no

intervalo de 10 a 420 nm, determinando a concentração numérica (número de partículas/cm³, o tamanho das partículas nm) e a concentração da massa (µg/m³).

- *Nanometer Aerosol Sampler (NAS, TSI, Model 3089)*, para recolha de nanopartículas em grelhas metálicas. Este equipamento recolhe as nanopartículas através de um fluxo de ar para uma grelha de cobre acoplada a um precipitador electroestático.

- *Scanning Transmission Electron Microscope (STEM, FEI Tecnai G2 F20)*, para observação da morfologia das nanopartículas e equipado com *Eagle 4K* câmara CCD e um *Apolo-10 EDX* detetor da *EDAX*, para determinação da composição química elementar das partículas.

No presente trabalho utilizou-se a metodologia seguida em estudos anteriores¹¹⁰, envolvendo vários estudos experimentais, nomeadamente, estudos sobre ar ambiente exterior e interior, ensaios em postos experimentais de soldadura e na preparação de refeições em ambientes interiores.

As medições foram realizadas enquanto a atividade decorria, dado que, na soldadura o material de adição (varetas) tem uma duração limitada.

Realizaram-se medições antes do início da atividade para obter uma linha de base, visto que não existe um valor de referência e será este o “branco” utilizado como elemento comparativo.

Selecionaram-se os postos de trabalho representativos das diferentes atividades e processos de soldadura.

Os dados recolhidos tiveram em conta algumas variáveis operacionais, tais como: a intensidade da corrente; material de adição; os gases de proteção utilizados.

As medições foram realizadas o mais próximo da máscara do soldador (representativo na via de exposição inalatória).

Esta metodologia englobou os seguintes passos:

i) determinação das áreas superficiais depositadas (alveolares) utilizando o analisador on-line NSAM. Esta possibilitou quantificar as emissões de nanopartículas (expressas em µm²/cm³) ao longo do tempo e, utilizando o respetivo *software* de aquisição de dados, relacioná-las com eventos processuais.

ii) determinação da distribuição de tamanhos das nanopartículas utilizando o analisador *on-line* SMPS. Esta permitiu obter uma estimativa das dimensões das partículas e agrupá-las por tamanhos, bem como o seu número por cm³;

iii) recolha de nanopartículas em grelhas metálicas utilizando o amostrador NAS. Tratou-se de uma recolha que proporcionou, posteriormente, efetuar a análise da morfologia das nanopartículas, em laboratório. Para captar uma quantidade suficiente de nanopartículas, amostrou-se um tempo suficientemente longo, ou seja, uma vez por situação processual;

iv) efetuou-se também a análise morfológica, dimensional e química das nanopartículas recolhidas em microscópio eletrónico de transmissão (TEM) acoplado a um sistema de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Esta determinação permitiu a qualificação das nanopartículas recolhidas nas grelhas metálicas em termos de tamanho, forma, hábito cristalino e composição química elementar.

5.3.6 - Questionário, de Aplicação aos Trabalhadores (grupo “diretamente exposto” e grupo “indiretamente exposto”)

Aplicou-se um inquérito por questionário de autopreenchimento, para caracterização do Ambiente de Trabalho e Sintomas Relacionados com o Trabalho (cf. Apêndice 8) após a assinatura de um termo de consentimento informado (cf. Apêndice 10) onde se dava a conhecer os objetivos do estudo e o propósito de recolha de amostras biológicas.

A primeira parte foi construída com o objetivo de caracterizar a atividade profissional (anos de trabalho na empresa e na profissão), com questões respeitantes ao tempo de exposição (com apuramento de exposições alternativas), horas de trabalho, hábitos tabágicos (se é fumador ou não, o número de anos que é fumador, quantos cigarros fuma por dia), caracterização do processo de soldadura (pelas diferentes composições dos materiais). Pretendeu-se, também fazer uma caracterização do ambiente de trabalho, com algumas questões relativas a outros fatores de risco presentes no local de trabalho, bem como, uma parte mais específica sobre exposição a nanopartículas.

Na segunda parte deste questionário pretendeu-se identificar e caracterizar os possíveis sintomas respiratórios dos trabalhadores que se relacionam com os efeitos retratados para a exposição profissional a crómio e a manganês. Este instrumento foi adaptado dos questionários *British Medical Research Council - BMRC* (Medical Research Council's Committee on the Aetiology of Chronic Bronchitis, 1960), e da adaptação do questionário *BMRC* pelo *European Coal and Steel Community* (1962) utilizado por Uva^{231,232} e Pinto²³³.

O inquérito por questionário foi aplicado aos trabalhadores do grupo “diretamente exposto” (soldadores) e ao grupo “indiretamente exposto” (funcionários de outros sectores da empresa)

no Serviço de Saúde Ocupacional, por profissionais deste setor aquando da entrega da amostra biológica.

5.3.7 – Indicadores Biológicos de Exposição

Dos constituintes dos materiais de base dos Processos de Soldadura selecionaram-se o crómio e o manganês (constituente base) como indicadores biológicos, para análise no Laboratório de Toxicologia Ambiental e Ocupacional do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge.

A recolha da urina dos trabalhadores realizou-se com o apoio do Serviço de Saúde Ocupacional da Empresa, tendo em conta os seguintes requisitos/condições de colheita das amostras biológicas:

- As amostras de urina corresponderam a uma micção completa;
- As colheitas foram realizadas no fim do turno e no fim da semana de trabalho (após cinco dias consecutivos de trabalho com exposição e,
- As amostras foram transportadas para o Laboratório no dia em que foram recolhidas e transportadas em mala térmica com placas de refrigeração (temperatura inferior a -4°C).

Após a receção das amostras no Laboratório foram separadas diferentes alíquotas as quais foram armazenadas em câmara congeladora a temperatura $\leq -18^{\circ}\text{C}$, até à sua análise. A análise foi feita em simultâneo com amostras de um Controlo de Avaliação Externa de Qualidade. No total foram analisadas 48 amostras pela Técnica Analítica de Espectrofotometria de Absorção atómica com câmara de grafite, conforme condições descritas no apêndice 11.

As amostras foram codificadas e só o Serviço de Saúde Ocupacional da Empresa, estabelece a relação entre os resultados dos indicadores biológicos e os trabalhadores participantes no estudo.

Após a emissão dos resultados, comparou-se os dados com os valores indicativos, no sentido de detetar alguma alteração funcional nos indivíduos expostos, tendo por objetivo a utilização destes indicadores biológicos de exposição em futuras intervenções de natureza preventiva.

5.4 – PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE DADOS

Os dados recolhidos por questionário foram introduzidos numa base de dados, sendo submetidos a adequados processos de validação.

A análise estatística foi realizada por recurso ao *Software* SPSS (versão 22), utilizando os modelos mais apropriados a cada uma das diferentes partes do projeto e às suas variáveis específicas.

Numa primeira fase todos os dados das amostras foram analisados em termos descritivos e posteriormente foram alvo de uma análise inferencial.

Para o conhecimento das variáveis quantitativas foram aplicadas medidas de tendência central e dispersão de frequências, designadamente a média e o desvio-padrão.

Na análise inferencial foram utilizados testes estatísticos para o estudo de correlação dos indicadores, nomeadamente, o coeficiente de correlação de *Pearson* e o coeficiente de correlação ponto bisserial. Também foi utilizado o teste de hipóteses não paramétrico de *Mann Whitney* para as duas amostras (“diretamente exposto” e “indiretamente exposto”).

5.5 – CONSIDERAÇÕES DE NATUREZA ÉTICA

No decorrer do estudo de investigação, os interesses individuais dos sujeitos objeto de investigação foram, em todos os momentos, colocados acima do interesse do investigador, da ciência e da sociedade. Foi também assegurado o direito de confidencialidade (*cf.* Apêndice 10), bem como a preservação de qualquer tipo de eventual consequência de carácter jurídico ou financeiro²³⁴.

Antes de iniciar as atividades de campo, foi solicitada autorização à Administração da Empresa envolvida, contando-se com a colaboração da área de Segurança e Saúde no Trabalho e do Serviço de Saúde Ocupacional. Durante o processo foram prestados os esclarecimentos adequados e existiu uma sensibilização junto dos trabalhadores envolvidos nos processos de soldadura, com o objetivo de informar sobre os propósitos do estudo e obter a sua adesão e eventual participação.

A não identificação da Empresa foi assegurada em todo o processo de investigação e de divulgação.

Assim, e no decurso do estudo e em todos os procedimentos, foram respeitadas as regras de conduta expressas na Declaração de Helsínquia e a Legislação Nacional em vigor, sendo garantida a necessária confidencialidade das informações pessoais recolhidas e das Instituições envolvidas.

Foram disponibilizados a cada participante, os resultados das amostras recolhidas através do Serviço de Saúde Ocupacional na pessoa da Médica do Trabalho, sendo-lhes também garantido o direito de não quererem saber.

No final do trabalho de investigação será entregue um relatório à Empresa contemplando a informação colhida, assim como algumas medidas de prevenção e de mitigação que venham a ter tidas como pertinentes.

Neste capítulo, e após a análise de dados, apresentam-se os resultados à luz das questões de investigação.

6.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO

A Empresa fabrica caldeiras de ciclo combinado essencialmente para exportação. Estas caldeiras apresentam grande resistência, pois têm como base um processo que gera energia conjugando o ciclo de *Brayton* (turbina a gás) com o ciclo de *Rankine* (vapor). Ou seja, o calor recuperado dos gases de exaustão da turbina a gás, é utilizado para acionar um ciclo a vapor e os gases são assim transportados a temperaturas e pressões extremamente altas.

Estas caldeiras em circuito fechado são constituídas por uma grande quantidade de coletores e, consoante o projeto/encomenda em questão, a composição química dos coletores utilizados poderá ser diferente.

Maioritariamente, estes têm por base o aço inoxidável que é uma liga de ferro e crómio, podendo conter também níquel, molibdénio e outros elementos. Apresentam propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a alta resistência à oxidação atmosférica a sua principal característica. Todos os aços têm na sua constituição o manganês.

Estes elementos constituintes das ligas conferem uma excelente resistência à corrosão quando comparados com o aço carbono (atendendo que a quantidade mínima de Cr deve ser próxima de 12%).

6.2 DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES E ANÁLISE DAS TAREFAS

Com o objetivo inicial de identificar as tarefas desenvolvidas na nave da Empresa, objeto do presente trabalho de investigação, realizou-se a observação direta das atividades nos postos de trabalho de acordo com os *layouts* elaborados (*cf.* Apêndice 9).

A primeira observação data de 2016 e correspondeu ao início do estudo. Em 2017 ocorreram alterações ao *layout* da nave tornando-a mais adequada face às atividades desenvolvidas. Esta observação permitiu descrever as tarefas aí realizadas (*cf.* Apêndice 7).

Da observação direta dos locais de trabalho, da identificação das tarefas (trabalho prescrito), das atividades e de acordo com os processos/encomendas existentes, verificou-se que as peças a soldar têm diferentes distintivos que informam o soldador do tipo de soldadura que devem executar (azul – referente a soldadura P11; amarelo – P22, vermelho - P91 e sem referência – carbono). Os processos de soldadura estão caracterizados no apêndice 12.

Tarefas

Segundo Serranheira *et al.*²³⁵ com a análise das tarefas pretende-se identificar as funções nos postos de trabalho objeto de estudo, incluindo a identificação das condicionantes externas (condições de trabalho) e internas (características do trabalhador), a descrição do local de trabalho e as funções prescritas, assim como a identificação das exigências, em termos de produtividade e tempo.

Verificou-se que as tarefas são listadas consoante o processo de soldadura em causa, estando bem assinalados os passos a realizar, assim como os materiais a utilizar, como por exemplo, a identificação dos materiais de adição com as cores correspondentes a cada processo.

Em cada posto de trabalho existiam também vários esquemas de procedimentos a levar a cabo pelos trabalhadores, consoantes as tarefas prescritas, bem como os indicadores de objetivos a atingir.

Realçam-se da observação das atividades e análise das tarefas as principais diferenças entre os processos de soldadura:

- Para os processos Carbono, P11, P22 utiliza-se um processo semi-automático com o recurso a uma mistura de gases com 80% Árgon e 20% CO₂, e um caudal entre 12 e 18 l/min, estando a maior diferença no P11 que requiere um pré-aquecimento das peças a soldar a uma temperatura de cerca de 150°C;
- Relativamente ao P91 e P92 que corresponde ao *Tungsten Inert Gas* (TIG), processo de soldadura por arco elétrico com gás de proteção, cuja diferença é a utilização de um eletrodo de tungsténio não consumível, que recorre a uma mistura de gases de 80% Árgon e 20% CO₂ e com um caudal entre 12 e 18 l/min, necessitando de um pré-aquecimento das peças a soldar com uma temperatura de cerca de 205°C.

6.3 AVALIAÇÃO DO RISCO - *CONTROL BANDING NANOTOOL*

A nível da avaliação de riscos, numa primeira fase, recorreu-se a uma estimativa da possível exposição usando os documentos disponíveis e o pré-conhecimento dos locais de trabalho em questão²³⁶.

Existem várias metodologias para avaliação da exposição ocupacional a NOAA, sendo uma delas uma ferramenta qualitativa de avaliação de riscos designada como *Control Banding Nanotool*, esta apresenta uma abordagem de controle de bandas para monitorizar os riscos associados à exposição ocupacional a nano-objetos e seus agregados e aglomerados, quando o conhecimento sobre as estimativas de toxicidade e exposição quantitativa é limitado ou ausente.

Tratou-se de uma abordagem ao risco ocupacional em que os perigos e a exposição às substâncias são hierarquizados e combinados em bandas de risco semelhante a que se associam medidas de controlo previamente *standardizadas*²⁶.

O *Control Banding Nanotool* (CB Nanotool) aloca 4 bandas para perigo (*score* de severidade), 4 bandas para exposição (*score* de probabilidade) e 4 bandas de controle do nível de risco. O nível geral de risco e a banda de controle correspondente, são determinados por uma matriz organizada com as pontuações de probabilidade nas colunas e as pontuações de severidade nas linhas. O *score* máximo de probabilidade/severidade é 100.

A avaliação de riscos foi efetuada para os processos de soldadura em estudo, tendo em consideração os materiais base utilizados na soldadura, assim como, os parâmetros associados a cada processo de soldadura.

De seguida apresentam-se um resumo dos resultados obtidos para esta metodologia qualitativa de avaliação de riscos, tendo por base a matriz de relação entre severidade e probabilidade para determinar os níveis de risco.

Após a observação dos postos de trabalho elencaram-se as tarefas de acordo com as principais atividades inerentes aos processos de soldadura, analisaram-se os materiais usados e os equipamentos de proteção individual utilizados (medidas de controlo atuais).

Classificaram-se, para a severidade a reatividade da superfície, a forma e o diâmetro da partícula, a solubilidade, a carcinogenicidade, a toxicidade reprodutiva, a mutagenicidade, entre outras, representadas nos quadros (9 a 12) com o *score* final deste item. Relativamente à probabilidade analisou-se a quantidade estimada do produto químico utilizado durante a

tarefa, o número de trabalhadores com exposição semelhante e a frequência e duração da operação.

Quadro 9 - P11 – FCAW - (E81T1-82M – Outershield 19-H)

Nº Tarefa (Apêndice 7)	Descrição Atividade	Nome ou descrição nanomaterial	CAS#	Classificação Atividade	Medida de Controle Atuais	Severidade	Probabilidade	Total	Medidas de Controlo
3	Soldar as Tubuladuras FCAW de acordo com os parâmetros pré-definidos: consumíveis, pré-aquecimento, amperagem e temperatura	Material de Base: Carbono, Manganês, Fósforo, Enxofre, Silício, Crômio, Molibdênio	C: 7440-44-0; Mn: 7439-96-5; P: 7723-14-0; S: 7704-34-9; Si: 7440-21-3; Cr: 7440-47-3; Mo: 7439-98-7.	Pré- Aquecimento a 150°C	Uso de EPI's: Proteção de Olhos Proteção respiratória	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
				Emissão de nanopartículas					
				Emissão de nanopartículas	Proteção Auricular Vestuário próprio Luvas	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
	1. Soldadura de Enchimento Após cada passe remover a escória e salpicos com a picadeira. Se necessário retificar para suavizar a superfície e repetir o processo para todas as tubuladuras do coletor;	Eléttrodo: Carbono, Manganês, Fósforo, Enxofre, Silício, Crômio, Molibdênio	C: 7440-44-0; Mn: 7439-96-5; P: 7723-14-0; S: 7704-34-9; Si: 7440-21-3; Cr: 7440-47-3; Mo: 7439-98-7.	Emissão de partículas fase gasosa	Botas com biqueira aço				
	2. Soldadura de Capa Após finalização do enchimento, iniciar o último passe nas tubuladuras	Gás: 80% Árgon + 20% CO2	Ar: 7440-37-1; CO ₂ : 124-38-9.						
4	Soldar as falcas Garantir o cumprimento dos parâmetros de soldadura de acordo com o WPS	Os mesmos materiais		Emissão de nanopartículas	Idem	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista

Quadro 10 - P22 – FCAW (E91T1-83M - Outershield 20-H)

Nº Tarefa (Apêndice 7)	Descrição Atividade	Nome ou descrição nanomaterial	CAS#	Classificação Atividade	Medida de Controle Atuais	Severidade	Probabilidade	Total	Medidas de Controle
3	Soldar as Tubuladuras FCAW de acordo com os parâmetros pré-definidos: consumíveis, pré-aquecimento, amperagem e temperatura	Material de Base: Carbono, Manganês, Fósforo, Enxofre, Silício, Crômio, Molibdênio	C: 7440-44-0; Mn: 7439-96-5; P: 7723-14-0; S: 7704-34-9; Si: 7440-21-3; Cr: 7440-47-3; Mo: 7439-98-7.	Pré- Aquecimento a 150°C Emissão de nanopartículas	Uso de EPI's: Proteção de Olhos Proteção respiratória	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
			Eléttrodo: Carbono, Manganês, Fósforo, Enxofre, Silício, Crômio, Molibdênio	Emissão de nanopartículas	Proteção Auricular Vestutário próprio Luvas	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
			Gás: 80% Árgon + 20% CO2	Emissão de partículas fase gasosa	Botas com biqueira aço	Média (30,5)	Provável (82,5)	NR3	Confinamento
4	Soldar as falcas Garantir o cumprimento dos parâmetros de soldadura de acordo com o WPS	Os mesmos materiais		Emissão de nanopartículas	Idem	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista

Quadro 11 - Carbono - FCAW (E71T-1M – FILARC PZ6113)

Nº Tarefa (Apêndice 7)	Descrição Atividade	Nome ou descrição nanomaterial	CAS#	Classificação Atividade	Medida de Controle Atuais	Severidade	Probabilidade	Total	Medidas de Controle
3	Soldar as Tubuladuras FCAW de acordo com os parâmetros pré-definidos: consumíveis, pré-aquecimento, amperagem e temperatura	Material de Base: Carbono, Manganês, Fósforo, Enxofre, Silício, Crômio, Molibdênio	C: 7440-44-0; Mn: 7439-96-5; P: 7723-14-0; S: 7704-34-9; Si: 7440-21-3; Cr: 7440-47-3; Mo: 7439-98-7.	Pré-aquecimento a 150°C Emissão de nanopartículas	Uso de EPI's: Proteção de Olhos Proteção respiratória	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
		1. Soldadura de Enchimento Após cada passe remover a escória e salpicos com a picadeira. Se necessário retificar para suavizar a superfície e repetir o processo para todas as tubuladuras do coletor;	Elétrodo: tungstênio SFA 12 EWCe-2 (2,4mm)	Emissão de nanopartículas	Proteção Auricular Vestuário próprio	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
		2. Soldadura de Capa Após finalização do enchimento, iniciar o último passe nas tubuladuras	Gás: 80% Argon + 20% CO2 Ar: 7440-37-1; CO2: 124-38-9.	Emissão de partículas fase gasosa	Luvas Botas com biqueira aço	Média (30,5)	Provável (82,5)	NR3	Confinamento
4	Soldar as falcas Garantir o cumprimento dos parâmetros de soldadura de acordo com o WPS	Os mesmos materiais		Emissão de nanopartículas	Idem	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista

Quadro 12 - P91 e P92 – TIG (Tungstênio)

Nº Tarefa (Apêndice 7)	Descrição Atividade	Nome ou descrição nanomaterial	CAS#	Classificação Atividade	Medida de Controle Atuais	Severidade	Probabilidade	Total	Medidas de Controlo
3	1. Soldadura de Enchimento Após cada passe remover a escória e salpicos com a picadeira. Se necessário retificar para suavizar a superfície e repetir o processo para todas as tubuladuras do coletor;	Material de Base: Carbono, Manganês, Fósforo, Enxofre, Silício, Crômio, Molibdénio	C: 7440-44-0; Mn: 7439-96-5; P: 7723-14-0; S: 7704-34-9; Si: 7440-21-3; Cr: 7440-47-3; Mo: 7439-98-7.	Pré- Aquecimento a 205ºC	Uso de EPI's: Proteção de Olhos Proteção respiratória	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista
				Emissão de nanopartículas					
		----	Emissão de nanopartículas	Proteção Auricular Vestuário próprio Luvas Botas com biqueira aço	Média (30,5)	Provável (82,5)	NR3	Confinamento	
		Gás: 80% Argon + 20% CO2	Ar: 7440-37-1; CO ₂ : 124-38-9.						Emissão de partículas fase gasosa
4	2. Soldadura de Capa Após finalização do enchimento, iniciar o último passe nas tubuladuras								
4	Soldar as falças Garantir o cumprimento dos parâmetros de soldadura de acordo com o WPS	Os mesmos materiais		Emissão de nanopartículas	Idem	Alta (54)	Provável (82,5)	NR4	Consultar Especialista

Relativamente ao Processo P11 e P22 (*cf.* Quadro 9 e 10) os constituintes do material de base são iguais ao do eletrodo, o que em termos de matriz de relação entre a severidade e a probabilidade foi o que atingiu valores mais altos para a severidade enquanto que a pontuação da probabilidade foi igual em todas as tarefas desenvolvidas neste processo.

A atividade que comporta um nível de risco mais baixo é a relativa à utilização do gás de proteção, com um NR3, o que levou a uma medida de confinamento dessa atividade.

Observa-se no quadro 11 que a composição do material de base para o processo Carbono é diferente da do material de adição (eletrodo) e, em termos de avaliação de riscos, atinge os valores superiores para a severidade do risco a nível dos materiais utilizados mantendo a probabilidade de ocorrência alta, o que gera um nível de risco 4, ou seja, aconselhamento de um especialista na área.

Relativamente aos P91 e P92 (*cf.* Quadro 12) processos de soldadura TIG com eletrodo de tungsténio não consumível, com os mesmos materiais de base, mas com diferenças nas percentagens relativas à sua composição, o valor mais alto decorre do processo de soldadura das tubuladuras e das falcas, o que revelou um nível de risco quatro (aconselhamento de especialista).

A utilização desta ferramenta de avaliação de risco nos processos de soldadura nas suas diversas fases apresentou os dois níveis de risco mais elevados.

6.4 PARÂMETROS AMBIENTAIS

Apresentam-se os parâmetros ambientais que podem influenciar a deposição das nanopartículas e a sua estrutura (agregadas ou aglomeradas): a temperatura, a humidade a velocidade do ar e o dióxido de carbono (*cf.* ponto 2.2 e 5.3.4).

Quadro 13 – Parâmetros Ambientais

Medições de 25/11/2016			
Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade do Ar (m/s)	CO ₂ (ppm)
12,6	63,7	0,04	597

Medições de 2/12/2016			
Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade do Ar (m/s)	CO ₂ (ppm)
11,3	65,4	0,05	512

Medições de 13/12/2016			
Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade do Ar (m/s)	CO ₂ (ppm)
10,6	66,4	0,04	601

Medições de 6/12/2017			
Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade do Ar (m/s)	CO ₂ (ppm)
14,2	54,3	0,02	716
Zero Exterior			
Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade do Ar (m/s)	CO ₂ (ppm)
12,1	52,7	0,07	376

Medições de 12/04/2017			
Temperatura (°C)	Humidade Relativa (%)	Velocidade do Ar (m/s)	CO ₂ (ppm)
21,5	53,7	0,02	497

Os valores da temperatura estão de acordo com a variação sazonal entre o Inverno e a Primavera (com mínima de 10,6°C e máxima de 21,5°C, respetivamente). A velocidade do ar varia entre os 0,02-0,07 m/s, e o CO₂ apresenta valores entre os 376 a 716 ppm.

Os valores encontram-se dentro dos preconizados (cf. Quadro 8) garantindo assim a fiabilidade dos resultados.

6.5 MONITORIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

Para a identificação e caracterização das nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura utilizaram-se os seguintes equipamentos^{217,218}:

- *Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM, TSI, Model 3550)*, que determinou a área superficial das partículas depositadas no pulmão humano ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), correspondendo à região alveolar (A);
- *NanoScan Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer (SMPS, TSI, Model 3910)*, que permitiu analisar a distribuição dos tamanhos das nanopartículas;
- *Nanometer Aerosol Sampler (NAS, TSI, Model 3089)*, que recolheu as nanopartículas em grelhas metálicas;
- *Scanning Transmission Electron Microscope (STEM, FEI Tecnai G2 F20)*, onde se observou a morfologia das nanopartículas e para a determinação da composição química elementar das partículas.

Como se tratam de nanopartículas em suspensão no ar a metodologia utilizada é uma combinação da:

- Concentração e tamanho das partículas no ar – dados SMPS;

- Taxa de inalação – dependente do tipo de atividade (podendo esta ser de maior ou menor de acordo com esforço exercido);
- Eficiência da deposição no trato respiratório que é específica do tamanho da partícula – dados NSAM e tamanho das partículas SMPS;
- Duração da exposição – bastante variável consoante a tarefa.

As primeiras medições realizadas na Empresa ocorreram em novembro de 2016 aos postos de trabalho, estando de acordo com os *layouts* apresentados no apêndice 9.

As medições tiveram uma duração diferente, pois foram realizadas enquanto a atividade decorria o que é muito variável em soldadura, além de que o material de adição (varetas) tem uma durabilidade limitada.

Como não existem referenciais para comparar os resultados da monitorização ambiental, antes de iniciar os trabalhos foi sempre realizada uma linha de base (branco) na inexistência de qualquer atividade.

Quadro 14 – Resumo das monitorizações por posto de trabalho (NSAM) - 2016

Posto	Duração Amostra	Área de superfície das partículas por volume pulmonar LDSA ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Desvio padrão ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Mínimo e máximo ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	TWA ^{†††} para 8h ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Área Total Depositada ^{§§} (μm^2)	Dose por Área de Pulmão ($\mu\text{m}^2/\text{m}^2$)
Linha de Base (s/sol)	----	134,8		126,9-144,4	2,15	$1,03 \times 10^6$	$1,29 \times 10^4$
P3	61	1290,0	765,1	559,4-6590,0	163,4	$7,84 \times 10^7$	$9,80 \times 10^5$
P4	20	749,1	452,9	271,4-2990,0	31,2	$1,50 \times 10^7$	$1,87 \times 10^5$
P2	22	1294,4	363,1	460,6-3020,0	6,29	$2,12 \times 10^6$	$2,64 \times 10^5$
P1	46	1030,0	1120,0	219,8-8050,0	99,2	$4,76 \times 10^7$	$5,95 \times 10^5$

Pela análise do quadro 14 verifica-se que, para todos os postos de trabalho, a área de superfície das partículas por volume pulmonar (LDSA) é sempre superior ao valor da linha de base, assim como a respetiva dose por área de pulmão. O valor mais baixo $213,6 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ é relativo à hora de almoço onde a atividade é interrompida, no entanto, as nanopartículas não decaem por completo sendo este valor superior ao da linha de base.

^{†††} TWA – *time weighted average*, limite permissível para 8 horas de exposição é o valor da média ponderada que é calculado para um período de exposição de 8 horas de trabalho extrapolando o tempo da amostragem.

^{§§§} Área Total Depositada corresponde ao valor acumulado durante o tempo total de amostragem.

^{||||} Dose por Área de Pulmão obtêm-se dividindo a área total depositada por uma área de pulmão de 80m^2

GM – média geométrica (GM) diâmetros (nm) de partículas emitidas

GSD – desvio padrão geométrico

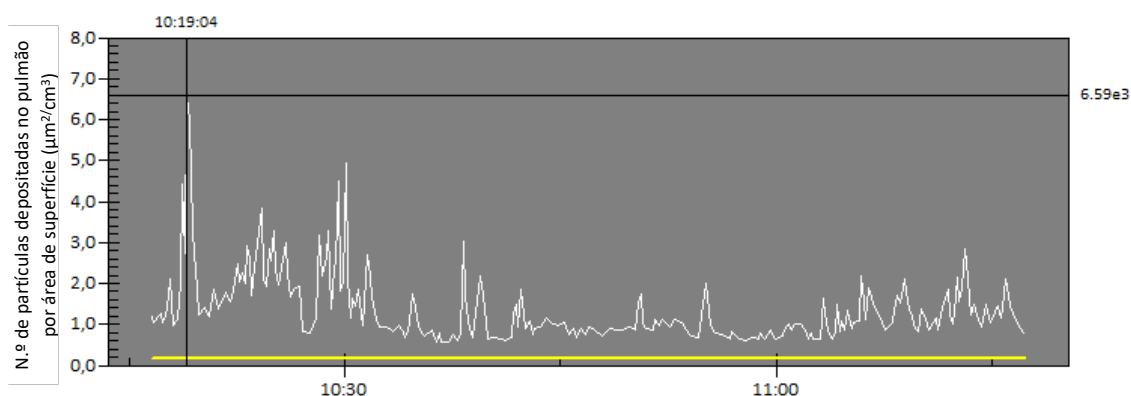


Gráfico 1 – Área de superfície depositada (atividade soldar)

Pelo gráfico 1, confirma-se a existência de vários picos enquanto a atividade é realizada. Para um valor de pico das 10:19:04 corresponde um LDSA de $6,59 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ com uma distribuição de partículas na gama dos 15,4 nm com $3,37 \cdot 10^5 \#/\text{cm}^3$.

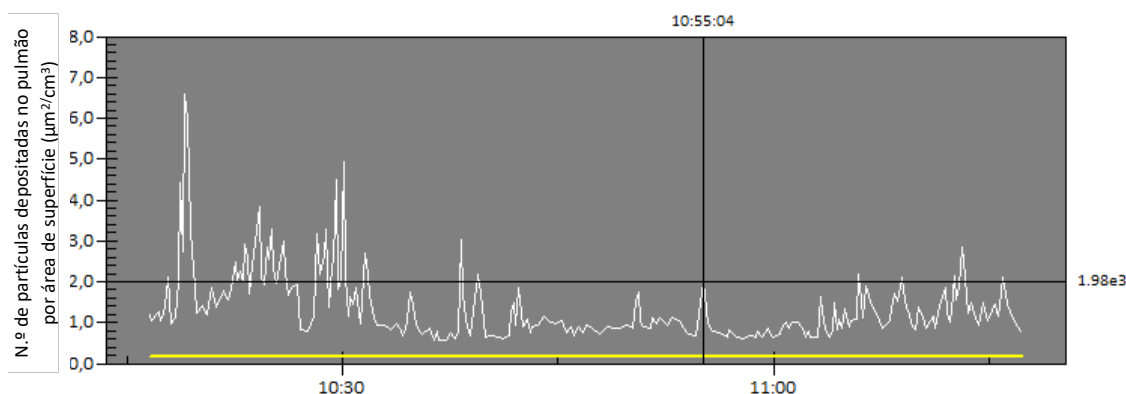


Gráfico 2 – Área de superfície depositada (atividade retificar)

Pela análise do gráfico 2 observa-se que as partículas já apresentam uma distribuição mais uniforme, na medida em que a atividade se vai processando. O ponto de interseção condiz com uma tarefa específica – retificar, ao qual corresponde um LDSA de $1,98 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

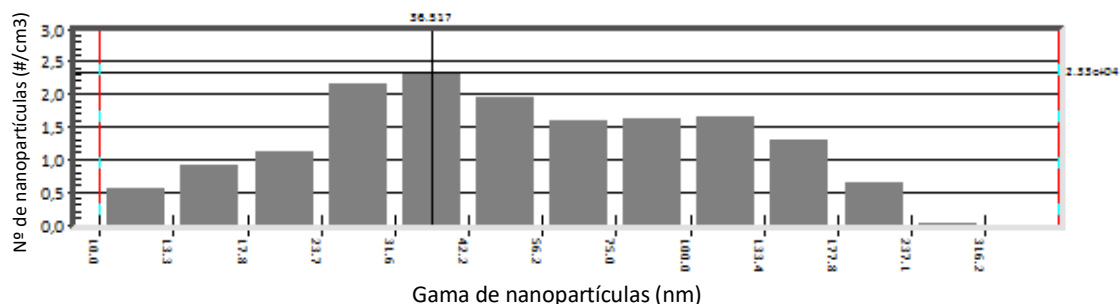


Gráfico 3 – Diâmetro das partículas no posto de trabalho nº 3

O maior número de nanopartículas emitidas encontrava-se no intervalo 31,6-42,2 nm correspondendo a um valor médio de 38,5 nm.

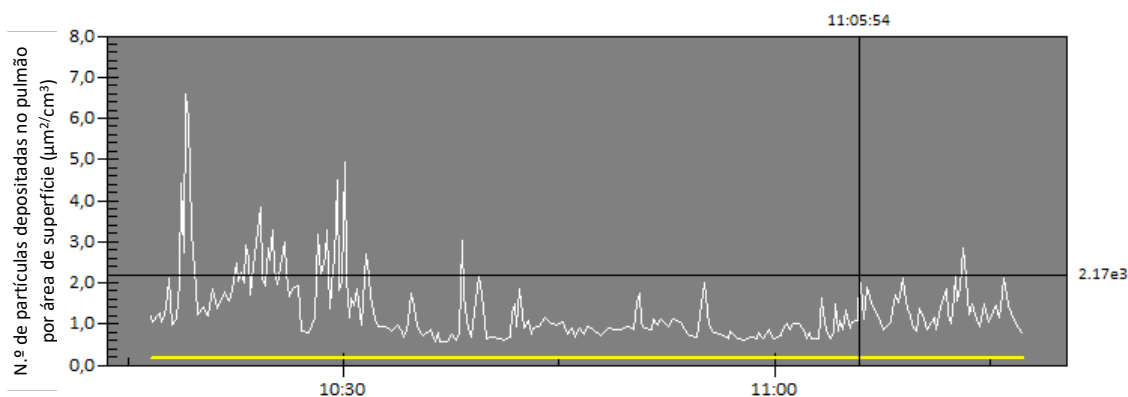


Gráfico 4 – Área de superfície depositada (reinício da soldadura)

Após o reinício da soldadura o valor de LDSA ($2,17 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) aumenta, diminuindo o tamanho das partículas (cf. Gráfico 5).

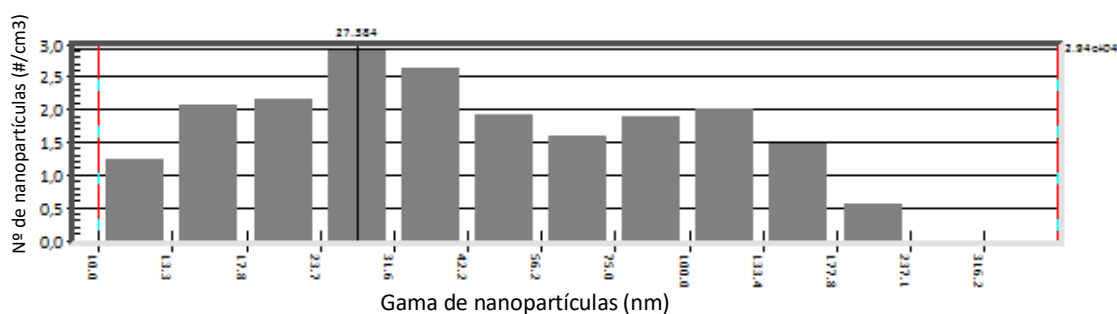


Gráfico 5 – Diâmetro das partículas no posto de trabalho nº 3 (reinício da soldadura)

Pela leitura do gráfico 5, verifica-se que maior número de partículas emitidas, encontra-se no intervalo entre 27,4-48,7 nm, com o valor mais alto próximo dos 28 nm.

Passa-se de seguida para uma análise conjunta dos dados do Posto 3 (cf. Quadro 15) e que teve por base o Processo de Soldadura P11.

Quadro 15 – Monitorização Ambiental, dados do NSAM para P11

Posto	Tempo inicial	Tempo final	Duração min	AS med $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	Desvio p $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS min $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS max $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	TWA $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS total μm^2	Dose $\mu\text{m}^2/\text{m}^2$
P3	10h16	11h17	61	1290,0	765,1	559,4	6590,0	163,4	7,84EE07	9,80EE05

Na observação do quadro constata-se que o valor médio (dos 61 minutos de monitorização) de deposição de partículas na região alveolar é $1290 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (de acordo com modelos preconizados pela ICRP e da ACGIH, a que corresponde o valor de $9,8 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2/\text{m}^2$ por área de pulmão, tendo por base a área total depositada e dividindo pela área média de um pulmão (cerca de 80 m^2), valores obtidos pelo equipamento NSAM.

Quadro 16 – Monitorização Ambiental, dados do SMPS para P11

Classes	
10-100nm	266675
	92,55%
101-420nm	21459
	7,45%
288134	

Pelos dados apresentados no quadro 16 para a distribuição de tamanhos das nanopartículas, percebe-se que as partículas emitidas no processo P11 são, maioritariamente, nanopartículas encontrando-se 92,5% das partículas no intervalo entre 10 a 100 nm e as restantes 7,5% entre os 101 a 420 nm, este intervalo de valores (10-420 nm) tem por base o limite de deteção do equipamento SMPS. No processo de soldadura P11 às nanopartículas analisadas, corresponde uma média geométrica (GM) de 33,2 nm.

Pela análise global do Processo P11 e de acordo com a duração da tarefa verifica-se (*cf.* Gráfico 6):

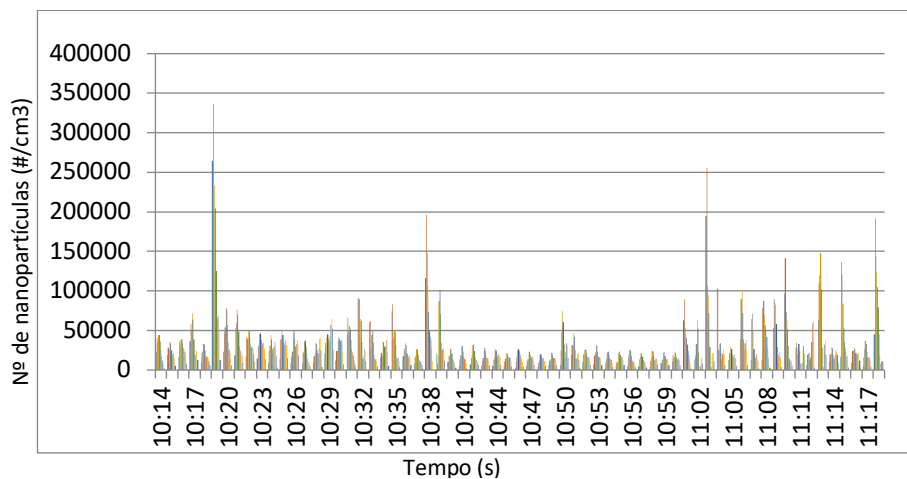


Gráfico 6 – SMPS – número de partículas P11

Que ocorrem essencialmente 4 picos em que o mais alto corresponde a perto de 350000 nanopartículas por cm³.

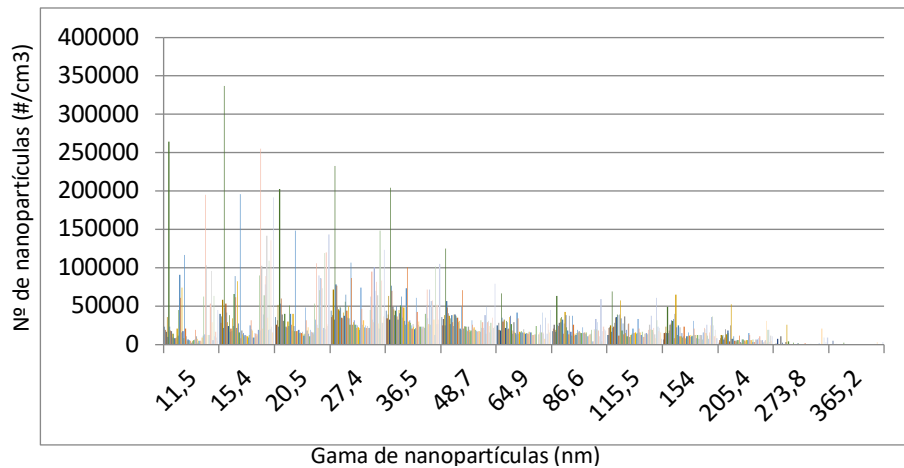


Gráfico 7 – SMPS - diâmetro das partículas P11

Ao pico mais elevado (*cf.* Gráfico 7) corresponde um valor também mais alto de partículas na gama dos 15,4 nm, no entanto, o maior número de partículas encontra-se nos 27,4 nm.

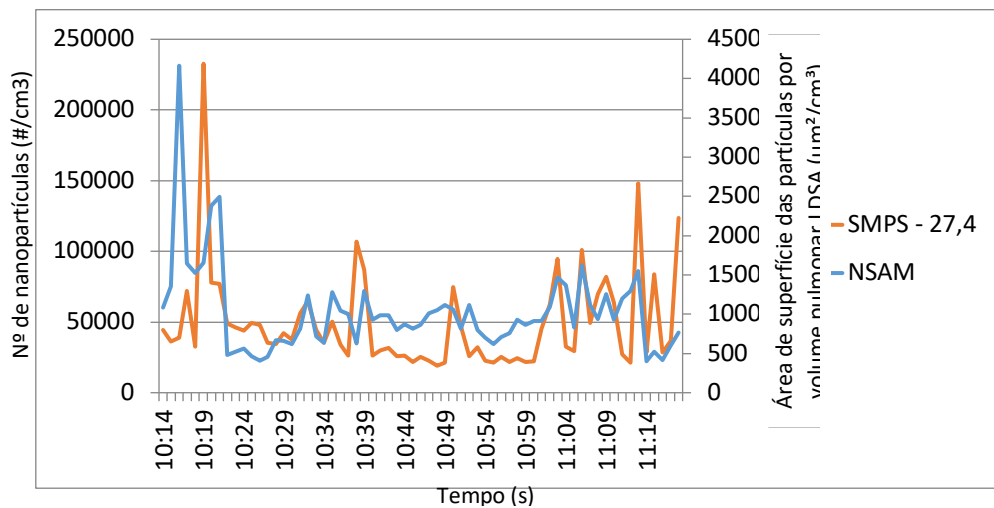


Gráfico 8 – Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura P11

Analisando os valores do gráfico 8 para esta gama de partículas verifica-se que as curvas do NSAM e SMPS, são muito próximas para este tamanho de nanopartículas e respetiva deposição alveolar.

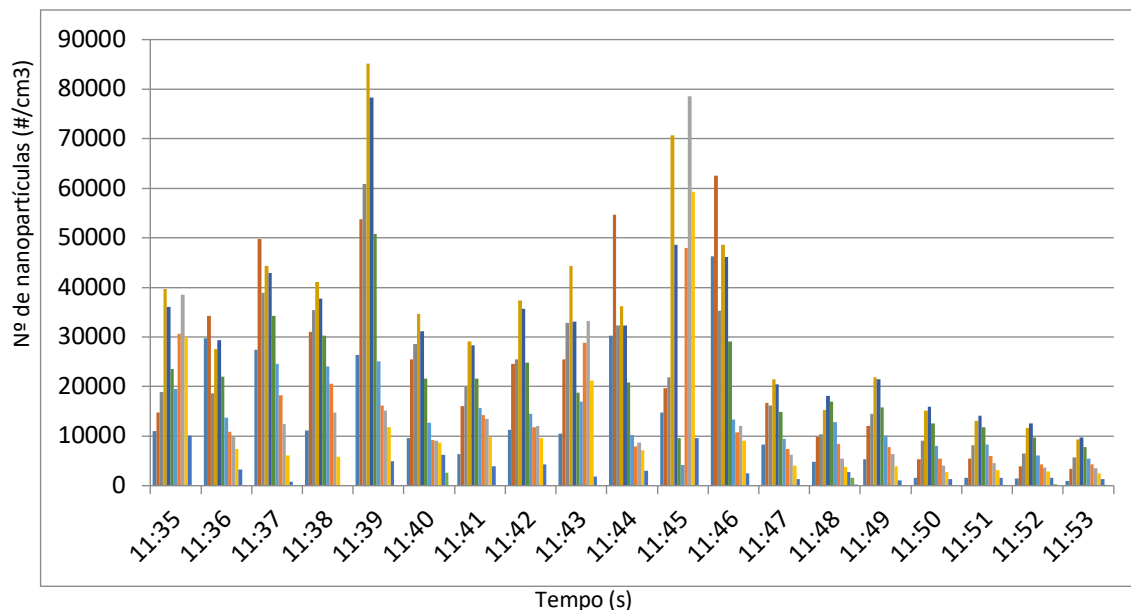


Gráfico 9 – SMPS – número de partículas (posto de trabalho nº4)

Pela análise do gráfico 9, ao qual corresponde o posto de trabalho nº4, existe um valor de pico às 11:35:04, correspondente a cerca de 85000 nanopartículas por cm^3 .

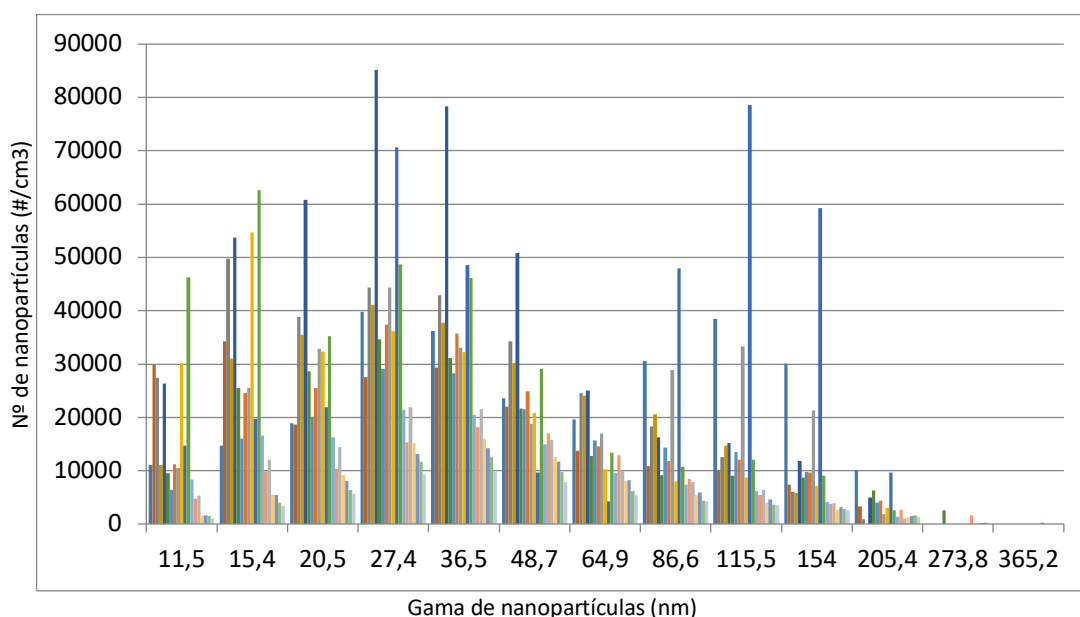


Gráfico 10 – SMPS – diâmetro de partículas (posto de trabalho nº4)

Para o maior valor de deposição alveolar ($2,99 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), obteve-se uma distribuição de partículas de 27,4 nm (com $3,94 \cdot 10^4 \#/\text{cm}^3$), no entanto, o maior número de partículas encontra-se e na gama 36,5 nm.

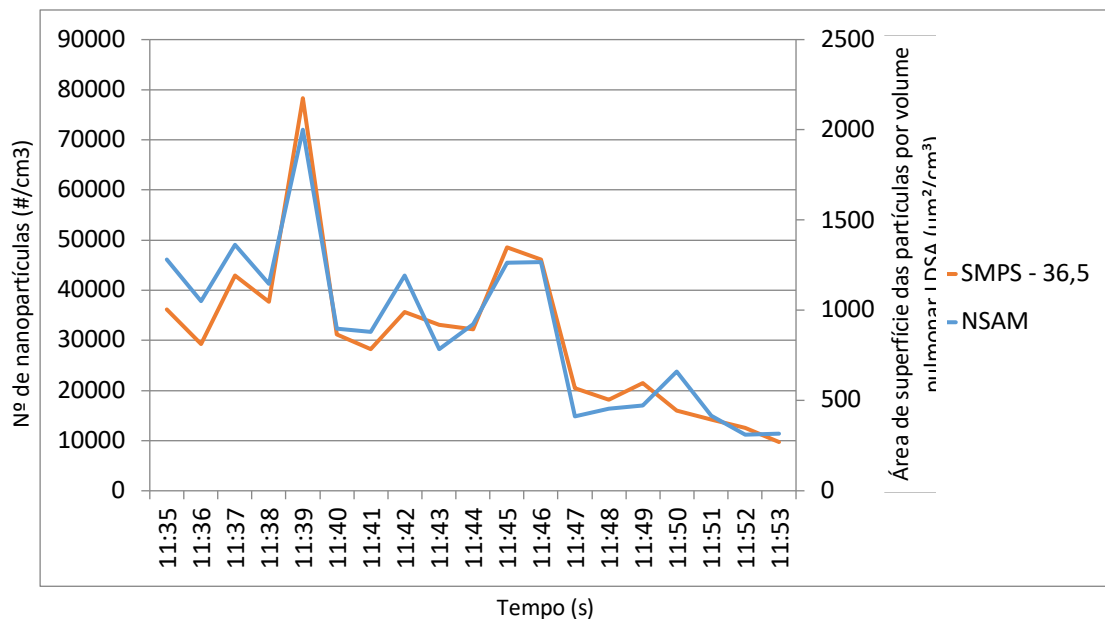


Gráfico 11 – Dados conjuntos NSAM e SMPS para o posto de trabalho nº4

De acordo com o gráfico anterior e analisando os valores para esta gama de partículas (36,5 nm), observa-se que as curvas do NSAM e SMPS (cf. Gráfico 11), são quase sobreponíveis para este tamanho de nanopartículas e a respectiva deposição alveolar.

Quadro 17 – Monitorização Ambiental, dados NSAM para o Carbono

Posto	Tempo inicial	Tempo final	Duração min	AS med $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	Desvio p $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS min $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS max $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	TWA $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS total μm^2	Dose $\mu\text{m}^2/\text{m}^2$
P2	12h55	13h17	22	1294,4	363,1	460,6	3020,0	6,29	2,12EE06	2,64EE05

Relativamente área de superfície estimada por volume pulmonar para o processo de soldadura com Aço Carbono é $1294,4 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, o que corresponde a $2,64 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2/\text{m}^2$ por área de pulmão (cf. Quadro 17).

Quadro 18 – Monitorização Ambiental, dados de SMPS para o Carbono

Classes	
10-100nm	184800
	86,80%
101-420nm	28107
	13,20%
212907	

Em relação ao tamanho das partículas constatou-se que as nanopartículas encontram-se, maioritariamente, no intervalo 10-100 nm com, aproximadamente, 185000 partículas/cm³.

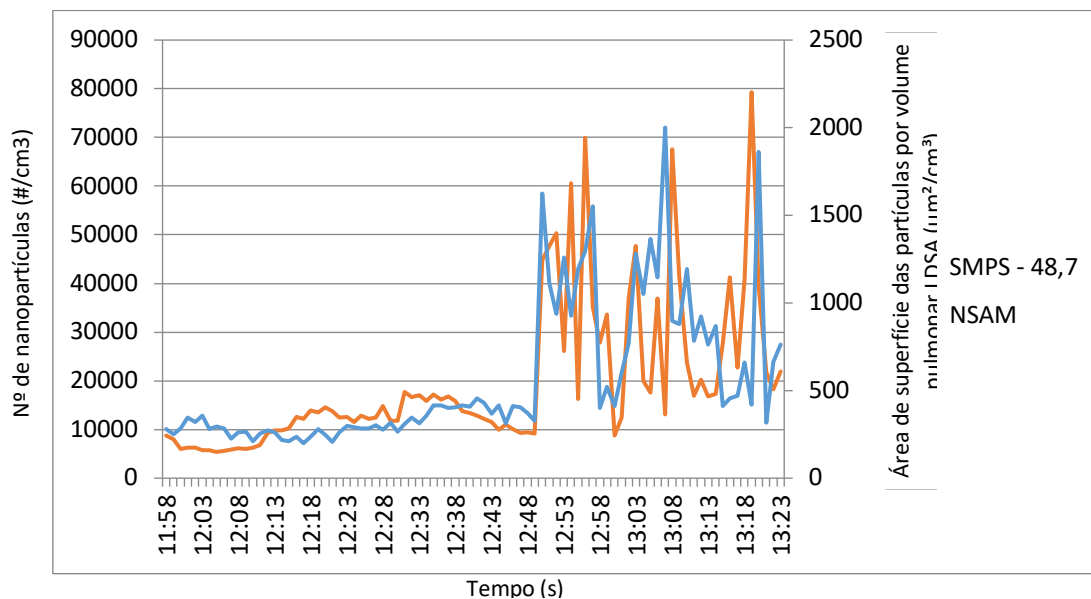


Gráfico 12 – Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura Carbono

Pela análise do gráfico 12, verifica-se que os valores mais baixos que se observam correspondem a uma pausa para almoço, retomando os trabalhadores a atividade de soldar perto das 12,50h.

Da análise dos valores para a gama de partículas predominante 48,7 nm, compreende-se que as curvas do NSAM e SMPS são praticamente sobreponíveis para este tamanho de nanopartículas e para a respetiva estimativa de deposição alveolar.

Num dos dias de monitorização ambiental, durante a hora de almoço manteve-se o equipamento a funcionar com abertura de portões e ventilação natural.

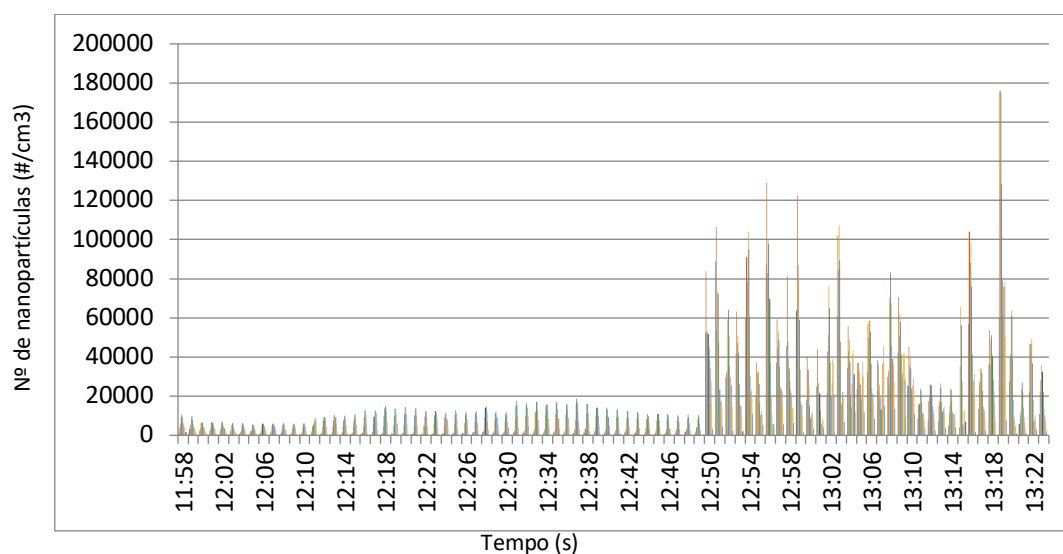


Gráfico 13 – SMPS – número de partículas (paragem para almoço)

Durante esta pausa o número de nanopartículas existentes no ambiente de trabalho é diminuto.

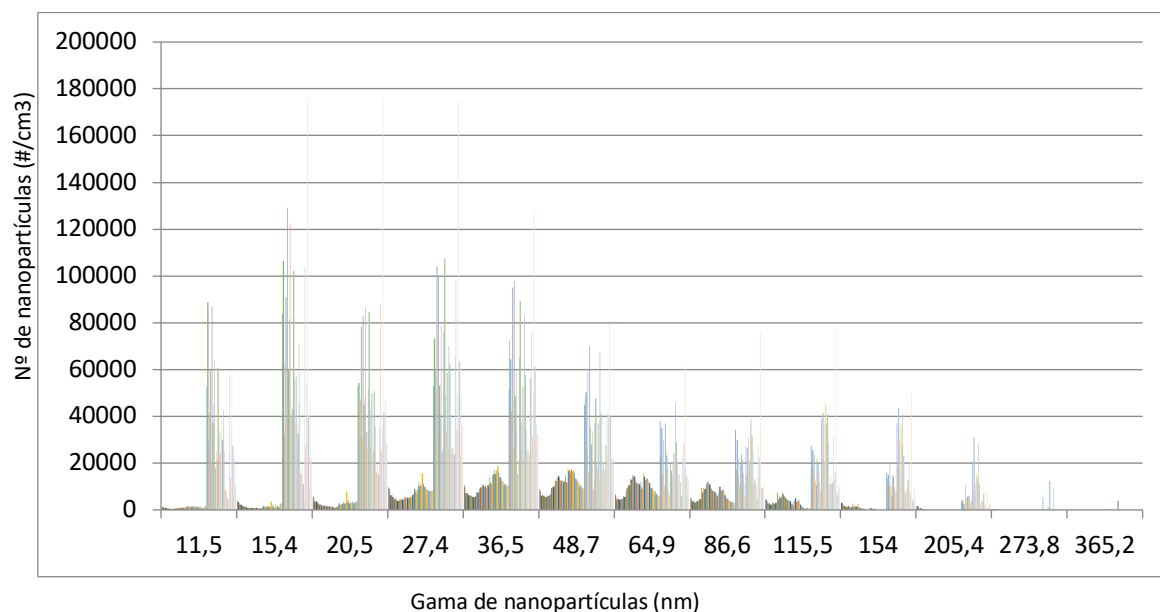


Gráfico 14 – SMPS – diâmetro de partículas (paragem para almoço)

Pela análise do gráfico 14, o mesmo verifica-se para o tamanho das partículas.

Relativamente ao P22 o valor mais alto em termos de área superficial depositada (equivalente ao pulmão humano) é $1030 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Quadro 19 – Monitorização Ambiental, dados de NSAM para o P22

Posto	Tempo inicial	Tempo final	Duração min	AS med $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	Desvio p $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS min $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS max $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	TWA $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS total μm^2	Dose $\mu\text{m}^2/\text{m}^2$
P1	13h42	14h28	46	1030,0	1120	219,8	8050,0	99,2	4,76EE07	5,95EE05

A este valor relativo ao P22, corresponde o valor de $5,95 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2/\text{m}^2$ de dose total depositada por área de pulmão.

Quadro 20 – Monitorização Ambiental, dados de SMPS para o P22

Classes	
10-100nm	173117
	91,24%
101-420nm	16624
	8,76%
189741	

Na distribuição granulométrica das partículas encontra-se cerca de 9% no intervalo (101- 420 nm) e 91% das partículas menores que 100 nm (à escala nano). A esta distribuição corresponde um valor médio de 31,7 nm.

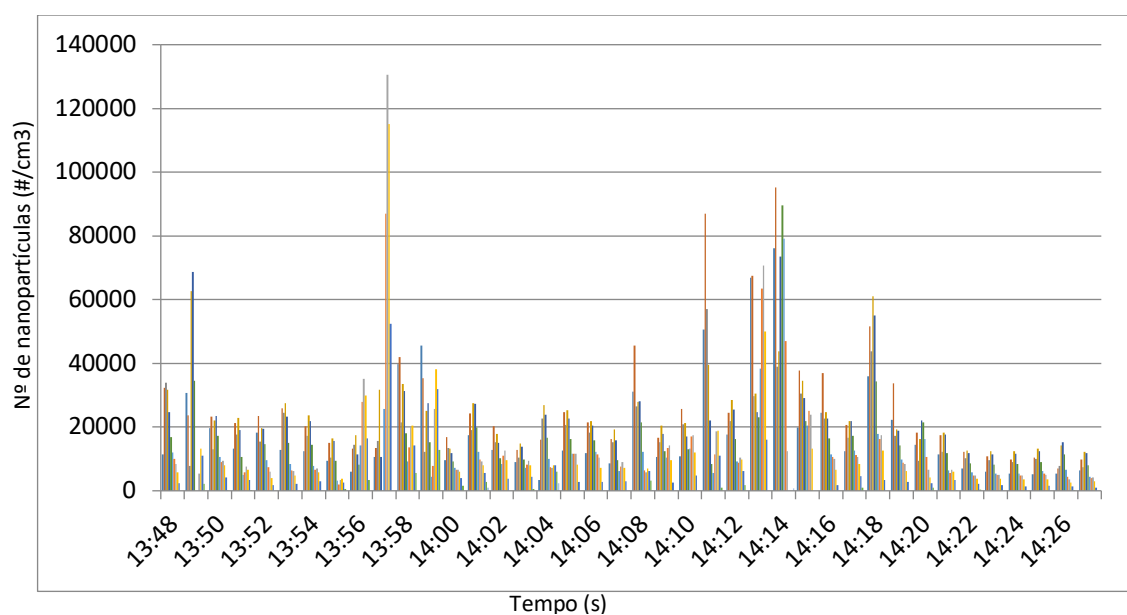
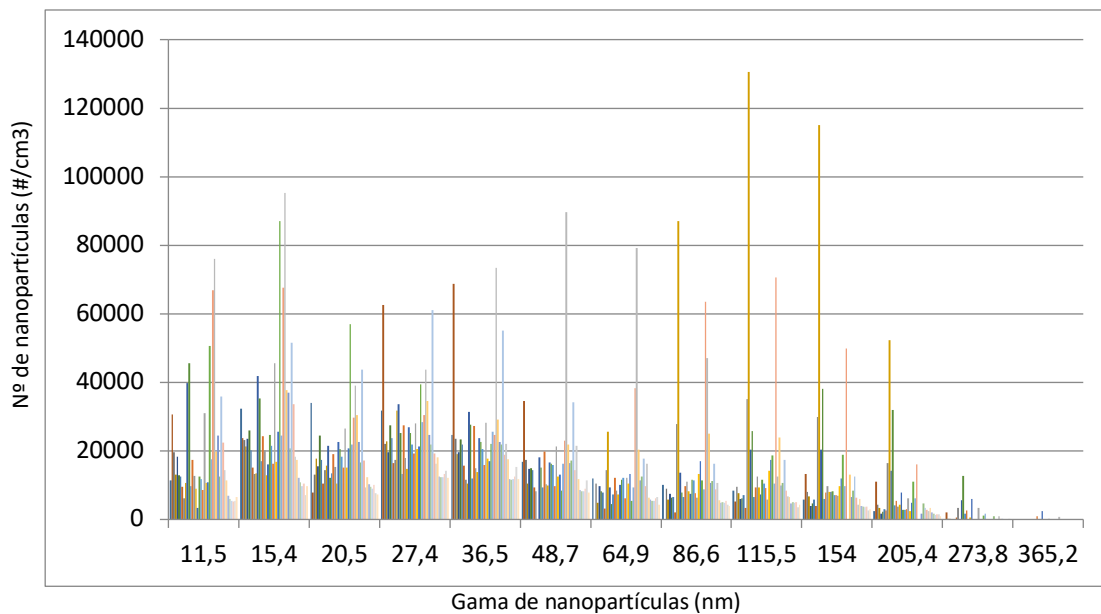
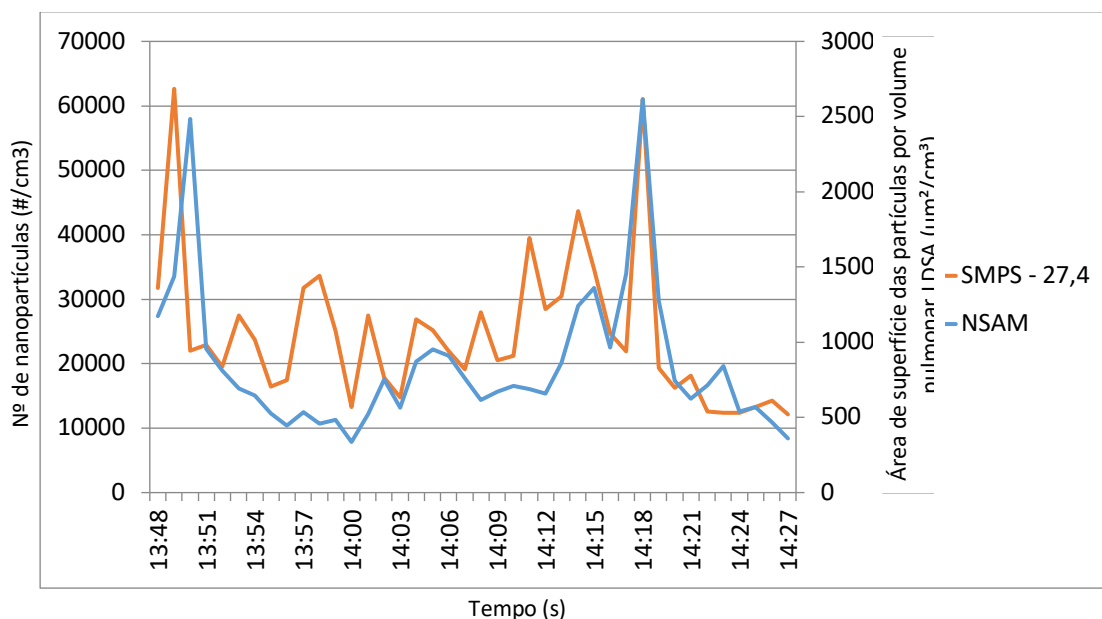


Gráfico 15 – SMPS – número de partículas P22

Pela análise do gráfico 15, verifica-se existir vários picos diferentes onde se atingem um grande número de partículas por cm³.



O maior número de nanopartículas, encontrava-se na gama 27,4 nm.



Observando os valores para a gama de partículas predominante, constata-se que as curvas do NSAM e SMPS são muito próximas para este tamanho de nanopartículas e a respetiva deposição alveolar.

Relativamente ao segundo ano – 2017

Quadro 21 – Resumo das monitorizações por posto de trabalho (NSAM) - 2017

Posto	Duração Amostra	Área de superfície das partículas por volume pulmonar LDSA ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Desvio padrão ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Mínimo e máximo ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	TWA ^{¶¶¶} para 8h ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Área Total Depositada* ^{***} (μm^2)	Dose por Área de Pulmão ^{†††} ($\mu\text{m}^2/\text{m}^2$)
Linha de Base (s/soldadura)	----	213,6	250,8	75,3 - 1650	27,1	$1,3 \times 10^7$	$1,63 \times 10^5$
21	56	667,8	294,60	366,5-3570	78,10	$3,75 \times 10^7$	$4,69 \times 10^5$
22	42	997,3	1010	313,9-6860	87,6	$4,21 \times 10^7$	$5,2 \times 10^5$
10	26	1640	1530	773,5-15700	89,2	$4,28 \times 10^7$	$5,35 \times 10^5$
7	39	1870	1290	384-11000	151,3	$7,26 \times 10^7$	$9,08 \times 10^5$
16	63	1640	689	858,2-4210	39,8	$1,91 \times 10^7$	$2,39 \times 10^5$

Pela análise do quadro 21, verifica-se que a medição mais baixa nos postos de soldadura é 3 vezes superior à linha de base (medição sem atividades a decorrer), sendo que o valor mais alto corresponde a cerca de 9 vezes mais o valor referência para o presente estudo.

Quadro 22 – Monitorização Ambiental, dados NSAM para P91

Posto	Tempo inicial	Tempo final	Duração min	AS med $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	Desvio p $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS min $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS max $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	TWA $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	AS total μm^2	Dose $\mu\text{m}^2/\text{m}^2$
P21	10:53	11:49	56	667,8	294,60	366,50	3570	78,10	$3,75 \times 10^7$	$4,69 \times 10^5$

Relativamente ao processo P91 (cf. Quadro 22) o valor mais alto de deposição de partículas na região alveolar é $667,8 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, no entanto, mais baixo que os processos anteriores. Salienta-se que nesta altura o portão da nave estava aberto o que promove uma boa circulação de ar e consequente diminuição dos valores. A este valor corresponde $4,7 \times 10^5 \mu\text{m}^2/\text{m}^2$.

¶¶¶ TWA – *time weighted average*, limite permissível para 8 horas de exposição, é o valor da média ponderada que é calculado para um período de exposição de 8 horas de trabalho extrapolando o tempo da amostragem.

*** Área Total Depositada corresponde ao valor acumulado durante o tempo total de amostragem.

††† Dose por Área de Pulmão obtêm-se dividindo a área total depositada por uma área de pulmão de 80m^2

Quadro 23– Monitorização Ambiental, dados de SMPS para o P91

Classes	
10-100nm	63643
	70,82%
101-420nm	26223
	29,18%
	89866

Em relação ao tamanho das partículas observou-se uma distribuição ligeiramente menor de cerca de 70% das partículas à escala nano e 30% para partículas entre os 101 e 420 nm, escala micro. A que corresponde uma média geométrica (GM) de 62,75 nm.

Neste processo (P91), o trabalhador começou a soldar às 11,07h, como observa-se no gráfico seguinte.

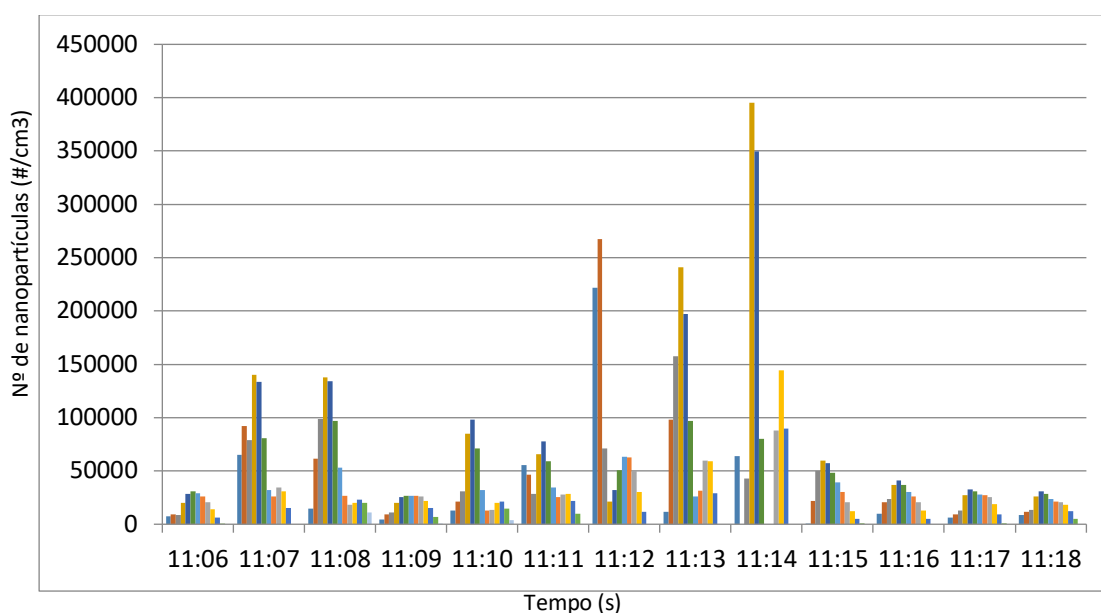


Gráfico 18 – SMPS – número de partículas P91

Pela análise do gráfico 18 existe um valor de pico às 11:14, correspondente a cerca de 395531 nanopartículas por cm³.

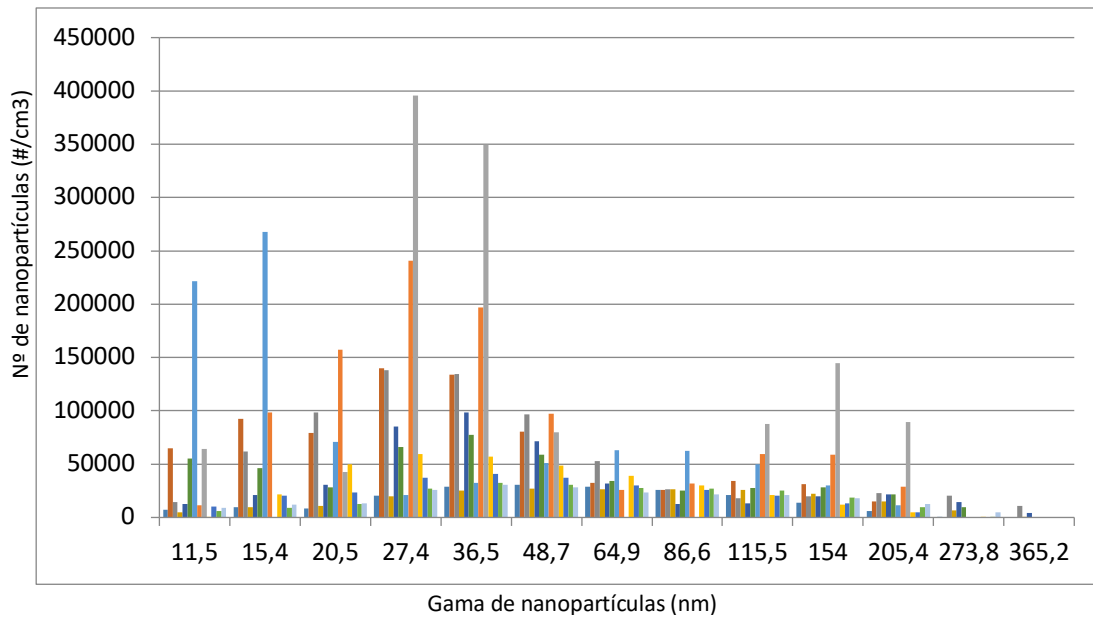


Gráfico 19 – SMPS – número de partículas P91

Com base na análise do gráfico 19, constata-se que os valores mais altos se encontram entre os 27,4–36,5 nm com, respetivamente, 395531 e 349579 partículas por cm^3 . No entanto, o maior número de nanopartículas encontrava-se na gama 48,7 nm.

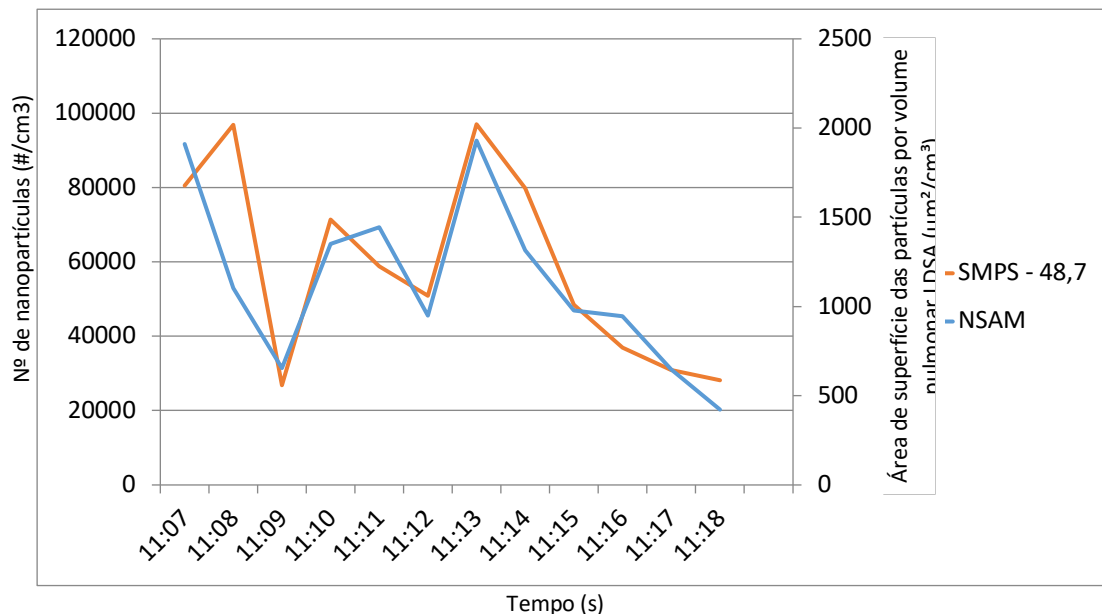


Gráfico 20 – Dados conjuntos NSAM e SMPS para o processo de soldadura P91

Analisando os valores para a gama de partículas predominante (48,7 nm), verifica-se que as curvas do NSAM e SMPS (deposição alveolar e tamanho de nanopartículas, respetivamente), são praticamente sobreponíveis para este valor.

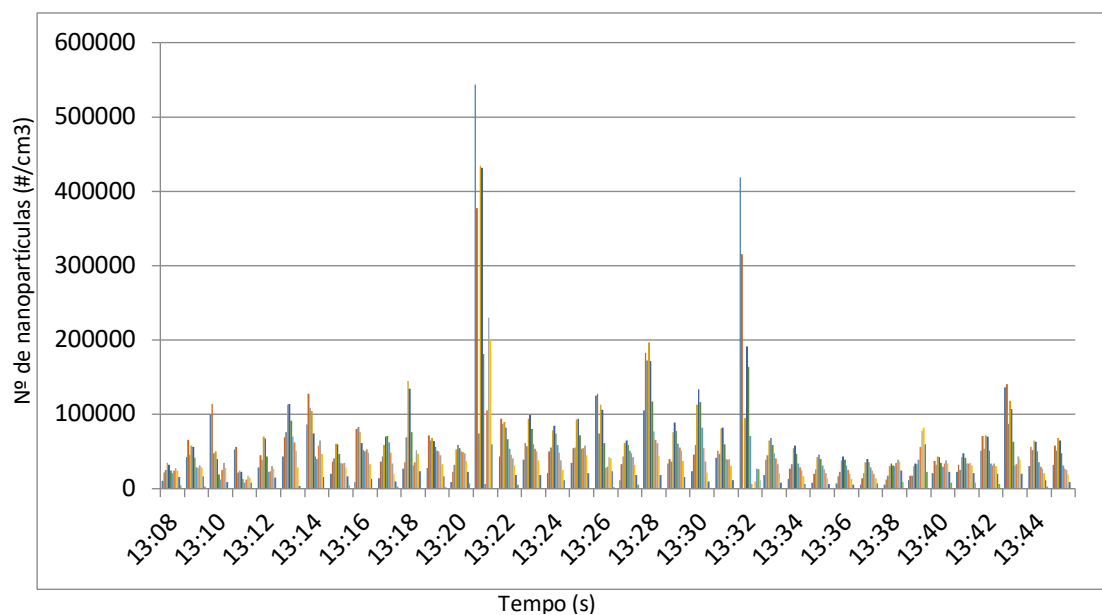


Gráfico 21 – SMPS – número de partículas (posto de trabalho nº22)

Após a pausa para almoço acompanhou-se uma outra tarefa à qual corresponderam dois picos, nomeadamente, 543160 e 418330 nanopartículas por cm^3 .

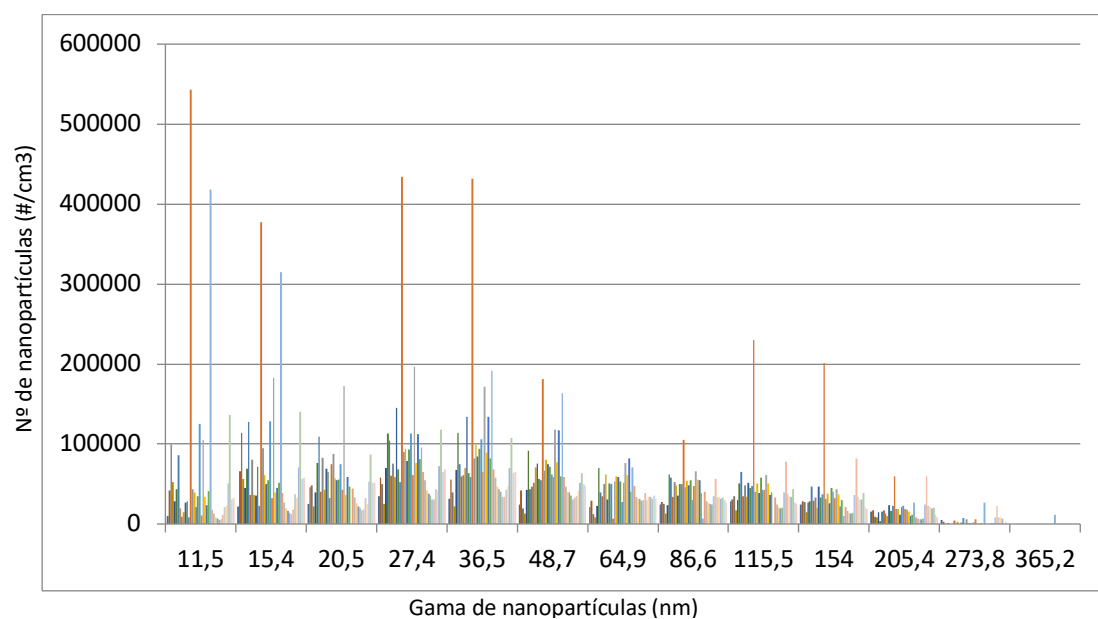


Gráfico 22 – SMPS – diâmetro de partículas (posto de trabalho nº22)

Pela análise do gráfico observam-se vários picos nas diferentes gamas de nanopartículas.

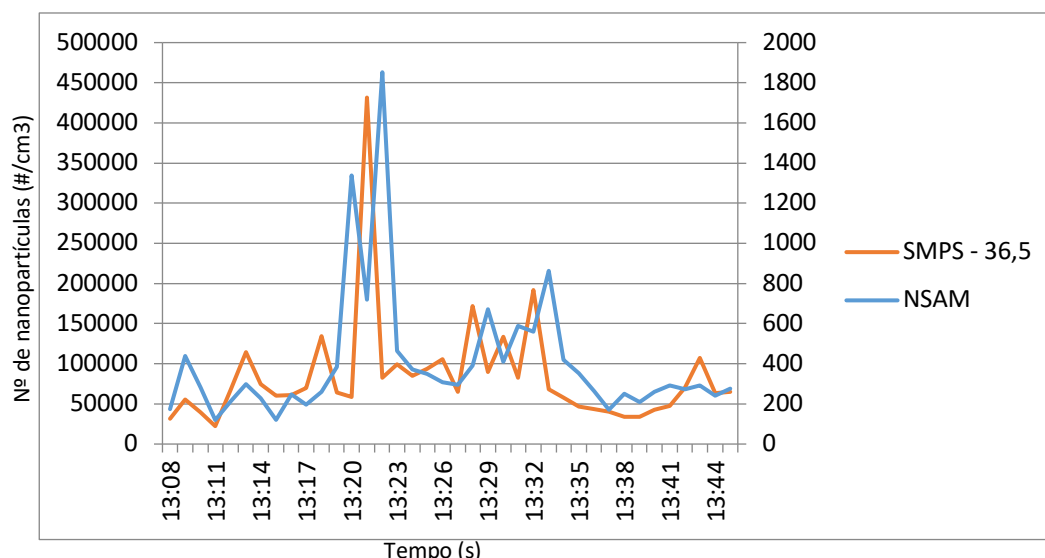


Gráfico 23 – Dados conjuntos NSAM e SMPS para o posto de trabalho nº22

Considerando os valores para a gama de partículas predominante (36,5 nm), verifica-se que as curvas do SMPS e NSAM, são muito próximas para este tamanho de nanopartículas e a respetiva deposição alveolar.

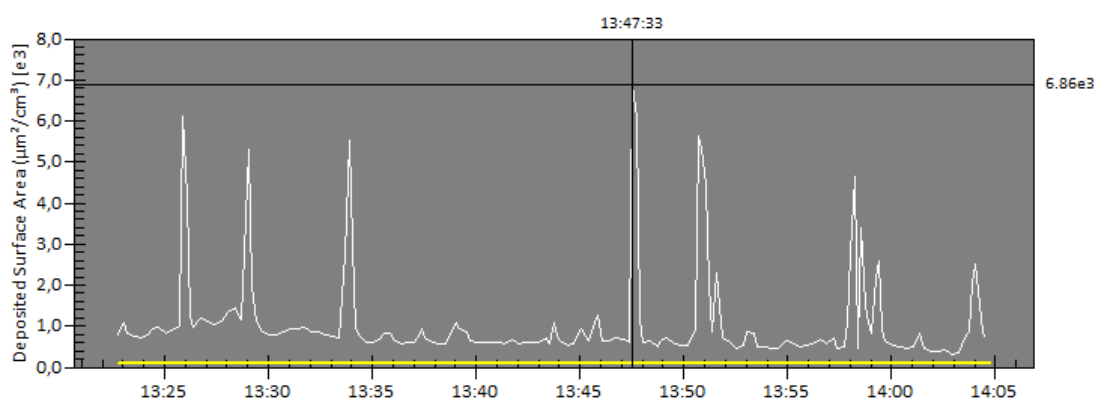


Gráfico 24 – Área de superfície depositada (posto de trabalho nº 21)

Na tarefa seguinte no posto de trabalho nº 21, identificou-se um valor de pico de $6,86 \cdot 10^3$ $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ correspondente à área de superfície (cf. Gráfico 24).

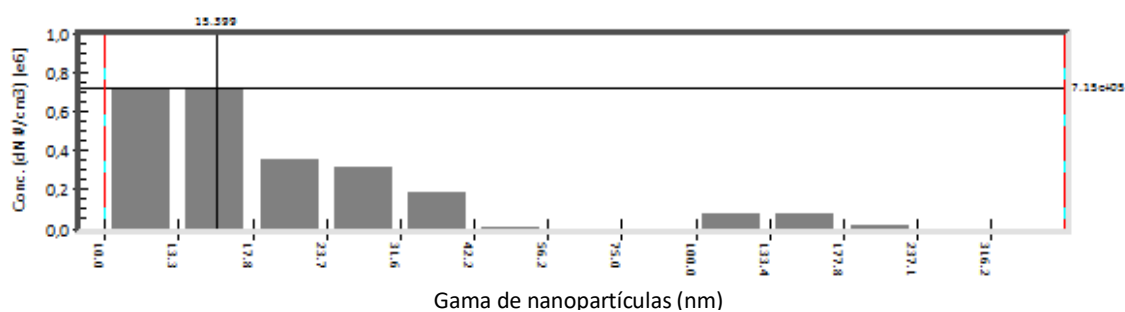


Gráfico 25 – Diâmetro das partículas (posto de trabalho nº 21)

Na distribuição de partículas para a gama 15,4 nm observou-se um valor de $2,93 \cdot 10^4$ partículas por cm^3 .

Verificou-se, assim que a natureza das nanopartículas, os processos, as peças, a duração da soldadura, a frequência das tarefas, a capacidade de as partículas permanecerem no ar ou nas superfícies de trabalho e os meios de proteção existentes, constituem os principais parâmetros que influenciam o grau de exposição.

Quadro 24 – Resumo dos Processos de Soldadura – Monitorizações com NSAM E SMPS

Processo Soldadura	LDSA ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	10-100 nm ($\times 10^4$ partículas/ cm^3) [%]	101-420 nm ($\times 10^4$ partículas/ cm^3) [%]	Total nº partículas 10-420nm ($\times 10^4$ partículas/ cm^3)	GM – média geométrica (nm)	GSD desvio padrão geométrico (nm)
Carbono	1294,4	18,4 [86,8%]	2,8 [13,2%]	21,2	32,5	2,1
P11	1290	26,6 [92,6%]	2,14 [7,4%]	28,8	33,2	1,9
P22	1030	17,3 [91,2%]	1,6 [8,8%]	18,9	31,6	2,0
P91	667,8	6,3 [70,8%]	2,6 [29,2%]	8,9	62,7	2,4

Em termos de resumo e tendo por base as monitorizações realizadas, verificou-se que o processo de soldadura que liberta mais nanopartículas é o P11, seguido do Carbono. Este processo (P11) também apresenta uma maior percentagem de partículas no intervalo de 10-100 nm (92,6%), correspondendo a $28,8 \cdot 10^4$ partículas por cm^3 .

Ao processo do aço carbono corresponde uma maior área de superfície por volume pulmonar de $1294,4 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, o que representa um valor superior a 6 vezes mais o valor da linha de base ($213,6 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$). A percentagem de partículas no intervalo dos 10-100 nm é 86,8%.

No processo P91 verifica-se o valor mais baixo de LDSA ($667,8 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), ao qual corresponde uma percentagem menor de partículas no intervalo 10-100 nm (70,8%) e também o menor número de partículas ($8,9 \cdot 10^4$ partículas/ cm^3).

Salienta-se também a média geométrica das partículas que é muito semelhante em todos os processos com exceção do processo P91 onde é o dobro.

NAS

Relativamente à análise morfológica, dimensional e química das nanopartículas recolhidas em microscópio eletrónico de transmissão acoplado a um sistema de EDS.

Esta determinação permitiu a qualificação das nanopartículas recolhidas nas grelhas metálicas em termos de tamanho, forma, hábito cristalino e composição química elementar.

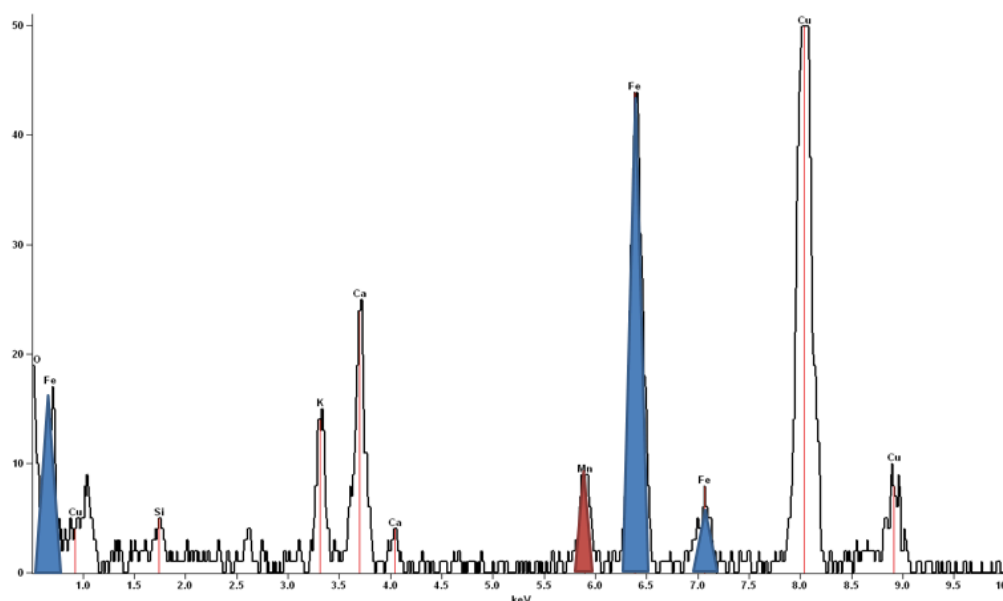


Gráfico 26 – Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) – Soldadura Carbono

Avaliando o gráfico 26 e de acordo com as partículas recolhidas na grelha de cobre no processo soldadura carbono, constata-se que o maior pico corresponde ao próprio constituinte da grelha, sendo os restantes metais: ferro e manganês (*cf.* Quadro 25).

Quadro 25 - Processo de soldadura carbono: áreas relativas e percentagens

Constituição	Áreas relativas	% (m/m)
Fe	1821,5	88,88
Mn	229,5	11,12
Cr	0	0
Total	2051	100

Em termos de áreas relativas o ferro tem a maior percentagem (89%) seguido do manganês (11%) constituinte dos aços inoxidáveis.

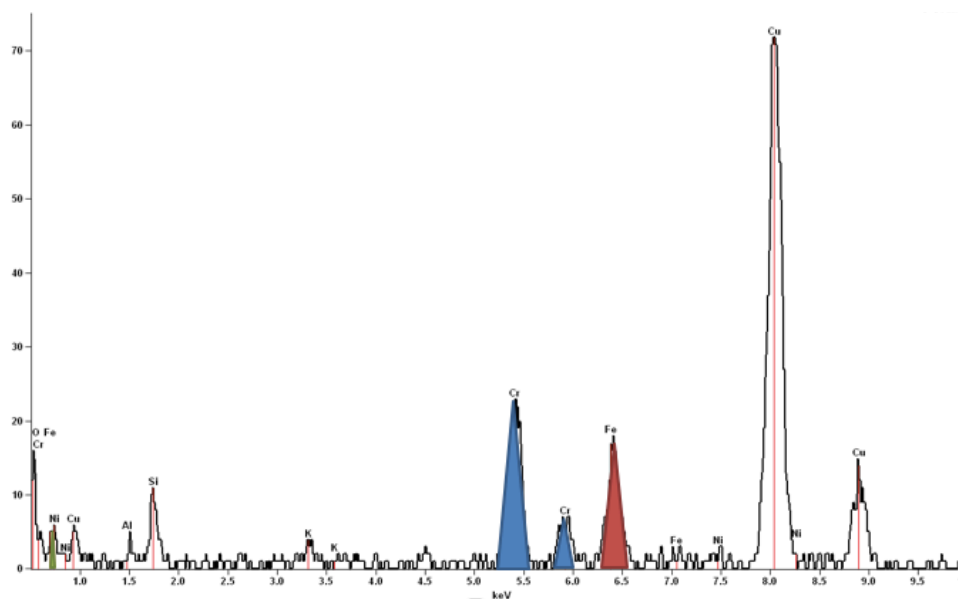


Gráfico 27 – Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) – P22

No que diz respeito à área relativa que cada constituinte tem na grelha, observa-se que a maior percentagem diz respeito ao cobre, seguido do cromo com cerca de 60%, ferro (37%) e níquel constituinte dos aços (carbono) com cerca de 2%.

Quadro 26 - Processo de soldadura P22: áreas relativas e percentagens

Constituição	Áreas relativas	% (m/m)
Cr	464	60,6
Fe	286	37,4

Face à constituição dos aços inoxidáveis, verifica-se pelo gráfico 28, que representa a análise realizada com recurso ao microscópio eletrónico com sistema de EDS acoplado, um conjunto de picos cada um representando a constituição deste tipo de aços.

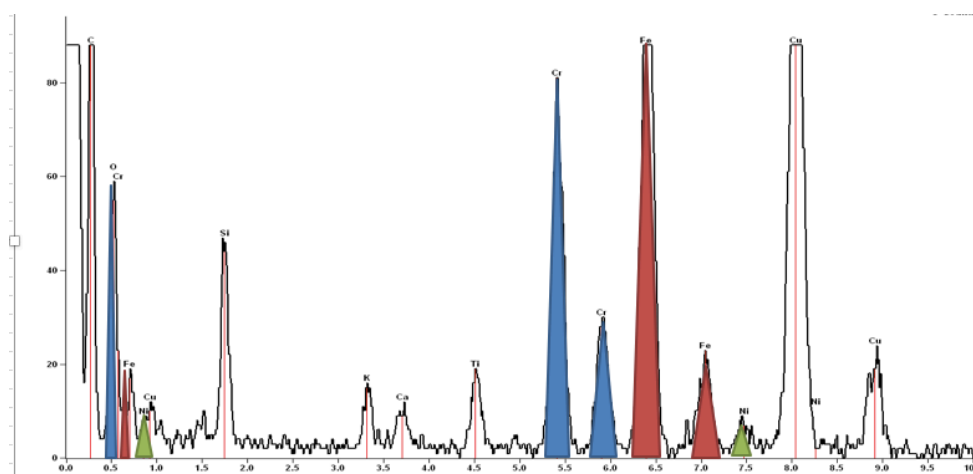


Gráfico 28 – Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) – Soldadura P91

Em relação às relativas, para além do cobre, a grande percentagem é de crómio (50,5%) seguido do ferro (48%).

Quadro 27 - Processo de soldadura P91: áreas relativas e percentagens

Constituição	Áreas relativas	% (m/m)
Cr	2385,5	50,58
Fe	2273	48,2

Microfotografias por TEM

Através da observação de imagens por TEM, verifica-se que, em todas as amostras as nanopartículas recolhidas originam aglomerados semelhantes a cadeias.

A maioria das partículas recolhidas através do NAS, situam-se na faixa de tamanho de 50 a 1000 nm, com um diâmetro em torno de 200 nm, o que está de acordo com os tamanhos de aglomerados observados em TEM (*cf.* Figura 18, 19, 20 e 22).

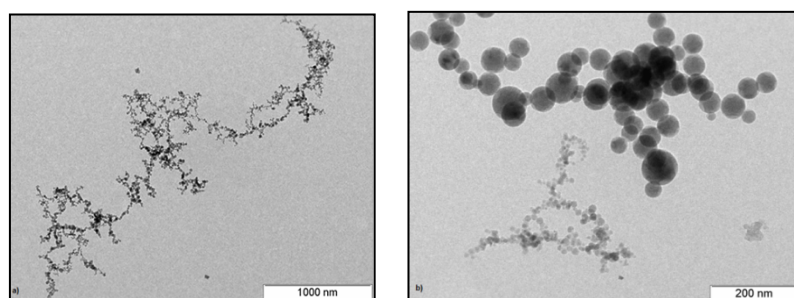


Figura 18 - Microfotografia por TEM – Aço Carbono

Pela observação das figuras que se encontram em escalas diferentes, constata-se que as partículas estão essencialmente aglomeradas (processo reversível).

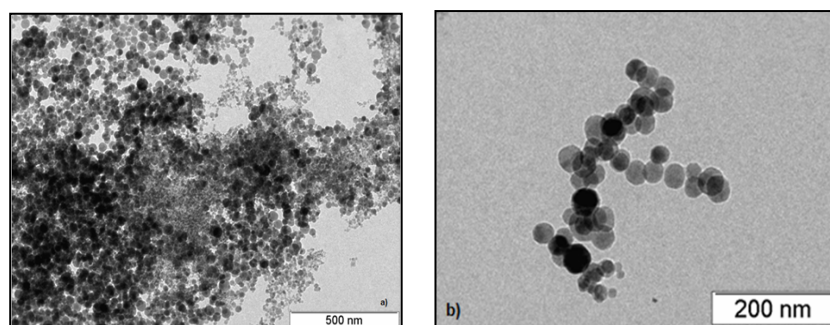


Figura 19 - Microfotografia por TEM – Aço Inoxidável

Na fase final do estudo surgiu um novo processo de soldadura o P92, para o qual foram também recolhidas nanopartículas em grelhas de cobre para posterior análise e que se passam a apresentar.

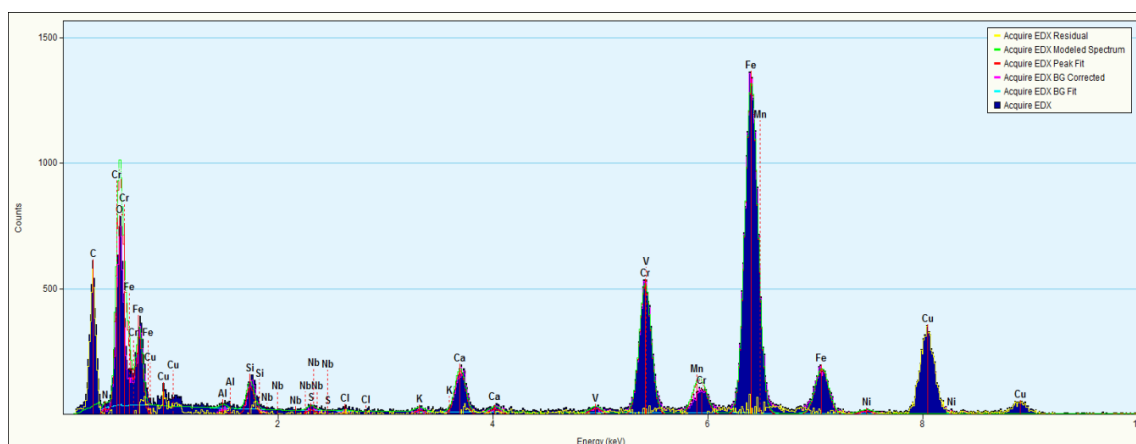


Gráfico 29 – Recolha de nanopartículas em grelha (% constituintes) – P92

No gráfico 29 observa-se a composição da amostra completa salientando-se a presença de ferro, cobre, crómio e manganês constituintes dos materiais utilizados neste processo de soldadura. A constituição dos materiais neste processo é muito semelhante ao P91, por isso o resultado em termos de percentagens dos metais envolvidos é muito próxima, embora o valor de crómio seja um pouco mais baixo (*cf.* Quadro 27 e 28).

Quadro 28 - Processo de soldadura P92 - percentagens

Constituição	% (m/m)
Cr	17,22
Mn	3,07
Fe	51,21

Constata-se pela imagem de TEM um conjunto de aglomerados que foi analisado caso a caso.

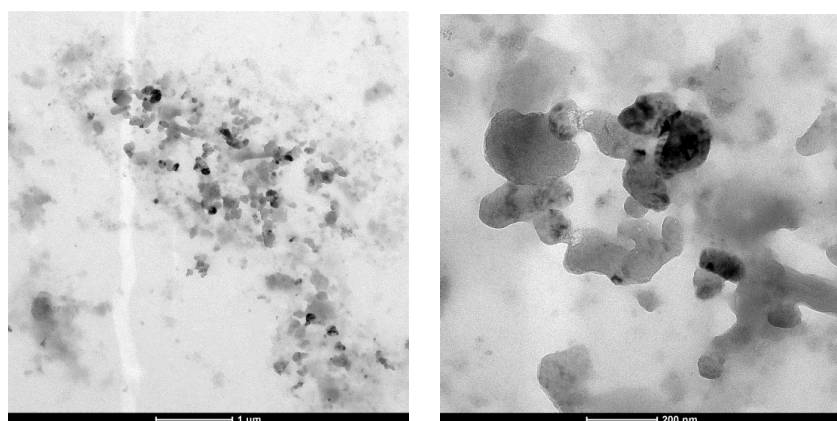


Figura 20 - Microfotografia por TEM – Processo P92

Na primeira situação observou-se um aglomerado (processo reversível) com valores superiores a 1000 nm, e na segunda microfotografia as partículas já apresentam dimensões próximas dos 200 nm.

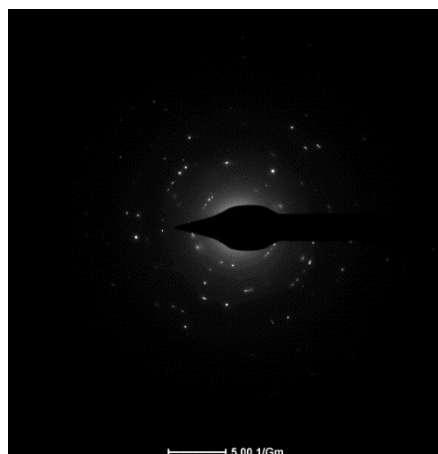


Figura 21 – Difração Raio X

Através da difração de raio X (cf. Figura 21), confirma-se que a amostra possui as características de uma amostra cristalina. As partículas com menor dimensão apresentam-se na figura 22.

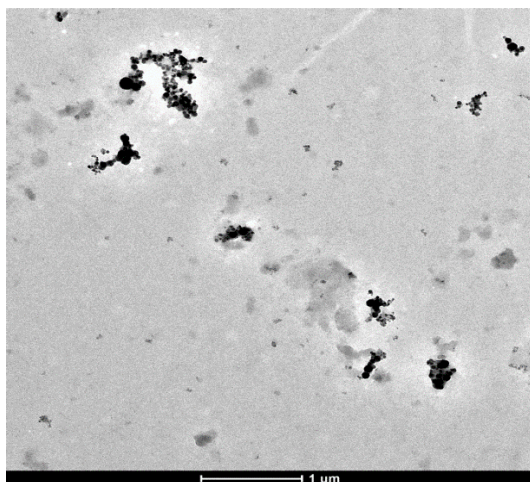


Figura 22 – Microfotografia por TEM – Processo P92

Desta forma constata-se a presença de nanopartículas (partículas com dimensão menor que 100 nm) agregadas e cuja composição difere conforme apresentado na figura 22.

6.6 QUESTIONÁRIO DE APLICAÇÃO AOS TRABALHADORES – CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Neste item apresenta-se os resultados alusivos à percepção dos trabalhadores sobre o “Ambiente de Trabalho e Sintomas Relacionados com o Trabalho”, e que foram obtidos através da análise ao questionário distribuído e preenchido por estes.

Dos 80 trabalhadores da Empresa A (com atividade de soldadura), foram selecionados aleatoriamente 40 soldadores, e todos entregaram o questionário e o respetivo consentimento informado preenchido.

Relativamente ao grupo “indiretamente exposto” a amostra foi acidental com 10 trabalhadores, sendo que, apenas 9 entregaram o questionário e o consentimento informado.

Quadro 29 – Idade dos participantes

N	Válido	49
	Ausente	1
Média		40,63
Desvio Padrão		13,427

No que concerne à caracterização demográfica da amostra, verifica-se que a idade média dos participantes é 41 anos, os trabalhadores mais novos têm 20 anos e o mais velho 65 anos e são do grupo de soldadores, relativamente ao grupo “indiretamente exposto” o mais novo tem 27 anos e o mais velho 60 anos.

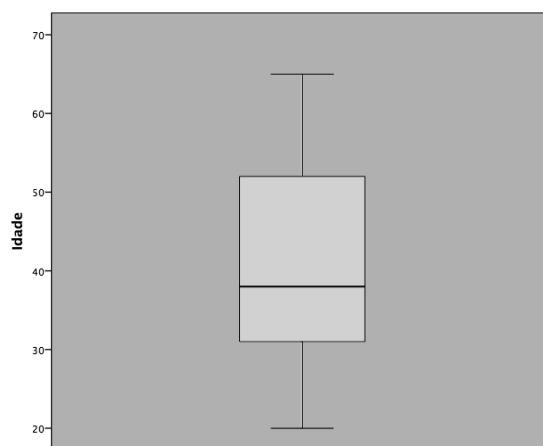


Gráfico 30 – Idade

Pela análise da caixa de bigodes constata-se que a idade dos trabalhadores (expostos e não expostos) varia entre os 20 e os 65 anos, sendo a mediana de 38 anos.

Todos os trabalhadores são do sexo masculino, dos quais são 40 soldadores (grupo “diretamente exposto”). Do grupo “indiretamente exposto”, quatro são da área de Planeamento Industrial, um Gestor “Tendering”, um Gestor de Operações Sénior, um Gestor de Projeto, um Engenheiro Mecânico e um de Fabrico.

Relativamente à questão “quantos anos se encontra no presente posto de trabalho?”

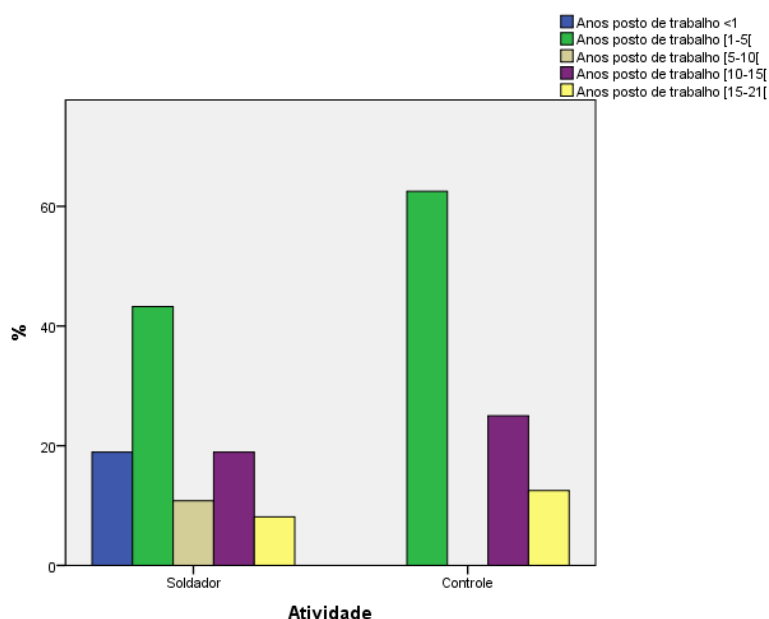


Gráfico 31 – Número de anos no posto de trabalho

Constata-se que 7 soldadores estão no atual posto de trabalho há menos de 1 ano; 19 soldadores encontram-se no presente posto de trabalho entre 1 a 5 anos, dos quais 6 entre 12 a 18 meses; do grupo de “indiretamente exposto” 5 trabalhadores também se encontram no intervalo de 1 a 4 anos de exercício, encontrando-se 2 trabalhadores com 2 anos, 2 com 3 e 1 com 4 anos de atividade. No intervalo dos 5 aos 9 anos estão apenas 3 soldadores, de 10 a 14 anos observa-se 7 soldadores e 2 trabalhadores do grupo de “indiretamente exposto” com atividade no mesmo posto de trabalho, e há mais de 15 anos encontram-se 3 soldadores e 1 trabalhador do grupo de “indiretamente exposto”.

Na questão seguinte pretendia-se saber se os participantes no estudo eram ou não fumadores.

Quadro 30 – É fumador?

		Fumador		Total
		Sim	Não	
Atividade	“Diretamente Exposto” - Soldadores	14	25	39
	“Indiretamente Exposto”	1	8	9
Total		15	33	48

Pela análise do quadro 30, observa-se que no total dos 49 questionários recebidos, obtiveram-se 48 respostas, dos quais 31% são fumadores e 69% não são fumadores, dos fumadores 93% são do grupo dos soldadores.

Na questão, seguinte “Há quanto tempo... anos ou ... meses é ou não fumador” dos 31% de fumadores, obtiveram-se 11 respostas relativas ao número de anos como fumadores, 3

trabalhadores (1-9 anos), 4 de (10-19 anos) e outros 4 trabalhadores que fumam há mais de 20 anos, dos quais 2 há 40 anos.

Dos que deixaram de fumar apenas 7 trabalhadores responderam, 2 dos quais deixaram de fumar há 2 anos, 4 trabalhadores entre 10-15 anos e um há mais de 34 anos.

Na questão “Com que idade começou/deixou de fumar”, constata-se que o maior número se refere aqueles que não são fumadores.

Dos 19 soldados atuais e ex-fumadores, 2 começaram a fumar aos 14 e 4 aos 18 anos, e um trabalhador começou a fumar aos 38 anos o que corresponde à idade mais avançada. Do grupo de “controle”, salienta-se um dos trabalhadores que deixou de fumar aos 53 anos, e dois deles aos 35/36 anos.

Quanto à questão “Quantos cigarros fuma/fumava por dia”, 25 trabalhadores (21 soldados e 4 do grupo “indiretamente exposto”) referem que fumam 0 cigarros, o que vai de encontro à percentagem de não fumadores.

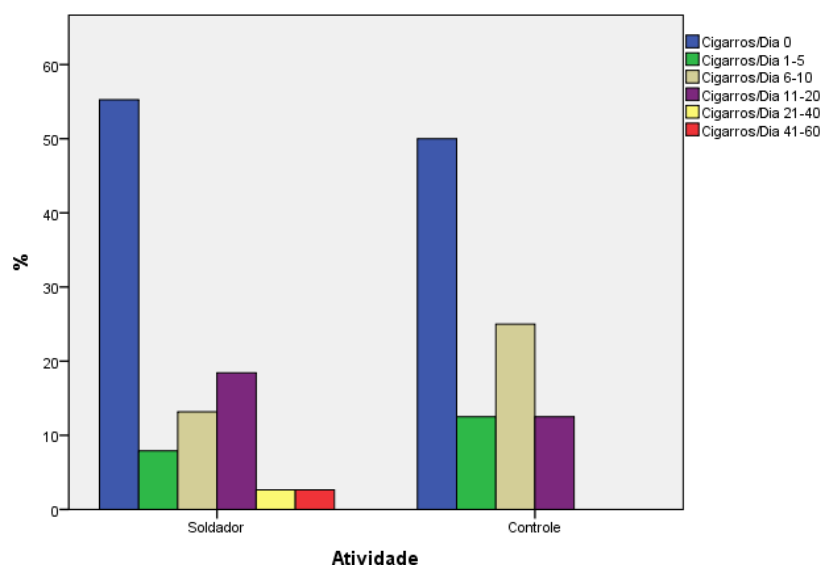


Gráfico 32 – Quantos cigarros fuma/fumava por dia

O número de cigarros fumados (*cf.* Gráfico 32) varia entre os 2 e 60 cigarros por dia, existindo 4 soldados a referenciar que fumam 10 cigarros por dia e outros 4 trabalhadores (3 soldados e 1 grupo “indiretamente exposto” que fumam cerca de 20 cigarros por dia).

Em relação à questão “Antiguidade na empresa”, foram obtidas 39 respostas.

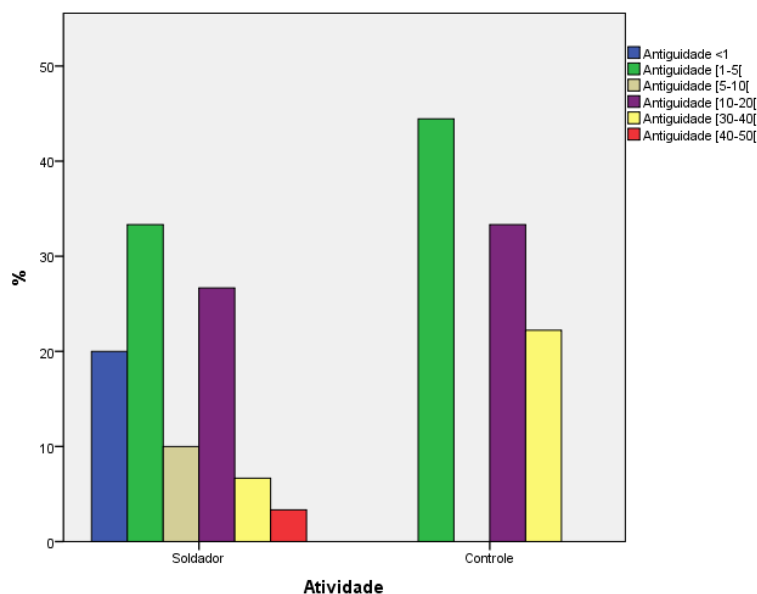


Gráfico 33 – Antiguidade na empresa

Pela análise do gráfico 33 observa-se que apenas 3 soldadores trabalham na Empresa há menos de 1 ano, 16 soldadores e 4 do grupo “indiretamente exposto” entre 1-5 anos, 2 soldadores e 2 do grupo “indiretamente exposto” entre 6-10 anos, 6 dos 11-15 anos, existindo três soldadores com 38, 39 e 44 anos de casa, já no grupo “indiretamente exposto” existem 2 trabalhadores com 33 e 36 anos de antiguidade na Empresa.

Porque a atividade de soldadura poderia ter sido exercida anteriormente à entrada na Empresa, optou-se por fazer a questão sobre a “Antiguidade na Profissão?”

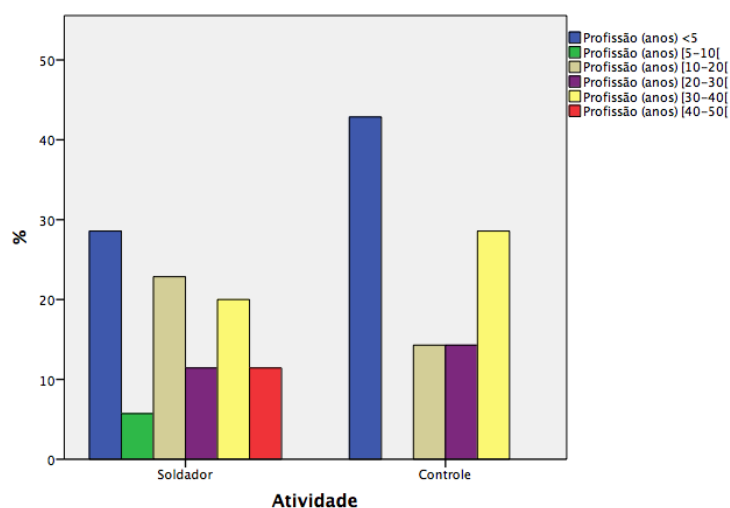


Gráfico 34 – Antiguidade na profissão

Observando o gráfico 34, constata-se que até 10 anos de antiguidade na profissão encontram-se 10 soldadores e 3 do grupo “controle” ou “indiretamente exposto”, 9 soldadores entre os

11 e os 20 anos. De salientar que 5 soldadores têm mais de 30 anos de antiguidade na profissão e 1 do grupo de “indiretamente exposto” com mais de 35 anos.

Relativamente à caracterização do processo de soldadura as questões tinham por base os processos realizados na última semana e durante o último mês.

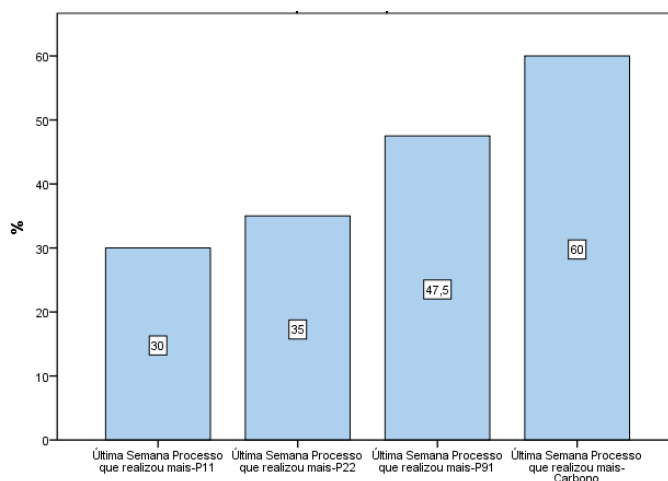


Gráfico 35 – Processo de soldadura mais utilizado na última semana

O processo de soldadura mais utilizado na semana que antecedeu a entrega dos questionários (novembro de 2017), foi o Carbono seguido do P91. Foi também mencionado o processo P92, tratando-se de uma encomenda com especificações especiais e que estava a decorrer.

Relativamente ao último mês as percentagens sobre os processos mais utilizados são semelhantes, embora seja superior para o Carbono, seguida do P91 e do P92.

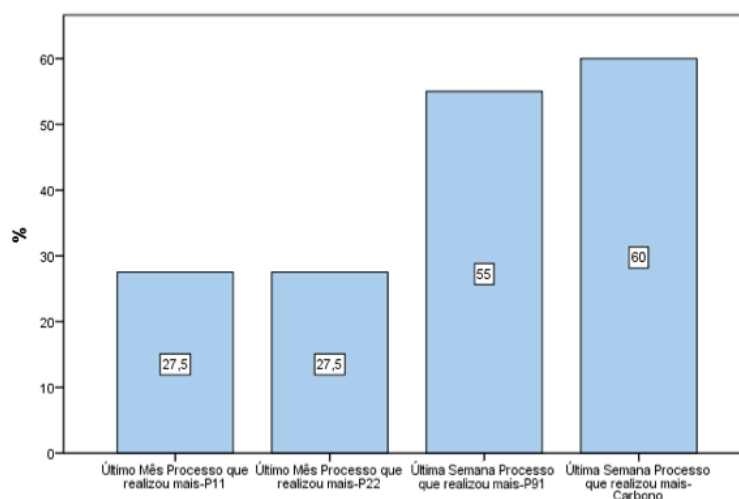


Gráfico 36 – Processo de soldadura mais utilizado no último mês

No questionário a secção seguinte, era relativa ao Ambiente de Trabalho/Informação e Formação Relativa à Atividade, e a questão era “É afetado por alguns dos seguintes fatores no seu local de trabalho?”.

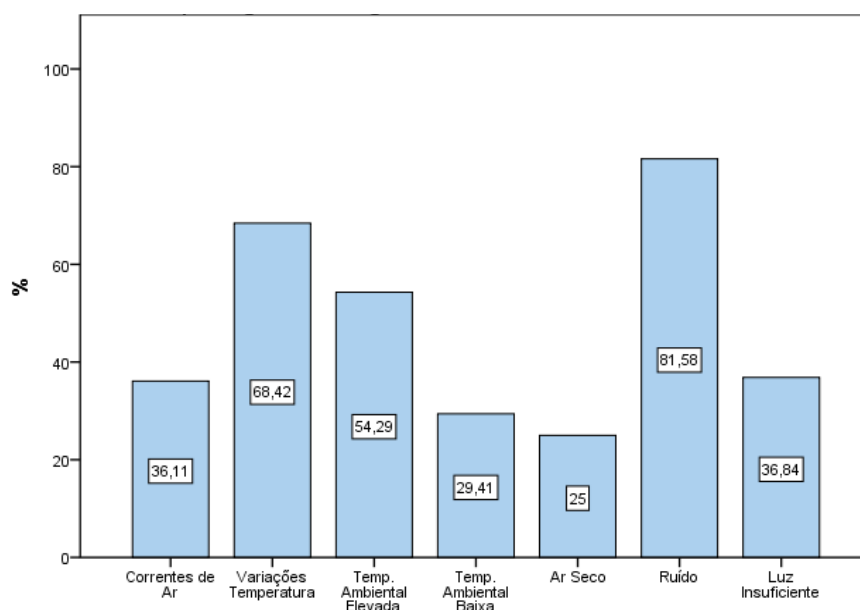


Gráfico 37 – Informação e formação relativa à atividade

Pela análise dos resultados, verifica-se que as maiores queixas relativas aos postos de trabalho estão relacionadas com o ruído e as variações de temperatura.

A outra questão dentro desta dimensão do questionário, prendia-se com o conhecimento sobre os materiais utilizados e a exposição aos mesmos.

Quadro 31 – Materiais utilizados e Exposição

	Sim	Não
Materiais Seguros	75,7%	24,3%
Formação	76,3%	23,7%
Nanopartículas “libertadas”	90,0%	10,0%
Avaliação riscos	95,0%	5,0%
Instruções trabalho	100,0%	0,0%
Controlar Exposição	76,9%	23,1%
EPI’s	97,4%	2,6%

Relativamente a esta parte do questionário, confirma-se que todos os trabalhadores tinham conhecimento das instruções de trabalho, que reconheciam a existência de uma avaliação de riscos e também que nos processos de soldadura são libertadas nanopartículas.

Na questão onde se pedia para aludir aos equipamentos de proteção individual utilizados, 30 trabalhadores (75%) referenciaram desde os óculos, luvas, máscaras respiratórias, farda, casacos e calçado de segurança. Do grupo “indiretamente exposto” 5 trabalhadores, descreveram os equipamentos utilizados, pois são presença frequente na nave de soldadura.

Para finalizar a I parte do questionário, solicitaram-se outras informações que pudessem ser relevantes, tendo os trabalhadores referido: “o pavilhão não tem extração de fumos adequada, não há proteção para o cabelo (gorro ou boné) e não é fornecida uma máscara para gases tóxicos”.

Na II parte do questionário relativa a Sintomas e Doença, obtiveram-se os seguintes resultados. Relativamente ao primeiro item “tosse” (cf. Quadro 32).

Quadro 32 – Costuma ter tosse

		Costuma ter tosse?		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	15	22	37
	“Ind. exposto”	1	7	8
Total		16	29	45
		Tosse quando se levanta?		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	6	30	36
	“Ind. exposto”	0	8	8
Total		6	38	44
		Tosse o resto do dia?		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	17	19	36
	“Ind. exposto”	1	7	8
Total		18	26	44

Pela análise do quadro 32 constata-se que 40% dos soldadores costumam ter tosse, sendo que daqueles que referem ter tosse 47% denotam que esta acontece ao levantar persistindo ao longo do dia.

Quanto à classificação da tosse, caso tivessem respondido afirmativamente à questão anterior (16 trabalhadores – 15 soldadores e 1 grupo “controle” ou “indiretamente exposto”), obteve-se um número superior ao referido nessa pergunta - 21 respostas.

Quadro 33 – Classificação da tosse

		Frequência	Porcentagem
Válido	0	1	2.0
	tosse, com dúvidas quanto ao desconforto	2	4.0
	tosse ligeira, mas sem ser desconfortável	14	28.0
	tosse moderada (e desconfortável)	5	10.0
	Total	22	44.0
Ausente	999	27	54.0
	Sistema	1	2.0
	Total	28	56.0
Total		50	100.0

Ao caracterizarem (cf. Quadro 33) a tosse 12 dos soldadores e 2 trabalhadores do grupo “indiretamente exposto” consideram-na como “tosse ligeira, mas sem ser desconfortável”.

Quanto à questão seguinte relativa à expetoração, obtiveram-se as seguintes respostas (cf. Quadro 34):

Quadro 34 – Classificação da expetoração

		Expetoração vinda do peito		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	12	23	35
	“Ind. exposto”	0	8	8
Total		12	31	43
		Expetoração durante dia e noite		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	22	14	36
	“Ind. exposto”	4	4	8
Total		26	18	44

Verifica-se, pelo quadro 34 que os soldadores (55%) têm algum tipo de expetoração vinda do peito e maioritariamente durante o dia e a noite.

Quadro 35 – Dispneia, crise de falta de ar

		Crise falta ar			Total
		Sim	Não	2	
Atividade	Soldador	3	32	1	36
	“Ind. exposto”	2	6	0	8
Total		5	38	1	44

Quanto à questão de crise de falta de ar só 8,3% dos trabalhadores referem esse sintoma, dos quais 7,5% são soldadores e 2,3% do grupo “controle” ou “indiretamente exposto”.

De seguida era solicitado a classificação do tipo de falta de ar (cf. Quadro 36):

Quadro 36 – Classificação da falta de ar

		Frequência	Porcentagem
Válido	0	1	2.0
	falta de ar ligeira, mas sem ser desconfortável	2	4.0
	falta de ar moderada (e desconfortável)	2	4.0
	falta de ar intensa	2	4.0
	Total	7	14.0
Ausente	999	42	84.0
	Sistema	1	2.0
	Total	43	86.0
Total		50	100.0

Tendo sido esta classificada entre falta de ar ligeira, mas sem ser desconfortável até falta de ar intensa.

A questão seguinte do questionário era relativa à pieira (cf. Quadro 37).

Quadro 37– Pieira

		Pieira no último ano		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	7	28	35
	“Ind. exposto”	1	7	8
Total		8	35	43
		Crise de pieira com "falta de ar"		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	1	29	30
	“Ind. exposto”	0	8	8
Total		1	37	38

A pieira foi apenas referenciada por 20% soldadores, mas apenas um soldador associa a crise de pieira com a falta de ar.

Na última secção do questionário e relativamente às doenças respiratórias que possam estar associadas à uma exposição a nanopartículas de óxidos de metais, questionou-se se nos “últimos 3 anos teve alguma doença respiratória com baixa de pelo menos uma semana?”

Quadro 38 – Doença respiratória nos últimos 3 anos

		Doença respiratória com baixa 1 semana		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	4	34	38
	“Ind. exposto”	0	8	8
Total		4	42	46

Pela análise do quadro 38 observa-se que apenas 10,5% dos soldadores reportaram situações que envolveram baixa médica devido a doença respiratória.

Quadro 39 – Tipo de doença

		Alguma teve ou disseram que teve Bronquite Crônica			Total
		Sim	Não	999.00	
Atividade	Soldador	2	38	0	40
	“Ind. exposto”	0	8	1	9
Total		2	46	1	49
		Alguma teve ou disseram que teve Asma Brônquica			Total
		Sim	Não	999.00	
Atividade	Soldador	2	38	0	40
	“Ind. exposto”	0	8	1	9
Total		2	46	1	49
		Alguma teve ou disseram que teve Doença Respiratória			Total
		Sim	Não	999.00	
Atividade	Soldador	3	37	0	40
	“Ind. exposto”	0	8	1	9
Total		3	45	1	49
		Alguma teve ou disseram que teve Doença Alérgica Respiratória			Total
		Sim	Não	999.00	
Atividade	Soldador	3	37	0	40
	“Ind. exposto”	0	8	1	9
Total		3	45	1	49

Da observação do quadro 39, verifica-se que não são muitas as referências a doenças respiratórias, todavia no grupo “controle” ou “indiretamente exposto” nenhuma situação é mencionada. No grupo dos soldadores a que teve maior expressão foi a doença respiratória e a doença alérgica respiratória.

Na questão seguinte aferia-se se no último mês os trabalhadores tiveram algum tipo de infecção (constipação, faringite, laringite ou gripe).

Quadro 40 – Tipo de infecção respiratória alta

		Teve alguma infecção respiratória		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	7	28	35
	“Ind. exposto”	1	6	7
Total		8	34	42

Constata-se que 17,5% dos soldadores refere este tipo de doença, bem como, um dos trabalhadores do grupo de “indiretamente exposto”.

Quadro 41 – Queixas nasais

		Queixas nasais?		Total
		Sim	Não	
Atividade	Soldador	12	18	30
	“Ind. exposto”	3	5	8
Total		15	23	38

Pela análise do quadro 41, observa-se que as queixas nasais foram reportadas por 40% soldadores e por 37,5% dos elementos do grupo de “indiretamente exposto”.

Em caso de resposta afirmativa, aferia-se que tipo de queixas nasais:

Quadro 42 – Tipo de queixas nasais

		Queixas nasais: corrimento nasal			Total
		Sim	Não	Sem referência	
Atividade	Soldador	13	8	19	40
	“Ind. exposto”	1	1	7	9
Total		14	9	26	49
		Queixas nasais: crise de espirros			Total
		Sim	Não	Sem referência	
Atividade	Soldador	8	14	18	40
	“Ind. exposto”	1	1	7	9
Total		9	15	25	49
		Queixas nasais: nariz entupido			Total
		Sim	Não	Sem referência	
Atividade	Soldador	13	10	17	40
	“Ind. exposto”	3	0	6	9
Total		16	10	23	49
		Queixas nasais: comichão no nariz			Total
		Sim	Não	Sem referência	
Atividade	Soldador	6	16	18	40
	“Ind. exposto”	1	2	6	9
Total		7	18	24	49

Observou-se que as crises de espirros e o nariz entupido são o tipo de queixas nasais que ocorre em maior número.

Relativamente aos outros sintomas, realça-se a referência à perda de memória por parte de 2 dos soldadores respondentes ao questionário.

6.7 INDICADORES BIOLÓGICOS EXPOSIÇÃO

Dos 80 trabalhadores da Empresa (com atividade de soldadura), foram selecionados 40 soldadores, sendo que, todos entregaram o questionário preenchido e o respetivo consentimento informado, mas um não entregou a amostra biológica, assim como dos 10 trabalhadores do grupo “indiretamente exposto” um não aceitou à participação no estudo, não entregando assim qualquer elemento.

Das 48 amostras remetidas ao INSA, e relativamente ao indicador biológico – Crómio Urinário, constata-se que 6 se encontram abaixo do limite de quantificação (0,5 µg/L), e as restantes (42) apresentam valores superiores a 0,5 µg/L, ou seja, 87,5% das amostras acima do valor da população em geral, sendo que:

Quadro 43 – Monitorização Biológica – Concentração de Crómio na Urina

Concentração de Crómio Urinário - µg/L	Número de Amostras	Percentagem	População em Geral
Abaixo do limite quantificação	6	12,5%	0,4 µg/L ²
0,5 - 2 µg/L	20	41,7%	
2,1 - 4 µg/L	11	22,9%	
4,1 - 6 µg/L	4	8,3%	
6,1 - 8 µg/L	4	8,3%	
> 8,1 µg/L	3	6,3%	

Relativamente ao Manganês Urinário verifica-se que apenas 7 amostras apresentam valores acima do limite de quantificação (1 µg/L), 6 são relativas ao grupo dos soldadores e 1 a um trabalhador do grupo de “indiretamente exposto” (mas que no momento da recolha da amostra mencionou que estava a tomar antibiótico).

Quadro 44– Monitorização Biológica – Concentração de Manganês na Urina

Concentração de Manganês Urinário - µg/L	Número de Amostras	Percentagem	População em Geral
Abaixo do limite quantificação	41	85,4%	1,19 µg/L ² Nos soldadores > 3 µg/L ⁶⁷
1 - 2 µg/L	3	6,2%	
2,1 - 4 µg/L	2	4,2%	
> 4,1 µg/L	2	4,2%	

Das restantes concentrações de manganês urinário, duas delas são superiores a 10 µg/L (10,7 e 34 µg/L), e ocorrem em simultâneo com valores também superiores ao limite de quantificação do crómio urinário.

6.8 Análise de Associações e Correlações

Análise comparativa dos valores médios dos indicadores biológicos entre fumadores e não fumadores

Verificação das condições de aplicabilidade do teste paramétrico para duas amostras independentes.

15 fumadores, 32 não fumadores

Não se verificou a normalidade dos dois indicadores em cada um dos grupos (Cr: valor-p fumadores = 0,001; valor-p não fumadores < 0,001; Mn: valor-p fumadores = 0,001; valor-p não fumadores < 0,001).

Assim, aplicou-se o teste não-paramétrico alternativo, Teste de *Mann-Whitney*.

Não existem diferenças significativas entre os valores médios dos dois indicadores entre fumadores e não fumadores (valor-p_Cr=0,775; valor-p_Mn=0,316).

Análise comparativa dos valores médios dos indicadores biológicos entre tipo de atividade profissional

A dimensão das amostras:

Controle n=9 e Soldador n=39

As variáveis não têm distribuição normal. A partir do teste de *Mann-Whitney* não existem diferenças significativas entre os valores médios dos dois indicadores entre soldadores e o grupo controlo ou indiretamente exposto (valor-p_Cr=0,224; valor-p_Mn=0,667).

Relação entre o número de anos como soldador na empresa ou na profissão e os indicadores biológicos (Cr e Mn)

Não se verifica a normalidade das variáveis, assim para analisar a correlação entre o número de anos com cada um dos indicadores, utilizou-se o coeficiente de correlação de *Spearman*.

Número de anos na profissão vs Cr (n=39)

O diagrama de dispersão entre o número de anos na profissão e a eliminação de crómio não apresenta correlação entre as variáveis indo ao encontro dos resultados obtidos pelo coeficiente de correlação ($r_s=0,035$, valor-p=0,844).

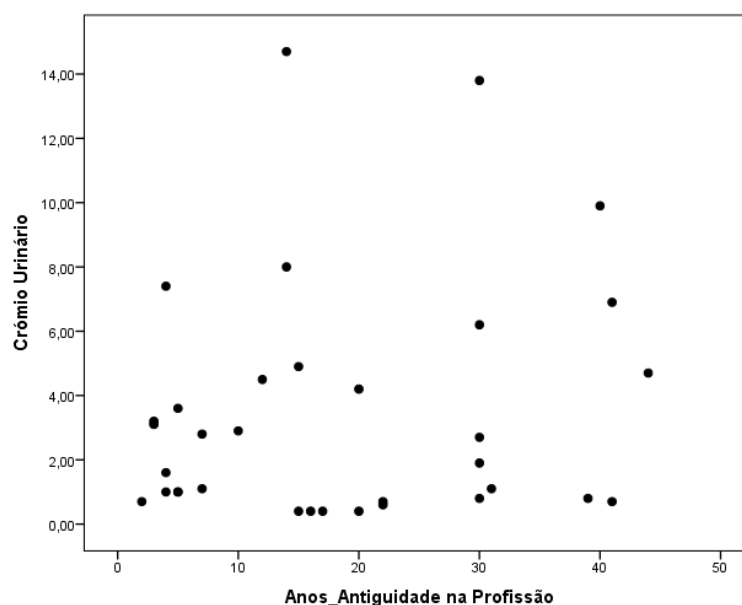


Gráfico 38 – Número de anos na profissão e a eliminação de crómio

O diagrama de dispersão para os anos de antiguidade na profissão e o crómio também não apresenta nenhum padrão que assinala que a partir de um determinado ano o valor do crómio aumenta (*cf.* Gráfico 39).

O mesmo acontece para os anos na empresa e crómio.

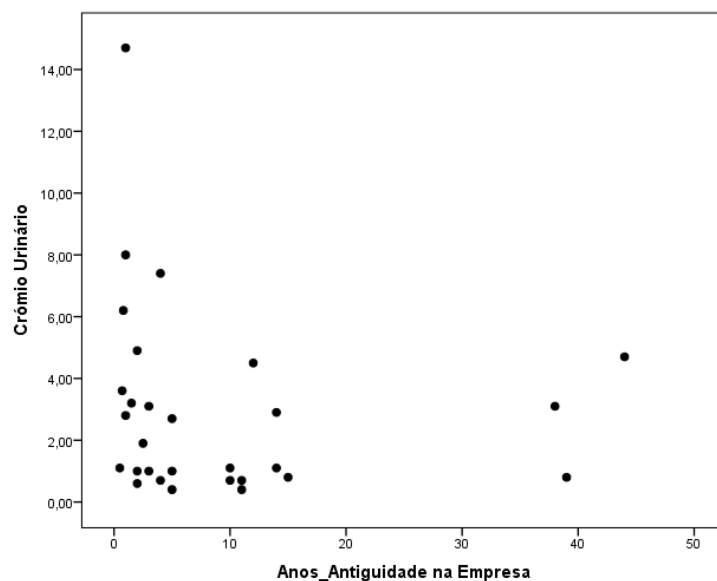


Gráfico 39 – Diagrama de dispersão Indicador Biológico Crómio e Anos de Antiguidade na Empresa

Observa-se no gráfico 39 que quem está há pouco tempo na empresa tem valores mais elevados do indicador biológico Cr, do que quem está há mais tempo ($r=-0,136$).

Por último, verificou-se se havia alguma relação entre o tempo na empresa e na profissão (cf. Gráfico 40).

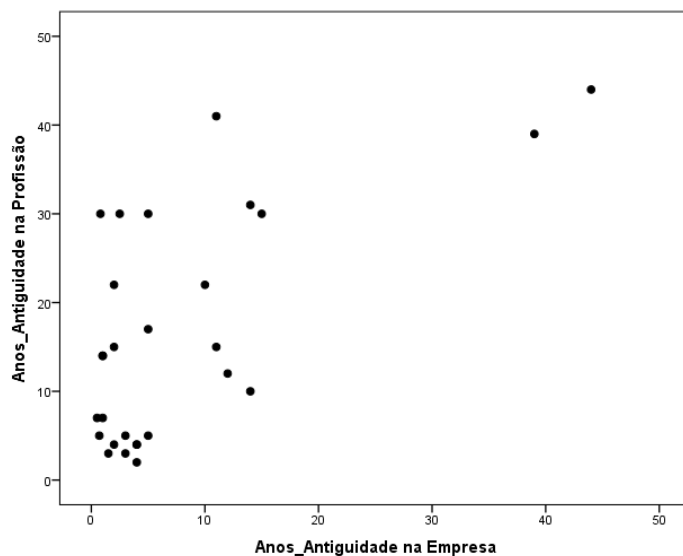


Gráfico 40 – Diagrama de dispersão Anos Antiguidade na Profissão e na Empresa

E pelo diagrama de dispersão não se identifica essa relação, existem apenas dois indivíduos que estão há tanto tempo na profissão como na empresa.

O coeficiente de correlação de *Pearson* foi de 0,644, revelando uma correlação moderada.

Número de anos vs Mn (n=35)

O diagrama de dispersão (cf. Gráfico 41) entre o número de anos na profissão e a eliminação de Mn não apresenta correlação entre as variáveis indo ao encontro dos resultados obtidos pelo coeficiente de correlação ($r_s = -0,29$, valor- $p = 0,873$).

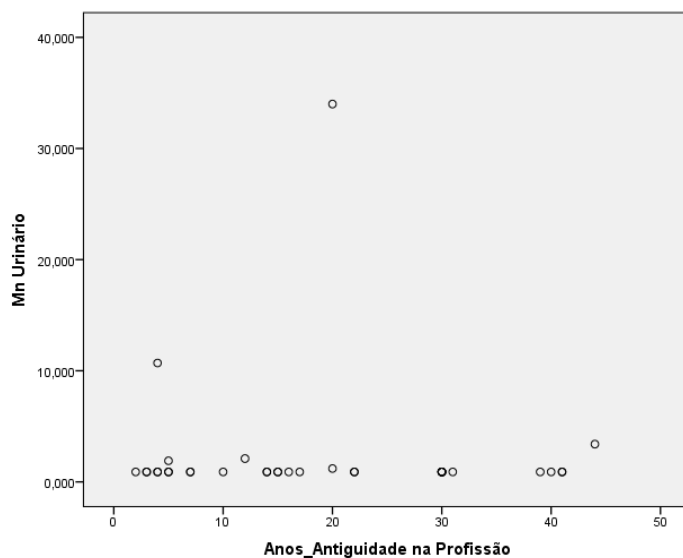


Gráfico 41 – Número de anos na profissão e a eliminação de manganês

Análise comparativa entre os valores médios dos níveis de Crómio e o tipo de soldadura na última semana.

Tipo de soldadura P11 (sim=12; não=27)

A partir do teste de *Mann-Whitney* conclui-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do crómio entre os soldadores que estiveram expostos a P11 e aos não expostos (valor- $p = 0,061$).

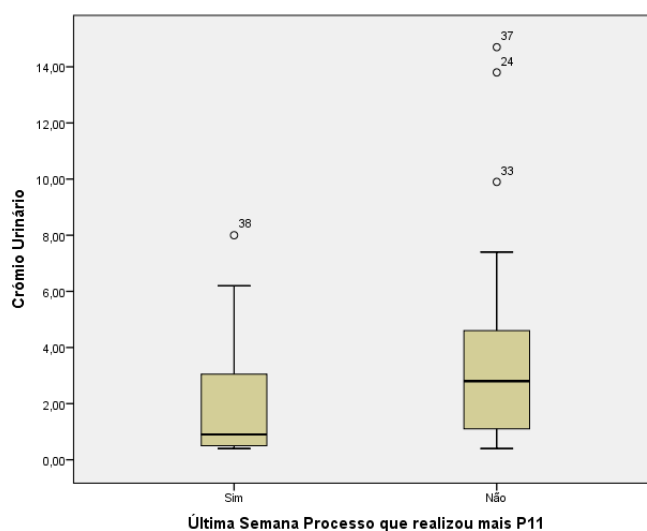


Gráfico 42 – Valores médios dos níveis de Crómio e o processo soldadura P11

Tipo de soldadura P22 (sim=14; não=25)

Usando o teste de *Mann-Whitney* constata-se que existem diferenças significativas entre os valores médios do crómio entre os soldadores que estiveram expostos a P22 e aos não expostos (valor-p=0,001).

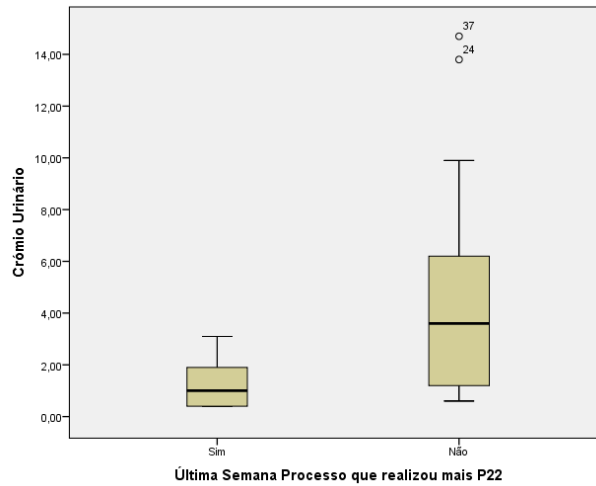


Gráfico 43– Valores médios dos níveis de Crómio e o processo soldadura P22

Tipo de soldadura P91 (sim=19; não=20)

A partir do teste de *Mann-Whitney* atesta-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do crómio entre os soldadores que estiveram expostos a P91 e aos não expostos (valor-p=0,383).

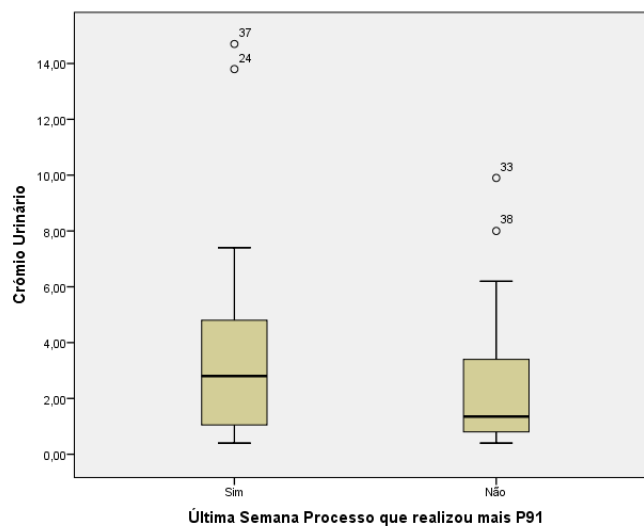


Gráfico 44 – Valores médios dos níveis de Crómio e o processo soldadura P91

Tipo de soldadura Carbono (sim=23; não=16)

Com base no teste de *Mann-Whitney* conclui-se que existem diferenças significativas entre os valores médios do crómio entre os soldadores que estiveram expostos a Carbono e aos não expostos (valor-p=0,012).

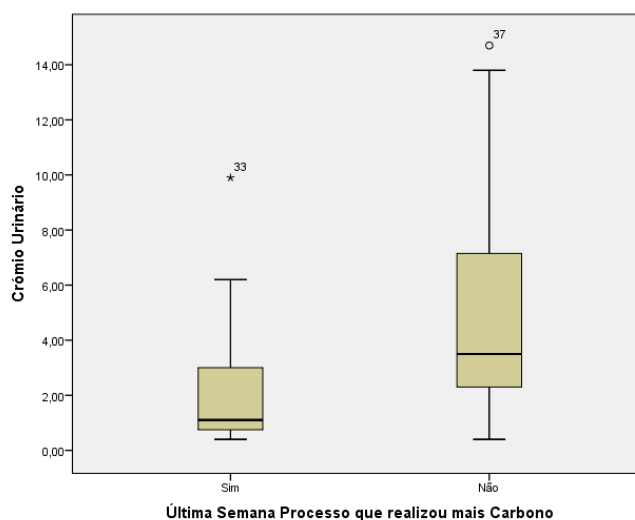


Gráfico 45 – Valores médios dos níveis de Crómio e o processo soldadura Carbono

Análise comparativa entre os valores médios dos níveis de Mn e o tipo de soldadura na última semana.

Tipo de soldadura P11 (sim=12; não=27)

Recorrendo ao teste de *Mann-Whitney* constata-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do Mn entre os soldadores que estiveram expostos a P11 e aos não expostos (valor-p=0,357).

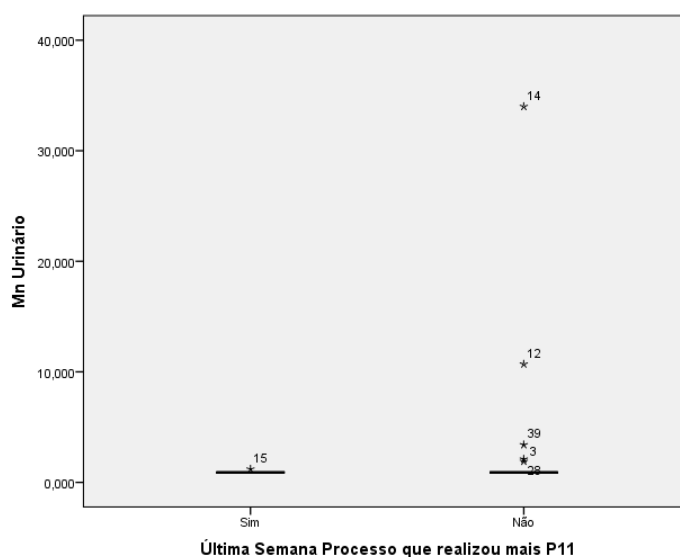


Gráfico 46– Valores médios dos níveis de Manganês e o processo soldadura P11

Tipo de soldadura P22 (sim=14; não=25)

A partir do teste de *Mann-Whitney* conclui-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do Mn entre os soldadores que estiveram expostos a P22 e aos não expostos (valor-p=0,744).

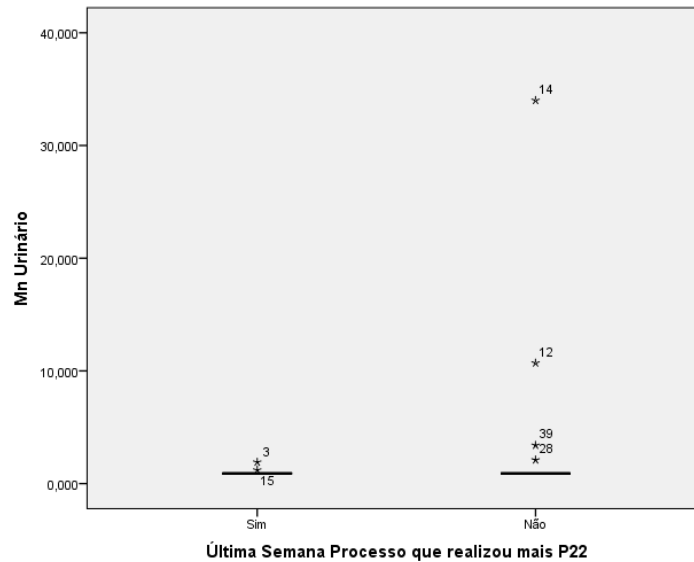


Gráfico 47 – Valores médios dos níveis de Manganês e o processo soldadura P22

Tipo de soldadura P91 (sim=19; não=20)

Usando o teste de *Mann-Whitney* atesta-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do Mn entre os soldadores que estiveram expostos a P91 e aos não expostos (valor-p=0,421).

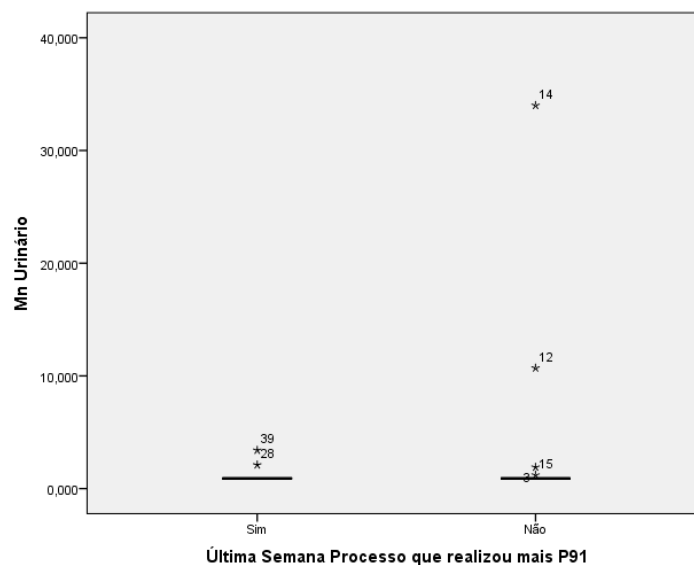


Gráfico 48 – Valores médios dos níveis de Manganês e o processo soldadura P91

Tipo de soldadura Carbono (sim=23; não=16)

Recorrendo ao teste de *Mann-Whitney* conclui-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do Mn entre os soldadores que estiveram expostos ao processo de soldadura de Carbono e aos não expostos (valor-p=0,187).

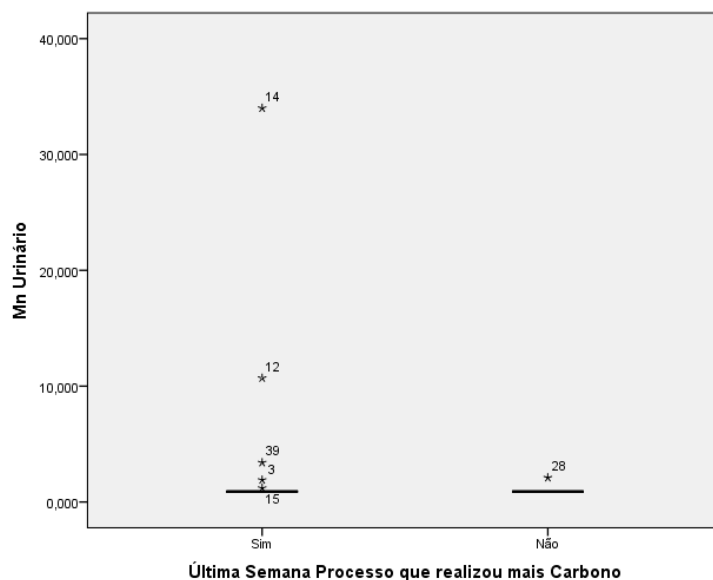


Gráfico 49 – Valores médios dos níveis de Manganês e o processo soldadura Carbono

Relativamente aos Sintomas e Doenças e os valores do indicador biológico Crómio

Quadro 45 – Análise comparativa dos níveis médios de Cr e a presença ou não de queixas nasais

Sinal ou sintoma	Valorp (teste de <i>Mann-Whitney</i>)
Corrimento nasal	0,305
Crise de espirros	0,106
Nariz entupido	0,251
Comichão no nariz	0,933
Crise de falta de ar	Não foi possível realizar o teste

Não existem diferenças significativas entre os níveis médios de Cr entre os soldadores que revelaram ter ou não de queixas nasais descritos no quadro 45.

Relativamente ao Manganês (Mn) não há dados suficientes para realizar testes de hipóteses e análise de componentes principais, porque eram necessários mais dados deste indicador biológico (apenas 7 resultados acima do limite de quantificação).

Utilizando o coeficiente bisserial por pontos analisou-se a correlação entre “tosse o resto do dia” vs crómio ($r=-0,312$) e verificou-se uma correlação fraca entre os indivíduos que responderam que tiveram tosse o resto do dia e o crómio.

E para a “expetoração durante o dia e noite” *versus* o indicador biológico crómio ($r=0,122$), constatou-se que existe uma correlação muito fraca.

Analisou-se separadamente os soldados e o grupo “indiretamente exposto” para verificar se apresentavam algum tipo de relação por grupo com as seguintes variáveis: idade; anos de exposição, ser fumador e processo de soldadura utilizado para o grupo dos soldados. E para o grupo “indiretamente exposto” cruzaram-se os dados com a idade, anos de exposição e os anos na empresa. Desta análise recolheram-se os seguintes dados:

Assim e com o grupo de soldados, para:

- Crómio vs Idade, coeficiente de correlação de *Pearson* = 0,144, valor- $p=0,382$ Não existe correlação;
- Crómio vs Anos de exposição, coeficiente de correlação de *Pearson* = 0,170, valor- $p=0,335$. Não existe correlação;
- Crómio vs Fumador, coeficiente bisserial por pontos = -0,011, valor- $p=0,946$. Não existe correlação;
- Crómio vs Processo de soldadura na última semana, e consoante o processo:
 - Processo P11, coeficiente bisserial por pontos=0,213, valor- $p=0,194$. Não existe correlação;
 - Processo P22, coeficiente bisserial por pontos=0,452, valor- $p=0,004$. Existe correlação moderada;
 - Processo P91, coeficiente bisserial por pontos=-0,196, valor- $p=0,231$. Não existe correlação;
 - Processo Carbono, coeficiente bisserial por pontos=0,404, valor- $p=0,011$. Existe correlação moderada.

Para o grupo de controlo:

- Crómio vs Idade, coeficiente de correlação de *Pearson* = 0,144, valor- $p=0,382$. Não existe correlação;
- Crómio vs Anos de exposição, coeficiente de correlação de *Pearson* = 0,170, valor- $p=0,335$. Não existe correlação;
- Crómio vs Anos na empresa, coeficiente de correlação de *Pearson* = 0,499, valor- $p=0,171$. Existe correlação.

Para analisar a diferença da idade média entre o grupo de controlo e soldadores, aplicou-se o teste de hipóteses não paramétrico de *Mann-Whitney*, uma vez que não se verifica a normalidade das variáveis. Concluiu-se que também não existem diferenças significativas entre a idade média no grupo de controlo e soldadores (valor- $p=0,502$).

Com este estudo pretende-se contribuir para a caracterização da exposição profissional a nanopartículas em processos de soldadura, em contexto real de trabalho na indústria metalomecânica.

7.1 – DA METODOLOGIA

No enquadramento teórico dos principais temas que envolvem a caracterização da exposição profissional a nanopartículas em processos de soldadura, foram apresentados os conceitos e definições sobre partículas inaláveis e respiráveis (matéria particulada); os principais métodos, a constituição dos fumos de soldadura e os efeitos na saúde decorrentes de uma exposição. Também se descreveram os aspetos gerais do ciclo toxicológico e respetivos efeitos na saúde dos agentes químicos crómio e manganês e foi referido um modelo de intervenção no âmbito da Saúde Ambiental e Ocupacional com base numa metodologia de avaliação e gestão do risco, recorrendo a tecnologias de avaliação ambiental e de monitorização biológica.

Utilizou-se uma metodologia integrada de avaliação ambiental qualificada e quantificada, de sintomatologia autorreferenciada pelos trabalhadores e de quantificação de dois metais Cr e Mn como indicadores biológicos de exposição.

O desenho do estudo socorreu-se de vários elementos que concorrem para o estabelecimento de um plano com vista a uma resposta adequada às questões relacionadas com a problemática em estudo.

Na Empresa existiam perto de 130 trabalhadores, dos quais 80 eram soldadores, nem todos com vínculo definitivo à Empresa. De uma listagem inicial de 50 soldadores com contrato, foram selecionados pelo Serviço de Saúde Ocupacional 40 soldadores. Estes trabalhadores responderam ao questionário de autopreenchimento e 39 entregaram a amostra biológica de urina conforme protocolo.

O grupo definido como “indiretamente exposto” foi constituído por 10 trabalhadores da empresa de diferentes setores, integrando uma amostra acidental, dos quais 9 cumpriram o estabelecido no protocolo com o preenchimento do questionário e entrega da amostra biológica de urina.

Considera-se que as amostras dos grupos “diretamente exposto” e “indiretamente exposto” são pequenas, não se podendo generalizar os resultados obtidos, no entanto, o objetivo do trabalho “caracterização da exposição profissional a nanopartículas em processos de soldadura” numa Empresa foi alcançado, com confirmação da validade das metodologias utilizadas.

Os indivíduos do grupo “indiretamente exposto”, que à partida foram considerados como “grupo de controle”, tal como confirmaram os indicadores biológicos de exposição, também estavam expostos aos fumos de soldadura. Alguns dos trabalhadores trabalhavam numa sala contígua à nave (eram chefias dos soldadores) e deslocavam-se várias vezes aos postos de soldadura, estando assim igualmente expostos, o que vai de acordo com o referenciado no estudo de Khadem *et al.*⁴⁴.

Neste estudo, foram usados quatro instrumentos de recolha de dados e os resultados concordantes reforçaram a validade dos mesmos, permitindo inferir a inter substituição e complementaridade dos métodos.

Uma metodologia qualitativa (*Control Banding Nanotool*) tem sempre uma componente subjetiva, no entanto, os resultados obtidos no estudo foram considerados relevantes e coerentes com outros métodos e trabalhos semelhantes²³⁵.

As técnicas utilizadas permitiram a quantificação das nanopartículas presentes no ar ambiente, bem como a sua caracterização com a identificação de aglomerados.

Os resultados deste estudo a nível da monitorização ambiental são representativos e importantes para guiar na seleção de técnicas de mitigação de exposição, assim como, para a empresa tomar medidas de prevenção adequadas.

O inquérito por questionário que foi aplicado ao grupo “diretamente exposto” e “indiretamente exposto”, revelou uma boa participação dos trabalhadores, com resultados relevantes sobre a sintomatologia. Este foi adaptado de outros instrumentos validados, centrando-se na componente respiratória, por isso, optou-se por apresentar uma questão sobre “outros sintomas” de forma a incluir alguns efeitos descritos na literatura como referentes à exposição ao manganês.

A metodologia de recolha dos indicadores biológicos seguiu o protocolo do INSA e as amostras relativas ao último dia da semana de trabalho (final de turno), demonstraram resultados representativos.

Os resultados obtidos pela conjugação das várias metodologias apresentaram uma validade relevante para o local de trabalho, para uma intervenção preventiva a adotar no futuro, e confirmam que a exposição profissional dos soldadores a nanopartículas de metais pesados (Cr e Mn) é uma realidade objetiva que tem impacto na saúde dos trabalhadores.

7.2 – DOS RESULTADOS

7.2.1 – Qualitativos

O trabalho de campo iniciou-se com a observação direta dos locais e situações de trabalho, onde se verificou que as atividades eram executadas de acordo com a tarefa, em consonância com as normas da empresa (*cf.* Apêndice 7), e que vai de encontro ao descrito pelo IEET²³⁷.

Este modelo de descrição do trabalho, precedido da avaliação do risco, permitiu identificar pelo paralelismo entre tarefa e atividade, os disfuncionamentos da organização e prever ou antecipar os riscos para a saúde e segurança dos trabalhadores e, também, riscos para o sistema e situações de risco latentes e outros acidentes que possam ocorrer²³⁸.

Já o processo de avaliação de risco utilizado no presente trabalho incluiu várias fases, compreendendo a identificação de perigos, a avaliação de exposição e a caracterização de risco.

A ferramenta de avaliação de risco foi o *Control Banding Nanotool (CB Nanotool)*, este instrumento faz parte de uma abordagem abrangente de avaliação de riscos ocupacionais, onde se pretende que se estabeleça um nível adequado de controlo de risco e que este seja reavaliado de acordo com o desenvolvimento do conhecimento científico e técnico dos produtos e processos envolvidos.

Ao *CB Nanotool* associa as bandas de risco e a exposição, tendo os mesmos intervalos de pontuação em quatro níveis de risco e, consequentemente, bandas de controle ligadas aos níveis de risco²³⁹. Com os riscos químicos a combinação de fatores de exposição e de risco relacionados com as substâncias químicas, permitiu uma avaliação qualitativa dos riscos para a saúde e segurança dos soldadores em cada operação.

Os resultados do presente estudo mostraram que os valores das monitorizações ambientais e a aplicação da ferramenta de avaliação de riscos qualitativa - *CB Nanotool* foram consistentes, originando níveis de risco (3 e 4). Será necessário recorrer a medidas de confinamento e a consulta de especialistas, dado os valores elevados da severidade do risco e da probabilidade de ocorrência.

A composição química do material de base a ser soldado (aproximadamente 5% da produção dos fumos de soldadura e os restantes 95% são provenientes do material de adição), resulta no nível de risco mais alto e, assim, determina as medidas de proteção a serem consideradas, tal como observado no estudo de Albuquerque *et al.*²¹³. De fato, a principal diferença entre os processos é a constituição dos elétrodos e a presença dos metais em diferentes percentagens consoante os projetos em curso.

Através desta metodologia com base qualitativa verifica-se que é necessário aplicar abordagens de controle nos processos de soldadura. O que vai de encontro a outros estudos e aos resultados da aplicação do *CB Nanotool*, que ao serem comparados com as avaliações de especialistas na área, como os higienistas ocupacionais, mostram uma boa concordância nos resultados observados^{240,241}.

A aplicação de uma metodologia de avaliação de risco mais abrangente para a proteção da saúde dos trabalhadores, exige uma troca ativa de informações e *feedback* entre os profissionais de segurança e saúde no trabalho, saúde ocupacional, investigadores, engenheiros de produção e fabricantes, empregadores, trabalhadores e o público em geral. Quanto mais incerto o perigo, maiores devem ser as precauções ao manusear esses materiais no local de trabalho, incluindo o uso de controles de engenharia e equipamentos de proteção individual.

Também a *World Health Organization*⁸¹, numa recente publicação de linhas orientadoras para proteção da saúde dos trabalhadores relativamente a potenciais riscos na produção de nanomateriais e consequente libertação de nanopartículas, sugere o uso do *Control Banding* para selecionar as melhores medidas de controle da exposição no local de trabalho.

Este método de avaliação de risco qualitativo demonstrou sensibilidade, porque foram identificadas situações a necessitar de melhoria das condições de trabalho.

7.2.2 –Quantitativos

Em relação às características pelas quais se deve guiar o estudo das nanopartículas em processos de soldadura inclui: *i*) a concentração de partículas (por número) variando de 10^4 a 10^7 partículas por cm^3 com tamanho geométrico ou mediano entre os 10-420 nm a serem determinadas nas proximidades das operações de soldadura; *ii*) o padrão de distribuição de tamanho; *iii*) a área de superfície das partículas por volume pulmonar expresso em micrómetros quadrados por centímetro cúbico e a dose por área de pulmão expresso em micrómetros quadrados por metro quadrado, visto que, corresponde à área total depositada

por área de pulmão de 80 m²; e iv) a recolha das nanopartículas em grelhas de cobre, para posterior análise morfológica, dimensional e química em laboratório com o equipamento apropriado.

NSAM

A via mais comum de exposição a partículas suspensas no ar em contexto real de trabalho é a inalação e a deposição de nanopartículas no trato respiratório é determinada pelo diâmetro da partícula (dependente do tamanho).

Neste estudo selecionaram-se os postos de trabalho representativos das diferentes atividades e dos processos de soldadura em curso. Os dados recolhidos tiveram em conta algumas variáveis operacionais, tais como: a intensidade da corrente; material de adição; os gases de proteção utilizados, de acordo com os protocolos internacionais e outros estudos.

Foram também medidos os parâmetros ambientais conhecidos por influenciarem a deposição das nanopartículas e a sua estrutura, nomeadamente, a temperatura, a humidade, a velocidade do ar e o dióxido de carbono, tal como referenciado no estudo de Sajedufar *et al.*¹⁴⁴. Todos estes dados encontravam-se de acordo com os valores de referência.

Com base nestes pressupostos o processo de amostragem e de medição foi realizado na zona de respiração dos soldadores e os equipamentos colocados em locais de referência estimados como os locais mais adequados, o que é corroborado por outros autores Micka *et al.*²⁴². As amostras foram recolhidas em diferentes pontos, de acordo com os processos de trabalho, e foi feita a estimativa de níveis de concentração de fundo (linha de base).

Neste trabalho utilizou-se a mesma metodologia já seguida em estudos anteriores¹¹⁰, que envolveram outros trabalhos experimentais com a utilização de vários equipamentos^{217,243}, nomeadamente, estudos sobre ar ambiente exterior e interior e ensaios em postos experimentais de soldadura.

Tanto nas medições relativas ao ano de 2016 como de 2017, a linha de base (zero) foi sempre efetuada como elemento comparativo dos restantes valores. Esta linha de base apresenta valores entre 135 e os 214 µm²/cm³, o que vai de encontro a outros estudos realizados em ambientes semelhantes, nomeadamente: Zhang *et al.*²⁴⁴ com 106,78±19,63 µm²/cm³; Gomes *et al.*²¹⁹ com 135 µm²/cm³ relativo ao processo TIG e o valor de 108 µm²/cm³ referente à soldadura MAG (dados iniciais). O estudo de Micka *et al.*²⁴² apresenta o valor de 55,36 µm²/cm³, este dado é claramente mais baixo do que os referenciados anteriormente, no

entanto, esta medição foi realizada no exterior do local onde se procedeu à avaliação e não no mesmo espaço onde as atividades decorriam.

A área superficial de partículas por volume pulmonar (LDSA) é considerada a dose métrica biologicamente mais relevante para exposição a nanopartículas. Tendo sido confirmado por inúmeros estudos de toxicidade *in vitro* e *in vivo* ^{28,245–247}.

Oberdörster²⁴⁸ mostrou que a área da superfície tem um papel importante na toxicidade das nanopartículas, reconhecendo esta medida métrica como a que melhor se correlaciona com as partículas e por sua vez com os efeitos na saúde. Também Driscoll²³⁵ e Oberdörster²⁴⁸, referiram nos seus estudos, que o potencial para efeitos adversos na saúde é diretamente proporcional à superfície de partículas.

Para obtenção do LDSA é necessária a medição da distribuição do tamanho das partículas, seguida por uma soma da superfície das partículas em cada tamanho, ponderado pela sua probabilidade de deposição pulmonar, no entanto, o LDSA pode ser medido diretamente pelo carregamento de difusão. Os equipamentos com carregadores de difusão transmitem uma carga dependente do tamanho das partículas.

Os valores de LDSA (*cf.* Quadros 14, 21 e 24), nesta atividade específica e dependendo do processo de soldadura, são valores muito elevados face aquilo que é encontrado no ambiente exterior, tal como no estudo de Ntziachristos *et al.*²⁴⁹ em *Los Angeles* – 38 a 71 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, Kuhlbusch *et al.*²⁵⁰ em *Ruhr-Alemanha* – 30 a 45 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, Sabbagh-Kupelwieser²⁵¹ – 30 a 70 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ e Albuquerque *et al.*²²⁰ em *Lisboa*, 35 a 89 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Num estudo de Geiss, Bianchi e Barrero-Moreno²⁵² são apresentados vários contextos ocupacionais em que o LDSA foi medido, no que concerne aos processos de soldadura os valores são mais baixos do que os encontrados no presente estudo (média de 137 a 160 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, de acordo com equipamento utilizado). Também o estudo de Gomes *et al.*²¹⁹ que comparou dois processos de soldadura distintos o MAG e o TIG, obteve valores para o MAG entre 24,3 e 1070 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, quanto ao processo TIG os valores variaram entre 175 e 6240 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, ocorrendo este último valor de LDSA na máscara do operador.

Relativamente ao primeiro ano de monitorizações encontraram-se valores médios entre os 749 e os 1294 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, com valores acima de 75,3 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ e um máximo de 8050 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ de área de superfície por volume pulmonar.

Já em relação ao segundo ano e face à nova disposição dos postos de trabalho da nave industrial, os valores de LDSA encontrados variaram entre os 667 e os 1870 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, com mínimo e máximo de 384 e 15700 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Estes valores médios vão de encontro dos valores

encontrados nos estudos referenciados anteriormente. Já o estudo de Zhang *et al.*²⁴⁴, apresentava valores de $440,04 \pm 58,61 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, um pouco abaixo dos mencionados neste trabalho.

A natureza das nanopartículas, os processos de soldadura utilizados (materiais e consumíveis), as peças a soldar, a duração da soldadura, a frequência das tarefas, a capacidade de as partículas permanecerem no ar ou nas superfícies de trabalho, constituem os principais parâmetros que influenciam o grau de exposição.

Nesse sentido, e porque cada método é diferente face aos diferentes materiais que constituem a peça a soldar, o material de adição, o gás utilizado e as varetas (material de adição), analisaram-se os valores de LDSA relativamente a cada processo de soldadura (*cf.* Quadro 24 e Apêndice 12).

Em termos de resultados e com base nas monitorizações realizadas, verificou-se que o processo de soldadura que produz nanopartículas com uma maior área de superfície por volume pulmonar é o processo designado como Carbono (liga de ferro e carbono com uma percentagem de 0,008 a 2,11% de carbono), onde só os elétrodos é que dispõem na sua constituição de crómio, seguido de muito perto pelo P11 que corresponde a uma soldadura MAG (soldadura por arco contínuo com proteção de gás, e cuja liga na sua composição tem crómio). Num estudo desenvolvido por Gomes e Miranda²⁵⁰ o valor máximo para o aço carbono foi de $42896 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, ao passo que para o aço inox austenítico foi de $94136 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Este facto poderá estar relacionado com a composição química do material ou poderá, também, estar relacionado com o efeito do arco elétrico, pois constata-se que para este tipo de soldadura se atinge uma maior intensidade²⁵³.

O processo com o valor mais baixo de LDSA é o P91, mas que na sua composição é o que tem uma maior percentagem em peso dos metais crómio e molibdénio. No estudo de Gomes *et al.*²¹⁹, e da análise do processo TIG (o que corresponde ao P91, P92 e P22), reconhecido na indústria como um processo “limpo”, este revelou a existência de valores consideráveis de emissão de nanopartículas, nomeadamente a nível da máscara do soldador, sendo que os restantes valores de LDSA são mais baixos do que o valor médio do presente estudo $667,8 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Estes ensaios permitiram concluir que, sendo os processos de soldadura por fusão os mais utilizados na indústria metalomecânica, estes estão estreitamente ligados à emissão de nanopartículas, existindo uma associação entre as emissões de nanopartículas durante os diferentes processos e os respetivos parâmetros operacionais^{48,60,89,114}. Estes estudos também

consignaram a existência de grandes concentrações de nanopartículas, com capacidade de deposição alveolar, que são libertadas nos processos de soldadura, o que vai de encontro aos valores encontrados, no presente estudo.

SMPS

De acordo, com a Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP), as partículas com diâmetro menor que 100 nm depositam-se por difusão nos compartimentos do sistema respiratório dos trabalhadores sob atividades ocupacionais normais (fluxo = 1,2 m³/h) e intensas (fluxo = 1,7 m³/h) e, tendo em conta a respiração nasal e oral, as partículas mais pequenas (5 nm) depositam-se em grande quantidade (cerca de 92%) em todo trato respiratório, 34% na região extratorácica e 27% no intersticial aéreo²⁵⁴.

Em essência, a componente alveolar torna-se cada vez mais significativa à medida que o tamanho da partícula diminui. As partículas de 1 a 10 nm de diâmetro apresentam uma possibilidade superior a 80% de se depositarem nos pulmões, de 11 a 40 nm (50%) e de 41 a 100 nm cerca de 20%. Neste pressuposto, a interação entre os NOAA e as vias aéreas inferiores é talvez a mais relevante do ponto de vista toxicológico. E devido à natureza dependente do tamanho dos modelos de deposição, que se assume que os NOAA estruturados e as partículas ultrafinas não estruturadas têm taxas de deposição comparáveis. Por outro lado, a interação entre as nanopartículas e os sistemas biológicos pode variar de acordo com as propriedades químicas e físicas específicas dos NOAA²⁵⁴.

Por isso optou-se, aquando das medições realizadas pelo equipamento SMPS (concentração de partículas – número de partículas por cm³, com tamanhos que variam entre os 10 e os 420 nm), por subdividir o tamanho das partículas de 10-100 nm (escala nano) e maiores que 101 nm, tal como no referenciado no estudo de Santos e Vieira²⁵⁵.

Verificou-se que o processo de soldadura que liberta mais nanopartículas é o P11 (26,6*10⁴ partículas por cm³) o que corresponde a um total de 92,6% das partículas, no intervalo de 10-100 nm, assim, tal como no estudo de Sajedifar *et al.*¹⁴⁴, confirma-se que o número total de partículas por centímetro cúbico diminui com o aumento do tamanho das mesmas.

Segue-se o processo do aço carbono cujas partículas correspondem a uma maior área de superfície por volume pulmonar (1294,4 μm²/cm³ para 18,4*10⁴ partículas por cm³ o que corresponde a um total de 86,8% das partículas de 10-100 nm). Salienta-se também que a média geométrica das partículas é muito semelhante em todos os processos (32,5 nm para o Carbono, 33,2 nm para o P11 e 31,6 nm para o P22), mas sendo o dobro no processo P91 (62,7 nm) o que vai de encontro aos valores observados em termos de distribuição das partículas,

pois este é o processo que apresenta uma maior percentagem de partículas no intervalo dos 101-420 nm. A maior percentagem de eficiência da deposição alveolar pode ser encontrada no intervalo entre os 10 e 100 nm (*cf.* Figura 11), intervalo onde encontramos a maior percentagem das partículas provenientes dos fumos de soldadura nesta Empresa.

No estudo de Geiss, Bianchi e Barrero-Moreno²⁵², em ambiente de soldadura, as partículas encontradas permaneciam todas no intervalo dos 20 a 300 nm. No estudo de Lavrador¹¹⁴, com o processo de soldadura por fricção linear as nanopartículas emitidas, situavam-se no intervalo entre os 40-70 nm, o que vai de encontro aos valores do presente estudo. Já no trabalho de Guerreiro⁴⁸, onde foram preconizados quatro ensaios com o processo de soldadura MAG, a média geométrica das partículas encontradas foi muito superior às do presente estudo, 144,5 nm; 180,3 nm; 229,1 nm e 192,1 nm (para uma concentração de partículas por cm³ no ar de $3,06 \cdot 10^4$ partículas por cm³).

Já o estudo de Zhang *et al.*²⁴⁴ apresenta valores mais altos em termos de média de tamanho de partículas (154,87 nm), no entanto, e com rigor, este valor já não pertence por definição à nanoescala (<100 nm), contudo, cerca de 60,7% das partículas eram nanopartículas e com $26,8 \cdot 10^4$ partículas por cm³, valores que vão de encontro ao valor mais alto do presente estudo, no processo P11.

Embora a metodologia descrita anteriormente seja bastante precisa e o seu uso tenha sido validado, a presença definitiva de nanopartículas em fumos de soldadura deve ser complementada por técnicas de microscopia tais como o *Transmission Electron Microscope* (TEM), que se mostraram muito úteis para estabelecer o tamanho e a forma dos aerossóis amostrados, bem como, a utilização da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), para a análise química das nanopartículas recolhidas, onde se confirma a presença dos materiais envolvidos nos diferentes processos de soldadura.

TEM

Neste estudo, realizado em contexto real de trabalho na indústria metalomecânica, com base nos processos de soldadura (fusão) utilizados, e sendo reconhecido pela comunidade científica que estes estão na génese de emissão de nanopartículas de metais, face à existência de uma correlação entre as emissões de nanopartículas e os respetivos parâmetros operacionais, optou-se por confirmar a presença destes metais por TEM, depois das nanopartículas serem recolhidas em grelhas metálicas com o equipamento *Nanometer Aerosol Sampler* (NAS).

O TEM é a única opção para análise da estrutura e morfologia das partículas à escala nano²⁵⁶, sendo uma ferramenta de caracterização vital para a obtenção direta de imagens com o intuito de obter medidas quantitativas das partículas, distribuição de tamanho e morfologia²⁵⁷. Utilizou-se, acoplado ao TEM, o sistema *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS), para uma microanálise eletrónica na medida em que os raios X característicos são emitidos por uma região microscópica da amostra quando esta é bombardeada por um feixe de eletrões.

Conforme esperado observaram-se vários aglomerados de nanopartículas semelhantes a cadeias, predominantemente esféricas com os limites bem definidos, o que vai de encontro a outros estudos^{110,258}. Não foi encontrada nenhuma partícula primária individual à nanoescala. No processo P92 (TIG), encontraram-se alguns agregados e aglomerados de partículas.

A maioria das partículas recolhidas através do NAS, estavam na faixa de tamanho de 50 a 1000 nm, com um diâmetro em torno de 200 nm, o que está de acordo com os tamanhos de aglomerados.

De acordo com a DFG²⁵⁹, para a caracterização do perigo potencial associado às partículas ultrafinas primárias e seus agregados e aglomerados, os seguintes aspetos são significativos: as partículas são formadas principalmente em processos de combustão e reações na fase gasosa; os mecanismos de deposição no trato respiratório envolvem o movimento *browniano* (movimento aleatório das partículas suspensas); os efeitos das partículas no trato respiratório aumentam, não tanto em conformidade com peso, mas em proporção à área da superfície, ao número de partículas por volume de ar e à probabilidade de formação de agregados ou aglomerados que depende também da concentração das partículas primárias no ar no local de trabalho. Quando os agregados ou aglomerados de partículas ultrafinas são depositados, os seus efeitos também vão depender de estes se desagregarem ou não nos fluidos do pulmão.

A análise química determinada por EDS mostrou que as nanopartículas emitidas são principalmente resultantes dos materiais de base e também dos elétrodos e das varetas utilizadas, tendo na sua constituição uma grande percentagem de ferro, crómio e manganês para além do cobre constituinte da grelha onde as nanopartículas se depositam.

A fim de reduzir as emissões de nanopartículas provenientes dos fumos de soldadura, os profissionais da área devem ter uma especial atenção com a composição química do revestimento dos elétrodos, dado que, já se iniciaram estudos com base na alteração do revestimento de elétrodos de nano-alumina e nano-titânio, evidenciando uma redução dos níveis de fumos de soldadura²⁶⁰.

Os autores Sivapirakasam, Mohan, Santhosh Kumar, Thomas e Ashley²⁶⁰ referenciam nos seus resultados a hipótese de que o mesmo tipo de processo de soldadura produza diferentes classes de partículas, dependendo da vida útil do processo de soldadura, o que é muito variável consoante a peça a soldar.

Pode afirmar-se que os resultados obtidos a partir da medição de amostras de ar foram consistentes com os resultados da avaliação de risco profissional, o que vai de encontro aos estudos desenvolvidos por Zeverdegani *et al.*²⁴⁰ e Albuquerque *et al.*²¹³.

Em ambientes onde decorrem processos de soldadura é essencial uma monitorização ambiental periódica, uma avaliação de risco realizada regularmente, bem como, uma vigilância de saúde dos trabalhadores (eventuais efeitos na saúde), com vista a uma intervenção técnica preventiva nos locais de trabalho.

7.2.3 – Questionário

A primeira parte foi construída com o objetivo de caracterizar a atividade profissional (anos de trabalho na empresa e na profissão), o ambiente de trabalho, os fatores de risco presentes no local de trabalho incluindo a exposição a nanopartículas.

Foram recebidos 49 questionários. Dos respondentes todos os elementos são do sexo masculino e com idades compreendidas entre os 20 e os 65 anos, no grupo “diretamente exposto” a idade média dos soldadores é de 41 anos, e no grupo “indiretamente exposto” apresenta uma maior amplitude (39 e 55 anos), o que vai de encontro a outros estudos com grupos profissionais semelhantes^{261–263}. No estudo de Khadem *et al.*⁴⁴ a média de idades era mais baixa ($28 \pm 5,14$ anos), com uma amostra de pequena dimensão.

Relativamente à antiguidade da empresa a média é de 9 anos, e em termos de tempo de atividade como soldadores é 5 anos.

Quinze dos trabalhadores são fumadores, dos quais 93% são do grupo “diretamente exposto”. No entanto, apenas 35% dos soldadores são fumadores (n=14), valor percentual mais baixo do que referenciado em outros estudos desenvolvidos com o mesmo grupo profissional, mas ainda acima dos valores encontrados por Lee *et al.*²⁶³ com 15,2% dos soldadores (n=48). Nos estudos de Khadem *et al.*⁴⁴, 77,7% (n=9) dos soldadores são fumadores, no de Personns *et al.*²⁶¹ 50% dos soldadores (n=137) e no de Chuang *et al.*²⁶², com uma percentagem ainda mais alta de 66% (n=96) de fumadores.

Relativamente aos “processos de soldadura mais utilizados na última semana” verifica-se que foi o Carbono, seguido do P91. No que concerne ao último mês as percentagens são muito semelhantes sendo superior para o Carbono, seguido do P91 e com algumas referências ao P92.

Em relação ao “Ambiente de Trabalho/Informação e Formação Relativa à Atividade”, e em termos de ambiente geral da nave onde são executados os processos, as maiores queixas são provenientes das variações de temperatura, por ser uma nave de grandes dimensões com a possibilidade de correntes de ar, e a outra relativa ao ruído embora o uso de protetores auriculares seja obrigatório nesta zona, o que vai de encontro ao estudo de Santos e Almeida¹¹⁶. Todos os soldadores têm à sua disposição os equipamentos de proteção individual aconselhados para esta atividade, o único equipamento que pode ser diferente entre trabalhadores é a utilização/disponibilidade da máscara de soldador com respirador de pressão positiva.

Na segunda parte do questionário pretendeu-se identificar e caracterizar os sintomas respiratórios dos trabalhadores que mais se relacionam com os efeitos retratados para uma exposição a crómio e a manganês.

À questão “costuma ter tosse” apenas 16 trabalhadores (15 “diretamente exposto” e 1 “indiretamente exposto”) o referiram, mas quando questionados sobre a classificação da tosse, 18 trabalhadores referem ter tosse o “resto do dia”, sendo a sua categorização maioritariamente (66%) como “ligeira, mas sem ser desconfortável”. No estudo de Pinto²³³ apenas 7 dos 20 trabalhadores referenciaram ter tosse, com respetiva classificação “tosse, mas com dúvidas quanto ao desconforto”.

No item sobre a expetoração 26 trabalhadores (22 “diretamente exposto” e 4 “indiretamente exposto”) referem que têm durante o dia e noite e 12 soldadores referem a expetoração “vinda do peito”, o que também se verificou no estudo de Rahmani *et al*⁶.

Em relação à dispneia apenas 5 trabalhadores referenciaram ter crises de falta de ar, dos quais 60% são do grupo “diretamente exposto”, percentagem diferente do obtido no estudo de Pinto²³³, em que 35% dos inquiridos referenciou a existência de episódios de dispneia.

Quando solicitados para classificar a falta de ar, foi referenciado “... sem ser desconfortável”, “moderada e desconfortável” e “intensa”, o que vai de encontro ao mencionado no estudo de Pinto²³³.

A pieira revelou-se nas queixas de 8 trabalhadores, maioritariamente (87,5%) no grupo “diretamente exposto” – soldadores.

Relativamente às doenças respiratórias apenas 4 soldadores mencionaram que nos últimos 3 anos tiveram episódios de doenças respiratórias que desencadearam baixa de uma semana.

Os trabalhadores também reportaram em maior percentagem (33%) ter frequentemente o nariz entupido (queixas nasais), relativamente a outro tipo de item, o que vai de encontro ao estudo de Dierschke *et al.*²⁶⁴, com 56% dos indivíduos envolvidos.

A exposição ocupacional a fumos de soldadura tem sido associada a um aumento na ocorrência de sintomas das vias aéreas, uma diminuição na função pulmonar, bronquite crônica e irritação das vias aéreas e infeção^{75,265}, sendo que, no presente estudo, esta relação não é suficientemente identificada pelos trabalhadores, eventualmente porque alguns dos trabalhadores faziam parte do quadro de pessoal à pouco tempo e poderiam não ter acesso direto ao Serviço de Saúde Ocupacional que suportasse a identificação desses sintomas ou doenças.

Nesta amostra em estudo não foi identificada a doença mais comum de exposição profissional dos soldadores, a febre dos fumos de soldadura. Esta é reconhecida em inúmeros estudos, como uma condição não específica e semelhante à gripe, devido à exposição a óxidos metálicos por inalação⁷⁵.

No que concerne às doenças mais relacionadas com a exposição ao Mn, apenas 2 soldadores referiram ter perda de memória. Recentemente, vários estudos sugeriram que a exposição a fumos de soldadura pode influenciar o sistema nervoso central devido aos metais utilizados tais como, manganês, chumbo e alumínio, sendo um fator de risco para *Parkinsonismo*²⁶⁶.

Para além dessas duas respostas, não houve referências no item “outros sintomas”, por eventualmente ser uma questão aberta descritiva. Havia também um número limitado de questões, sem perguntas mais específicas sobre a exposição aos óxidos de metais (Cr e Mn).

Recentemente, outros estudos demonstram alguma preocupação com os efeitos adversos para a saúde relativos à exposição aos fumos de soldadura, nomeadamente a nível das doenças cardiovasculares, uma vez que partículas finas e ultrafinas são consideradas perigosas para o sistema cardiovascular^{107,116}, o que não se confirmou no presente estudo.

Também Li *et al.*²⁶⁷, constatou que os soldadores têm maior probabilidade de ter a pressão arterial mais alta, pois apresentam alterações na função anatómica cardíaca, com risco aumentado de arritmias e doença cardíaca isquémica²⁶⁸, incluindo enfarte agudo do miocárdio^{75,269}.

A associação entre exposição aos fumos de soldadura e o cancro de pulmão é a menos clara, no entanto, vários estudos epidemiológicos têm vindo a ser desenvolvidos e alguns demonstraram que os soldadores apresentam um maior risco de desenvolver cancro de pulmão^{7-9,75,84,187,270,271}. Rushton *et al.*²⁷² estimou que 175 soldadores do Reino Unido morrem com cancro do pulmão devido à exposição a fumos de soldadura.

O estudo de MacLeod *et al.*⁷ encontrou evidências para apoiar a hipótese emergente de que o risco de cancro do pulmão observado entre soldadores não pode ser atribuído exclusiva ou diretamente à exposição a fumos de soldadura, mas pode ser imputado em grande parte a fatores específicos, tais como, co-exposições ocupacionais, incluindo amianto ou tabagismo, o que também é corroborado no estudo de Santos e Almeida¹¹⁶.

Segundo MacLeod *et al.*⁷ o cancro da bexiga e o cancro do rim, no caso da exposição a fumos de soldadura, carecem de uma investigação mais profunda.

No entanto, há uma preocupação crescente, dado que a IARC⁵ classificou os fumos de soldadura como agentes cancerígenos do Grupo 1, designação para agentes que apresentam evidências suficientes de serem carcinogénicos para o ser humano.

7.2.4 – Indicadores Biológicos

A monitorização biológica tem em consideração: *i)* a exposição total ao agente químico, qualquer que seja a via de entrada no organismo e o período de exposição; *ii)* o esforço despendido no trabalho, que condiciona a absorção; e *iii)* a sensibilidade individual ao agente químico em causa¹³³.

Os biomarcadores também designados como indicadores ou índices biológicos de efeito, devem ser pouco invasivos e solicitados de acordo com o órgão alvo, tendo em consideração a sua sensibilidade, especificidade e disponibilidade¹³³.

Optou-se por isso pela colheita de amostras de urina, que foram realizadas ao fim do turno e no final de uma semana de trabalho (após 5 dias consecutivos de trabalho com exposição) de acordo com o preconizado em vários estudos^{152,155,162,173,273}.

Das 48 amostras remetidas ao Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge, e relativamente ao indicador biológico – Crómio Urinário, 6 valores encontram-se abaixo do limite de quantificação de acordo com o indicado na OGC002²⁷¹.

Das restantes amostras (n=42) verificou-se que os valores encontrados são muito variáveis e dispersos, encontrou-se um valor médio de 3,35 µg/L na amostra (sendo 3,65 µg/L referente

ao grupo de soldadores e 1,92 µg/L ao grupo “indiretamente exposto”) o que corresponde a um valor mínimo e máximo de 0,6-14,7 µg/L e 0,9-2,5 µg/L, respetivamente. Os níveis médios de crómio na urina para a população em geral são de 0,4 µg/L, encontrando-se 87,5% dos resultados do presente estudo acima do valor recomendado pela ATSDR².

Num estudo de Kalliomäki *et al.*²⁷⁴, para sete soldadores no processo TIG, encontrou-se o valor médio de 4,3 µg/L para os fumadores e 4,8 µg/L para os não fumadores, no que concerne ao processo de soldadura manual os valores encontrados foram 24 µg/L e 13 µg/L, respetivamente para os fumadores e não fumadores, valores acima dos encontrados no presente estudo.

De acordo com a ACGIH¹⁴³, o índice biológico de exposição (BEI) para Cr (VI) numa amostra pós turno em final de semana de exposição é 25 µg/L urina, isto é aproximadamente 65 µmol/mol creatinina. De salientar que este valor apenas é baseado numa relação entre exposição por inalação e Cr urinário para soldadores e é aplicável somente para o processo de soldadura manual com aço inoxidável (MMA), sabendo que este é o processo de exposição a fumos de soldadura com a maior percentagem de Cr (VI)⁶⁷.

O valor-guia francês para o Cr urinário total, para uma exposição ao Cr (VI), através de um aerossol solúvel em água, é de 30 µg/g creatinina no final do turno e no final da semana⁶⁷.

Com base, numa correspondência semelhante, a *Deutsche Forschungsgemeinschaft* apresenta um *exposure equivalents for carcinogenic materials* (EKA) para Cr (VI) para uma amostra de urina de fim de turno de 20 µg/L, isto é aproximadamente 50 µmol/mol de creatinina. O *Biological Monitoring Guidance Value* (BMGV), do Reino Unido refere o valor de 10 µmol/mol de creatinina, que é próximo do valor 4,6 µg/L, ainda acima do valor médio para ambos os grupos neste trabalho. No entanto, se fosse este o valor de referência utilizado em Portugal, poder-se-ia afirmar que 22,5% dos soldadores do estudo, ultrapassavam o índice biológico de exposição.

Weiss *et al.*²⁷⁵ num estudo com 241 trabalhadores, encontrou valores médios de 1,20 µg/L para 107 soldadores, no que concerne aos processos os valores menores foram para o TIG e MAG com arames tubulares (1 µg/L), e o maior valor para o processo de soldadura manual (MMA). O estudo de Stridsklev *et al.*²⁷³ onde foram monitorizados 40 trabalhadores a realizar diferentes processos de soldadura, maioritariamente em MMA (n=27), verificou-se uma média dos níveis de Cr na urina de 5,96 µg/g de creatinina, encontrando-se neste estudo um ligeiro aumento dos valores nos fluidos biológicos dos fumadores.

A recolha de urina nas últimas horas do turno e no final da semana é um bom indicador da exposição recente dos dias anteriores e da exposição a longo prazo a todas formas de Cr (III e VI), tal como efetivado no presente estudo.

Os valores de Cr vão depender da forma física, da solubilidade, das espécies químicas do Cr. As amostras no início da semana (uma limitação ao estudo) e no final do turno de trabalho, permitem uma boa avaliação comparativa da exposição ao Cr. No entanto, este parâmetro está sujeito a grandes variações intra e interindividuais, sendo que, a depuração renal do Cr aumenta em trabalhadores expostos cronicamente em comparação com trabalhadores expostos numa base *ad hoc*⁶⁷, no entanto, tal relação não foi possível comprovar no presente estudo, pois a média de antiguidade dos trabalhadores na empresa é de 9 anos.

Após vários meses de cessação da exposição, os valores de Cr podem permanecer acima dos valores da população geral (0,4 µg/L).

O manganês é neurotóxico, amplamente distribuído por todo o corpo e as maiores concentrações são encontradas no fígado, rins e glândulas endócrinas⁶⁷, no entanto, o efeito sobre as vias aéreas ainda não se encontra bem estudado²⁶⁴, sendo esta a principal via de absorção.

Relativamente ao manganês urinário apenas 7 amostras apresentam valores acima do limite de quantificação (1 µg/L), 6 são relativas ao grupo dos soldadores e uma a um trabalhador do grupo “indiretamente exposto” (mas que no momento da recolha da amostra mencionou estar a tomar antibiótico). Das restantes concentrações de manganês urinário, duas delas são superiores a 10 µg/L (10,7 e 34 µg/L) e ocorrem em simultâneo com valores acima do limite de quantificação do crómio urinário. A média de idade dos participantes é 41 anos o que pode condicionar a depuração, dado que em indivíduos mais jovens os baixos níveis de ferro facilitam a sua retenção em detrimento da eliminação².

Alguns estudos revelam que as concentrações urinárias médias de Mn ao final do turno nos soldadores geralmente são inferiores a 3 µg/L. Um estudo francês de 2014, refere que, entre os soldadores (principalmente no processo MAG) a mediana e o percentil 95 de manganês urinário no fim do turno ao final da semana eram de 0,22 e 2 mg/g de creatinina, respetivamente⁶⁷.

De acordo com a ACGIH, o índice biológico de exposição (BEI) para Mn numa amostra de soldadores pós turno em final de semana de exposição deve apresentar o valor < 3 µg/g²⁷⁶.

O *Health and Safety Executive* para uma amostra de urina de fim de turno refere que tem que ser inferior a 8 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina, 5,3 $\mu\text{g/L}$, ou 3,9 $\mu\text{g/g}$ de creatinina^{67,277}.

Em relação ao Mn poucos são os dados de biomonitorização disponíveis e aqueles que se encontram apresentam geralmente valores de exposição baixa, mas variável, com concentrações médias de 0,2 a 2,8 mg/g de creatinina^{278–280}, assim como no estudo recente de Chuang *et al.*²⁶² com os valores máximos de 1,0 $\mu\text{g/g}$ para o grupo de soldadores e 0,8 $\mu\text{g/g}$ para os outros trabalhadores.

A literatura fornece evidências de efeitos neuropsicológicos subtis em soldadores, presumivelmente associados a exposições crónicas ao Mn^{187,281}, mencionando que os problemas de saúde mais frequentes nos trabalhadores expostos a níveis elevados de Mn envolvem o sistema nervoso¹.

Segundo a ATSDR¹ esses efeitos incluem alterações comportamentais e outras consequências a nível do sistema nervoso, incluindo os movimentos que podem tornar-se lentos e desajeitados. Esta combinação de sintomas, quando suficientemente grave, é designada por Manganismo (distúrbios psiquiátricos e motores), sendo esta doença distinta da de *Parkinson* (perturbação degenerativa crónica do sistema nervoso central). Outros efeitos menos graves no sistema nervoso, como movimento de mãos mais lentos, foram observados em alguns trabalhadores expostos a concentrações mais baixas de Mn no local de trabalho²⁶⁶, no presente estudo, esta situação não se observou.

No estudo dois elementos do grupo “diretamente exposto” referiram como sintoma a perda de memória e um deles a irritabilidade. Também Meeker, Susi e Flynn²⁸² referem como sintomas de manganismo: dor de cabeça; espasmos; fraqueza nas pernas; e uma psicose característica com a euforia, a impulsividade e a confusão mental. Conforme a doença progride são possíveis uma variedade de manifestações neurológicas, incluindo distúrbios da fala, marcha, problemas de equilíbrio, tremor e salivação excessiva ou sudorese. A toxicidade neurológica do manganês está bem estabelecida, embora haja uma variação de acordo com a suscetibilidade individual^{282,283}.

7.2.5– Das Associações e Correlações

Pretende-se fazer, neste ponto, uma análise das associações e das correlações dos indicadores biológicos com outras variáveis, pois ao avaliar o risco devido à exposição a metais pesados, fatores como idade, sexo, condições de exposição, duração da exposição, variabilidade genética e suscetibilidade devem ser considerados para uma abordagem realista. Apesar de

alguns metais serem tóxicos para os seres humanos os fatores de risco que podem tornar uns trabalhadores mais suscetíveis do que outros, permanecem ainda por determinar em muitas das situações⁴⁷.

No presente estudo, pretendeu-se disponibilizar informação relativa à Exposição a Nanopartículas emitidas em Processos de Soldadura em contexto real de trabalho e identificar eventuais alterações de saúde nos trabalhadores, no sentido de detetar sinais precoces de doença ou alteração funcional nos indivíduos mais expostos. Tendo como objetivo major a utilização destes indicadores biológicos de exposição em futuras intervenções de natureza preventiva, assim optou-se por relacionar estes indicadores com algumas variáveis do presente estudo.

No que concerne à análise comparativa dos valores médios dos indicadores biológicos (Cr e Mn) entre fumadores e não fumadores, verifica-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios dos dois indicadores entre fumadores e não fumadores (valor-p_Cr=0,775; valor-p_Mn=0,316), tal como no estudo de Edmé *et al.*²⁸⁴ e de Scheepers *et al.*²⁸⁵. No estudo de Stridsklev *et al.*²⁷³ encontrou-se um ligeiro aumento dos valores nos fluidos biológicos dos fumadores e a exposição ao Cr. No presente estudo, o valor mais alto de Cr é 14,7 µg/L sendo relativo a um soldador que é fumador, e o valor seguinte de 13,8 µg/L já pertence a um trabalhador não fumador.

O estudo de Stridsklev *et al.*²⁷³ revelou níveis significativamente mais elevados de Cr nos fluidos biológicos dos fumadores, do que entre os soldadores do processo de soldadura manual (MMA) não fumadores, assim como, o estudo de Kalliomäki *et al.*²⁷⁴ que mostrou que a exposição aos fumos no processo manual resulta em concentrações de Cr claramente elevadas na urina, sendo o coeficiente de correlação entre os valores de Cr urinário e o MMA muito significativo (0,45% para $p < 0,001$). Nos fumadores os valores de Cr urinário aumentaram (11 a 24 µg/L) relativamente aos não fumadores (9 a 13 µg/L).

Analogamente quando se compara os valores médios dos indicadores com o tipo de atividade, com base no teste de *Mann-Whitney*, também se conclui que não existem diferenças significativas entre os valores médios dos dois indicadores entre o grupo “diretamente exposto” - soldadores e o grupo “indiretamente exposto” ou grupo “controle”. No entanto, as concentrações urinárias de Cr no grupo de “indiretamente exposto” (n=7) obtiveram o valor médio de 1,92 µg/L, com o valor mínimo e máximo de 0,9 e 2,5 µg/L, respetivamente (2 dos valores encontram-se abaixo do limite de quantificação), já no grupo de soldadores (n=35) o

valor médio foi quase o dobro 3,65 µg/L, com o valor mínimo e máximo de 0,6–14,7 µg/L, confirmando a exposição profissional aos fumos de soldadura²⁶¹.

Relativamente aos sintomas e doenças, e com base no coeficiente bisserial por pontos, confirma-se uma correlação fraca entre “tosse o resto do dia”, dado que este era um dos sintomas mais prevalente (n=18, dos quais 17 soldadores) e o indicador biológico Cr, entre os trabalhadores.

Para o item “expectoração durante o noite e dia” (n=26 dos quais 22 soldadores) e o biomarcador Cr, verifica-se que não existe correlação, o que era esperado devido ao tamanho da amostra. No entanto outros estudos demonstraram-no, nomeadamente, no aumento da prevalência de sintomas de bronquite crónica, sendo este o problema mais frequente associado à saúde respiratória deste grupo profissional⁷⁹.

No estudo de Rahmani *et al.*⁶ as doenças associadas ao sistema respiratório como: a asma, a tosse aguda e outros problemas respiratórios apresentaram valores mais elevados nos trabalhadores que possuem uma exposição longa aos materiais de soldadura. Já no estudo de Hannu *et al.*²⁸⁶ a hiper-reatividade brônquica aumentou após a exposição aos fumos da soldadura e a duração do tempo de exposição no desenvolvimento de asma ocupacional foi muito longa (18 anos em média).

A associação entre o número de anos como soldador e o indicador biológico Cr, não foi estatisticamente confirmada. A natureza estatística de uma amostra pequena, a disponibilização e a utilização de equipamentos de proteção individual com eficácia, podem contribuir para a inexistência de relação entre estas variáveis. No estudo de Welinder *et al.*¹⁵⁵ também não se verificou correlação entre o número de anos de profissão e a eliminação do Cr urinário, assim como nos trabalhadores que já não se encontravam no ativo (reformados).

No estudo de Li *et al.*²⁸⁷, com 37 soldadores e 50 controles, verificou-se uma relação entre as concentrações de Mn urinário e a idade, os valores aumentaram consoante a idade e o número de anos na profissão de soldador. No entanto, no presente trabalho os valores mais elevados de Mn urinário são 10,7 e 34 µg/L, e correspondem a soldadores com 20 e 57 anos de idade, e 4 e 20 anos de antiguidade na profissão, respetivamente. Existem trabalhadores com mais anos e com valores de Mn mais baixos.

A influência da experiência de soldador e os níveis de Cr e Mn pode ser explicada por um uso menos frequente de equipamentos de proteção respiratória ou pela presunção de que tarefas de soldadura mais poluentes, podem ser delegadas nos trabalhadores menos experientes (*cf.* Gráfico 39), onde se verifica que os trabalhadores que estão na empresa há menos tempo tem

valores mais altos de quem está há mais tempo. Já os níveis aumentados encontrados em soldadores mais antigos podem ser devidos à menor eficiência de eliminação como resultado da redução da função renal²⁶¹, o que também não se verificou neste trabalho.

Face aos diferentes processos de soldadura existentes na Empresa, comparam-se os valores médios dos níveis de crómio e o tipo de soldadura na última semana, a partir do teste de *Mann-Whitney*, e concluiu-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do crómio entre os soldadores que estiveram “diretamente expostos” a P11 e os “indiretamente expostos”, assim como no método (P91).

Analogamente ao processo P22 e Carbono, conclui-se que existem diferenças significativas entre os valores médios do crómio entre os soldadores que estiveram expostos e o grupo “indiretamente exposto” (valor- $p=0,001$), o que em relação ao processo Carbono vai de encontro ao valor mais alto de LDSA. Relativamente ao P22 (TIG) é um processo menos emissivo, mas onde se encontra uma percentagem mais elevada de partículas à nano escala (91,2%), e as nanopartículas com uma média geométrica mais pequena de 31,6 nm.

Também se compararam os valores médios dos níveis de Mn e o tipo de soldadura na última semana, e concluiu-se que não existem diferenças significativas entre os valores médios do Mn entre os soldadores que estiveram expostos a P11 e os “indiretamente expostos”, assim como para o P22, P91 e Carbono.

No estudo de Meeker, Susi e Flynn²⁸², e apenas para valores dos fumos de soldadura, o processo de soldadura MAG (com arames tubulares) apresentava as maiores exposições, seguidas do arco de gás metálico (MIG/MAG) e da soldadura por arco com gás inerte com eletrodo não consumível de tungstênio (TIG).

Fez-se também a exploração da associação das variáveis da exposição: idade, anos de atividade, ser fumador e os processos de soldadura utilizados. No grupo dos trabalhadores “indiretamente exposto” examinou-se ainda a associação dos valores da exposição com o número anos de atividade na empresa.

Relativamente ao Cr urinário e a idade do grupo dos soldadores, e com base no coeficiente de correlação de *Pearson*, verificou-se que não existe correlação entre o indicador biológico Cr e a idade no grupo dos soldadores. No estudo de Persoons *et al.*²⁶¹ verifica-se que os níveis superiores do indicador biológico Cr, foram identificados em soldadores mais antigos e podem ser devidos à menor eficiência de eliminação como resultado da redução da função renal. Já Scheepers *et al.*²⁸⁵ referencia que a idade não é determinante nas concentrações de Cr no sangue e na urina.

Cruzando o indicador biológico Cr e os anos de exposição, observa-se que não existe correlação, no entanto, a influência da experiência de soldador nos níveis de Cr pode ser explicada por um uso menos frequente de equipamentos de proteção respiratória, conforme referenciado no estudo de Persoons *et al.*²⁶¹. O Cr pode ser detectado no sangue e urina dos trabalhadores expostos até 20 anos após a exposição.

No grupo dos soldadores, e utilizando o coeficiente bisserial por pontos, constata-se que não existe correlação entre o indicador biológico Cr e a variável ser fumador, tal como, confirmado nos estudos de Edmé *et al.*²⁸⁴ e de Scheepers *et al.*²⁸⁵. Já no estudo de Stridsklev *et al.*²⁷³ apresentaram um ligeiro aumento dos valores nos fluidos biológicos dos fumadores e a exposição ao Cr.

Relativamente ao grupo de “indiretamente exposto” (n=9) e relacionando o Cr com a idade e com os anos de exposição percebe-se que não existe correlação entre as variáveis, no entanto os valores do biomarcador para este grupo profissional variam entre 0,9 a 2,5 µg/L, o que significa que mesmo não estando exposto diretamente ao Cr, porque exercem outras funções, existe exposição a este metal, como se revela em 7 dos 9 trabalhadores em estudo, o que vai de encontro ao trabalho de Saner, Yüzbaşıyan, Çigdem²⁸⁸.

Relativamente ao indicador biológico Cr e o número de anos na empresa do grupo “indiretamente exposto”, verifica-se existir uma correlação. Quatro dos nove trabalhadores trabalham na empresa há mais de 10 anos (10, 24, 35 e 36 anos), sendo os valores mais altos do biomarcador nos trabalhadores com mais anos.

Estes resultados indicam que os trabalhadores nas imediações dos processos de soldadura podem estar expostos a poluentes e devem ser considerados, conforme refletido no estudo de Khadem *et al.*⁴⁴.

7.2.6 – Das Questões de Investigação

- A matriz de avaliação qualitativa de avaliação de risco *CB Nanotool* é a mais adequada a este contexto ocupacional?
- Quais são os métodos e equipamentos mais apropriados para monitorizar nanopartículas durante as atividades de soldadura?
- Qual a natureza, composição e morfologia das nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura e sua caracterização?
- Quais os sintomas ou as doenças respiratórias mais autorreferenciados pelos trabalhadores?
- Qual a metodologia de monitorização biológica (Cr e Mn) para este grupo profissional?

- Quais as medidas mais eficazes de qualificação e controlo da exposição a nanopartículas?

Importa agora dar resposta às questões de investigação previamente definidas. Relativamente à primeira questão, no contexto atual caracterizado por um alto nível de incerteza sobre os riscos para a saúde associado à exposição aos NOAA, o "*Control Banding Nanotool*" é uma abordagem abrangente de avaliação dos riscos ocupacionais, permitindo que seja estabelecido um nível adequado de controlo de risco, que pode ser reavaliado de acordo com o desenvolvimento do conhecimento científico e técnico dos produtos e processos envolvidos.

O princípio da precaução baseia-se, principalmente, na avaliação dos riscos ocupacionais e na implementação de políticas de prevenção adaptadas com base em medidas organizacionais e técnicas. A avaliação de risco, antes da ocorrência de disfunções, acidentes ou doenças ocupacionais, é o passo inicial de qualquer política de prevenção²⁸⁹. Baseia-se numa metodologia estruturada para identificar perigos e condições de uso ou exposição suscetíveis de gerar um risco.

Com os riscos químicos a combinação de fatores de exposição e de perigo relacionados com a substância química permite uma avaliação quantitativa dos riscos e segurança dos trabalhadores, para cada operação.

A identificação de perigos envolve um inventário exaustivo de todos os produtos químicos, seguido da compilação de informações precisas e detalhadas sobre os riscos potenciais, principalmente de rótulos e fichas de dados de segurança. Estimar a exposição requer um estudo dos processos e procedimentos implementados, as quantidades manuseadas, a duração e frequência das operações, as propriedades do produto químico tal como referenciado por ANSES²⁸⁹.

Conclui-se que esta ferramenta ou matriz de avaliação de riscos, deve ser parte integrante da "Avaliação e Gestão do Risco em Saúde e Segurança no Trabalho", necessitando de dados de entrada, independentemente da fase do ciclo de vida dos materiais, de informações recolhidas nos postos de trabalho através da observação do trabalho real, dados toxicológicos, entre outros. Os dados de saída produzidos por esta matriz podem ter um impacto sobre outros processos do sistema global de gestão do risco profissional definido pelo empregador²⁸⁹.

Quanto à segunda questão de investigação sobre a adequabilidade dos métodos e equipamentos para monitorizar as nanopartículas durante as atividades de soldadura", os três equipamentos mediram em simultâneo, com referenciais diferentes, dado que a necessidade de detetar e medir todas estas formas é um fator significativo na determinação de uma estratégia de amostragem adequada, tal como mencionado noutros estudos que aplicaram a

mesma metodologia^{110,145,219,221,223,290,291}, assim como nos documentos de referência da OECD^{55,217,224,243}.

No entanto, a harmonização de estratégias de medição continua a ser essencial para originar dados mais confiáveis e comparáveis no futuro, tal como referenciado no estudo de Viitanen *et al*²⁹².

Podemos afirmar que o uso de instrumentos de leitura direta é uma maneira de adicionar provas quantitativas preliminares ao desenvolvimento de uma estratégia de amostragem. Os instrumentos de leitura direta são uma ferramenta eficaz para mapear e realizar uma amostragem de uma exposição preliminar, especialmente com base nas tarefas realizadas²⁹³.

Assim, e na implementação metodológica e caracterização ambiental do presente estudo, foi tido em conta que para a identificação e caracterização das partículas mais frequentes nos processos de soldadura, seria adequado utilizar os seguintes equipamentos^{217,218}:

- *Nanoparticle Surface Area Monitor* (NSAM), para determinação de áreas superficiais depositadas no pulmão humano expressas como micrómetros quadrados por centímetro cúbico de ar ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$). A área de superfície é uma métrica muito relevante para o estudo das nanopartículas, já que a maioria dos processos a nível do corpo humano ocorre através da superfície da partícula, que aumenta significativamente com a diminuição do tamanho da partícula.

As métricas do número e/ou área de superfície devem ser preferencialmente utilizadas em vez de apenas a concentração em massa^{35,294,295}.

- *NanoScan* (SMPS) *Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer*, para determinação da distribuição granulométrica de nanopartículas. Este equipamento permitiu medir a distribuição por tamanhos de partículas ultrafinas entre os 10 e os 420 nm, medição feita através da separação das partículas com base na sua mobilidade elétrica.

- *Nanometer Aerosol Sampler* (NAS), para recolha de nanopartículas em grelhas metálicas, este equipamento atraiu as nanopartículas através de um fluxo de ar para uma grelha (cobre) fixada a um precipitador electroestático. Com posterior, análise de amostras por microscopia eletrónica.

No que concerne à terceira questão “natureza, composição e morfologia das nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura, e sua caracterização”, as nanopartículas mais frequentes nos processos de soldadura estudados, estão diretamente relacionadas com os constituintes base dos materiais a soldar, com o material de adição e o processo em si, sendo em todos os processos maioritariamente 70 a 92,5% de partículas encontravam-se à escala

nano com dimensões entre os 10 e os 100 nm. No intervalo de 101 a 420 nm (7,5 a 29%), ou seja, partículas à escala micro.

Sabemos que estas partículas mais pequenas (nanopartículas), têm uma área de superfície maior do que a mesma massa de partículas com tamanho superior e, na medida em que a área de superfície é um vetor da toxicidade, isto implica claramente um aumento potencial dos efeitos tóxicos.

As nanopartículas recolhidas nas grelhas de cobre estavam maioritariamente distribuídas em aglomerados. É assim possível que, após a inalação, as forças *van der Waals* e forças eletrostáticas que mantêm este tipo de formação sejam parcialmente interrompidas, quebrando assim os aglomerados nos seus constituintes primários de partículas ou transformando-os em conjuntos de menor dimensão²⁹⁶, possivelmente implicando uma maior exposição.

Relativamente à questão “qual os sintomas ou as doenças respiratórias mais autorreferenciados pelos trabalhadores”, neste estudo os soldadores relataram uma maior incidência de sintomas em comparação com os não-soldadores (grupo “indiretamente exposto”). Os soldadores apresentaram mais sintomas relacionados com a atividade nomeadamente: tosse (40% dos soldadores e 12,5% do grupo de “indiretamente exposto”), acontecendo o mesmo para a persistência da tosse ao longo do dia, sendo que, a percentagem do grupo dos soldadores aumenta (47%).

No que concerne às queixas nasais os valores são muito semelhantes entre os dois grupos (aproximadamente 40%), quanto à expetoração durante o dia e a noite (61% dos soldadores e 50% do grupo de “indiretamente exposto”), este é o sintoma mais autorreferenciado. Relativamente ao tipo de doença do grupo “indiretamente exposto”, não existe qualquer menção, em relação aos soldadores apenas quatro relatam a doença respiratória com baixa médica com duração de uma semana, no entanto, todos os trabalhadores de ambos os grupos relatam queixas relativas à sua saúde (*cf.* Apêndice 13).

De referir ainda que os trabalhadores com igual exposição profissional poderão ter efeitos de saúde distintos¹³³, consoante a suscetibilidade individual e características do indivíduo e também as características das vias aéreas, aumentando a complexidade da avaliação da exposição através da via inalatória²⁶⁸.

Quanto à questão “qual a metodologia de monitorização biológica (Cr e Mn) adequada a este grupo de trabalhadores” de acordo com nº 3, art.º 14º do Decreto-Lei nº 24/2012 de 6 de fevereiro²⁰⁹, as técnicas de investigação utilizadas na vigilância da saúde devem ser de baixo

risco para os trabalhadores e adequadas à detecção de sinais precoces ou tardios de doença ou outro efeito na saúde.

Assim, os biomarcadores/indicadores biológicos de exposição devem ser requeridos sempre que existam e sejam adequados à situação profissional em concreto¹³³.

Segundo a DGS¹³³ os biomarcadores vão permitir traduzir as etapas sucessivas que variam desde uma exposição profissional a um agente químico até ao aparecimento de uma doença.

Os indicadores biológicos utilizados no estudo estimaram a dose interna, através da determinação da substância química ou produto de biotransformação no fluido biológico – urina, quantificando assim a substância no organismo dos trabalhadores.

Foi tido em conta o referencial da Direção Geral de Saúde¹³³ para uma escolha adequada do indicador biológico, sendo necessário o conhecimento da cinética do agente químico que está presente no ambiente e o tempo de permanência da substância química no organismo para a definição do momento adequado para a recolha da amostra biológica.

Em geral os níveis dos indicadores biológicos de Cr e Mn entre os soldadores foram abaixo de alguns valores de orientação, mas significativamente maiores do que aqueles medidos na população geral (0,4 e 1,19 µg/L – respetivamente^{1,2}), indicando uma exposição ocupacional baixa, mas mensurável, o que vai de encontro ao estudo de Persoons *et al*²⁶¹.

Estes resultados corroboram evidências de que uma estratégia de biomonitorização baseada em amostras de urina pós turno e recolhidas no final da semana de trabalho são relevantes para a avaliação da exposição ao Cr e ao Mn.

Na ausência de um valor específico de interpretação biológica para este setor de atividade, a interpretação dos resultados do crómio e do manganês urinário torna-se difícil. A diferença dos valores destes indicadores entre o início e fim da atividade seriam relevantes, para que estes resultados pudessem ser comparados com o antes e depois da exposição. Também era importante saber quais os valores anteriores, caso tivessem realizado alguma vez indicadores biológicos de exposição, ou os valores do grupo de exposição desde que estes fossem homogéneos. No entanto, é possível comparar os valores dos indicadores com os da população em geral.

A compreensão e interpretação das concentrações de metais urinários envolvem uma descrição precisa das características do processo, condições de trabalho e duração da exposição em relação à cinética de eliminação do biomarcador.

Assim a metodologia de monitorização biológica está condicionada, obrigatoriamente, pelos metais envolvidos nos processos. Neste estudo a escolha baseou-se em dois dos metais presentes em maior quantidade dos processos de soldadura em causa, o crómio constituinte

em maior percentagem dos aços inoxidáveis, acima dos 10%, e o manganês que é constituinte de todos os aços.

Por fim e de forma a responder à questão “Quais as medidas mais eficazes de qualificação e de controlo da exposição a nanopartículas”, pode dizer-se, tal como observado no estudo de Cottica *et al.*²⁵⁴, que a monitorização da exposição a fumos de soldadura é sensível a um conjunto de diferentes limitações relativas a: i) à grande variabilidade do número de nanopartículas no local de trabalho; ii) aos intervalos limite (mínimo e máximo) dos equipamentos utilizados; iii) ao estado de agregação ou aglomeração das nanopartículas que constituem o aerossol; iv) à escassa seletividade dos contadores de partículas.

Uma monitorização ao longo de vários dias e durante diferentes estações pode fornecer uma melhor compreensão da variabilidade das concentrações de partículas no ar, sendo esta, na realidade uma limitação no presente estudo. Os valores encontrados nas medições de fundo, da linha de base e nas medições efetuadas nas fontes onde as nanopartículas são produzidas, são fundamentais para uma estratégia eficaz.

Quanto à distribuição de tamanhos das nanopartículas, estas podem divergir muito devido ao seu estado de aglomeração (ou de agregação). Estão ainda por determinar os fatores físicos que contribuem para a aglomeração e agregação de nanopartículas e o papel destes na toxicidade das nanopartículas inaladas²⁵.

É necessário também distinguir os perigos ou fatores de risco de forma a garantir abordagens de prevenção mais adequadas, nomeadamente, a nível de controlos de engenharia nos processos da soldadura, gases de proteção e posição dos soldadores em relação à emissão dos fumos, estas condições podem mitigar os efeitos dos fumos de soldadura, mas não protegem os soldadores de uma eventual exposição.

Como a exposição não pode ser evitada esta deverá ser adequadamente controlada. A hierarquia das medidas de controlo aplicadas aos riscos relacionados com a inalação e com a eventual exposição cutânea e digestiva, pode e deve compreender:

- Eliminação – evitar a utilização da substância perigosa ou do processo que origina a exposição;
- Substituição – alterar os materiais ou os processos para outros que apresentem menor risco para a saúde humana, segurança e o ambiente;
- Isolamento/compartimentação – todas as operações onde há libertação de nanopartículas devem ser realizadas em instalações confinadas ou onde os trabalhadores se encontrem isolados do processo, sempre que possível;

- Controles de engenharia – todos os processos em que existe a possibilidade de formação de fumos devem ser realizados com ventilação por extração localizada. Estes equipamentos necessitam de uma manutenção regular. O ar extraído não pode ser reciclado sem ser purificado;
- Controlos administrativos – este tipo de análise deve acompanhar as medidas anteriores (controle de engenharia), sendo que, estes incluem reduzir o número de pessoas expostas ou o tempo gasto pelo pessoal no processo;
- O vestuário de trabalho deverá ser lavado pelo empregador e armazenado separadamente do vestuário pessoal, em cacifos próprios;
- A limpeza dos locais de trabalho deve ser realizada periodicamente, por aspiração com filtros adequados ao tamanho das partículas presentes ou por meios líquidos (a utilização de sistemas de ar comprimido é de todo inadequada);
- Equipamento de proteção individual - é reconhecido como o último recurso ou uma opção adicional para reforçar todos os outros métodos de controlo da exposição;
- Os equipamentos de proteção individual certificados para exposição por via inalatória têm mostrado fornecer algum nível de proteção para as nanopartículas, quando bem utilizados, e por isso são suscetíveis de constituir um elemento importante para uma estratégia de controlo quando o controlo das emissões na fonte não é possível.
- Os equipamentos utilizados pela empresa incluem máscaras respiratórias completas com equipamentos mecanizados, máscaras faciais descartáveis, viseiras, fatos de proteção.
- Todos os utilizadores de equipamento de proteção respiratória (máscaras completas e semi-completas) devem ser submetidos a ensaios de ajustamento face-máscara para assegurar um ajustamento e instalação correta, dado que uma escolha ou uma adaptação incorreta, ou uma má utilização, pode torná-los ineficazes.

Outros equipamentos de proteção individual, a serem utilizados pelos trabalhadores expostos:

- Vestuário feito de não-tecido (NBR-13370) é eficiente contra a penetração de nanopartículas;
- Evitar vestuário feito de algodão;
- Óculos de proteção com proteção lateral;
- Luvas de proteção.

Diferentes métodos de extração de fumos podem ser usados na zona de emissão: *i)* cabines de soldadura, *ii)* bancadas de soldadura com aspiração, *iii)* exaustores flexíveis e *iv)* equipamentos de extração próximos da zona de emissão dos gases de soldadura. Além disso, o sistema geral de ventilação deve aumentar a eficiência da extração por meio da distribuição direta e deve

servir a área de trabalho com ar fresco de temperatura adequada para atender a estes requisitos, um sistema de ventilação com distribuição de ar do chão ao teto é considerado o sistema mais eficiente e eficaz²⁹⁷.

Os soldadores devem usar os materiais de soldadura mais seguros e remover toda a tinta e solventes antes de soldar ou cortar e garantir que todos os resíduos são removidos. Os soldadores devem manter a cabeça o mais afastada possível da zona de fumos de soldadura e devem ser identificados os trabalhadores mais suscetíveis pelo Serviços de Saúde Ocupacional.

Para reduzir a emissão de fumos a alteração dos processos, deve ser considerada desde que a qualidade da soldadura não seja prejudicada. Existem também métodos recentemente desenvolvidos e que têm a particularidade de produzirem menos fumos, assim como, têm surgido recentemente alguns estudos com vista à substituição de materiais, nomeadamente o revestimento dos elétrodos. O uso de processos e produtos menos emissivos pode ser insuficiente para uma menor exposição. Por conseguinte é necessário, a fim de garantir a proteção da saúde dos trabalhadores contra os riscos de inalação de fumos de soldadura, capturá-los o mais próximo possível da sua fonte de emissão.

Já o uso de uma máscara respiratória completa deve ser limitado a situações de trabalho curtas ou excecionais, pois o uso de um dispositivo é sempre uma restrição a ser usada, tratando-se de uma proteção muitas vezes limitada no tempo. Além disso, protege apenas o soldador e não as pessoas próximas.

Por último, mas não menos importante, a informação e formação dos trabalhadores, no que concerne à interpretação dos dados das fichas de segurança, bem como à utilização apropriada dos equipamentos de proteção individual quando necessários.

Pelos resultados obtidos que consequentemente derivaram na resposta às questões de investigação, pode afirmar-se que a conjugação das várias metodologias utilizadas no presente estudo apresentaram uma validade relevante para o local de trabalho, com vista a uma intervenção preventiva a adotar no futuro, e que confirmam que a exposição a nanopartículas de metais pesados é uma realidade objetiva que tem impacto na saúde dos trabalhadores, sendo assim, é pertinente o estudo dos locais de trabalho nas indústrias metalomecânicas.

Em Portugal a atividade de soldador ocupa muitos profissionais a tempo integral e estima-se que atinga mais de 10 mil trabalhadores.

Os soldadores podem ser considerados como um grupo específico de risco, uma vez que os seus padrões de exposição a perigos ocupacionais são únicos. Apesar de ser um procedimento industrial bastante comum, a soldadura pode ser extremamente prejudicial para a saúde dos trabalhadores, pois durante o processo encontram-se expostos a agentes físicos (como o ruído, desconforto térmico e a radiação ultravioleta) e agentes químicos, nomeadamente metais pesados, que se apresentam sobre a forma de fumos de soldadura.

Os fumos, formados durante os processos de soldadura, são partículas muito finas algumas à escala nano, provenientes dos materiais a soldar e constituídos principalmente por óxidos de metais. Tanto a quantidade de fumo que um soldador inala, bem como o tipo de substâncias em questão, dependem essencialmente do processo de soldadura, das condições nas quais o trabalhador solda e dos tipos de metais a serem soldados.

Os materiais (metais) de base e de adição misturam-se por fusão para formar o cordão de soldadura, cujas propriedades são iguais às dos materiais a serem soldados. Estima-se que cerca de 5% da produção dos fumos de soldadura seja proveniente do material de base e 95% tenha origem no de adição.

A exposição profissional a fumos de soldadura, pode ser a causa de inúmeras doenças relacionadas com o trato respiratório e outras (entre as quais as cancerígenas), em função das características das partículas que constituem os fumos (distribuição de tamanho, composição das partículas e área de superfície), da exposição (intensidade e duração), bem como, os fatores inerentes aos próprios trabalhadores (suscetibilidade individual) e a interação com outros fatores de confundimento, nomeadamente, o tabagismo.

O tipo de efeitos para a saúde e a dimensão da exposição tornaram pertinente a realização deste estudo exploratório descritivo, tendo como objetivo caracterizar a exposição profissional a nanopartículas em processos de soldadura, com base numa avaliação ambiental e biológica em contexto real de trabalho na indústria metalomecânica.

Da preparação, desenvolvimento e análise dos resultados do presente estudo, conclui-se o seguinte:

A indústria metalomecânica, é uma atividade de risco multifatorial com exposição a diversos fatores de risco como os fumos de soldadura, radiação, ruído, desconforto térmico, entre outros.

A utilização de uma metodologia integrada de avaliação ambiental qualificada e quantificada, de sintomatologia autorreferenciada pelos trabalhadores com a quantificação de dois metais pesados Mn e Cr como indicadores biológicos de exposição, foi adequada para o estudo da caracterização da exposição profissional.

O estabelecimento de um protocolo para o desenvolvimento do estudo da exposição profissional com vista a identificar e validar métodos e instrumentos para monitorizar nanopartículas durante o processo de soldadura, foi apropriado face aos cenários de exposição. Este surgiu na sequência de outros estudos realizados em diferentes situações^{110,145,219,223}, sendo este, o primeiro a ser desenvolvido em contexto real de trabalho, a indústria metalomecânica.

Foram utilizados quatro instrumentos de recolha de dados e os resultados concordantes reforçaram a validade dos mesmos, permitindo inferir a complementaridade e inter substituição dos métodos.

Os dados qualitativos de avaliação de risco profissional obtidos no estudo foram relevantes e coerentes com outros trabalhos semelhantes, embora a sua natureza seja predominantemente subjetiva.

Deu-se continuidade aos ensaios que se vinham a desenvolver e que foram objeto de publicação²¹³ (cf. Apêndice 5), confirmando-se que o *Control Banding Nanotool*, é um método qualitativo adequado e com grande interesse para um *screening* à avaliação de riscos dos locais de trabalho com exposição a nanopartículas.

Esta componente qualitativa permitiu conhecer a realidade e possibilitou, aos Serviços de Saúde Ocupacional, a sua utilização para uma primeira abordagem à avaliação de riscos nos locais de trabalho.

Uma monitorização ao longo de vários dias e durante diferentes estações pode fornecer uma melhor compreensão da variabilidade das concentrações de partículas no ar e também das encontradas nas medições de fundo ou na linha de base, sendo esta, na realidade uma limitação no presente estudo.

A monitorização da exposição a fumos de soldadura teve como base: i) a grande variabilidade do número de nanopartículas no local de trabalho; ii) os intervalos limite (mínimo e máximo)

dos equipamentos utilizados; *iii*) o estado de agregação ou aglomeração das nanopartículas que constituem o aerossol.

As técnicas utilizadas permitiram a quantificação das nanopartículas presentes no ar ambiente, bem como a sua caracterização com a identificação de aglomerados.

Os resultados deste estudo ao nível da monitorização ambiental são representativos e importantes para guiar a seleção de técnicas de mitigação de exposição, assim como, para a empresa tomar medidas de prevenção adequadas.

Os três equipamentos mediram em simultâneo, com referenciais diferentes, porque a necessidade de detetar e medir todas estas formas é um fator significativo na determinação de uma estratégia de amostragem adequada. No entanto, a harmonização de estratégias de medição continua a ser essencial para originar dados mais confiáveis e comparáveis no futuro. Estes equipamentos de leitura direta asseguraram a quantificação e caracterização das nanopartículas nos diversos processos de soldadura.

As nanopartículas têm uma área de superfície muito maior do que a mesma massa de partículas maiores e, na medida em que a área de superfície é um vetor da toxicidade, isto implica claramente um aumento potencial dos efeitos tóxicos.

Relativamente à área de superfície por volume pulmonar e de acordo com os processos de soldadura, encontramos valores entre $668 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ - $1294 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, para os processos TIG (P91) e Carbono, que são valores acima da média dos referenciais da linha de base.

As partículas provenientes dos fumos de soldadura e encontradas no presente estudo posicionam-se, maioritariamente, no intervalo entre os 10 e os 100 nm, ou seja, pertencentes à escala nano (72-90%). A média geométrica das partículas é muito semelhante em todos os processos, no entanto, no P91 apresenta valores duas vezes superiores.

Com base nas monitorizações realizadas, verificou-se que o processo de soldadura que liberta mais nanopartículas é o P11, no intervalo de 10-100 nm (92,6%) e com $28,8 \cdot 10^4$ partículas/ cm^3 . Já o processo aço Carbono cujas partículas se encontram na escala nano (86,8%), corresponde a maior área de superfície por volume pulmonar ($1294,4 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), o que equivale a cerca de 6 vezes mais o valor da linha de base ($213,6 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$).

Os dados encontrados têm correspondência com outros estudos efetuados em contextos de trabalho muito próximos.

Os valores médios do crómio urinário entre os soldadores que estiveram expostos e os “indiretamente expostos” apresentam diferenças significativas nos processos P22 e o Carbono,

(valor- $p=0,001$). Apesar do TIG ser conhecido como um processo menos emissivo, este apresenta uma elevada percentagem de partículas à nano escala (91,2%), e uma média geométrica mais pequena (31,6 nm).

As nanopartículas recolhidas nas grelhas de cobre estavam maioritariamente distribuídas em aglomerados esféricos. Não foi possível determinar os fatores físicos que contribuem para a aglomeração e agregação de nanopartículas e o papel na toxicidade das nanopartículas inaladas.

A composição metálica das nanopartículas incluía principalmente Fe, Mn e Cr, constituintes do material de base e do material de adição.

O inquérito por questionário aplicado aos grupos “diretamente exposto” e “indiretamente exposto”, revelou uma boa participação dos trabalhadores. O questionário foi adaptado de outros instrumentos validados, no entanto, as amostras constituídas são pequenas, não se podendo generalizar os resultados obtidos.

Neste estudo, os soldadores relataram uma maior incidência de sintomas em comparação com o grupo “indiretamente exposto”. Os sintomas autorreferenciados mais frequentes foram a tosse (40% dos soldadores e 12,5% do grupo de “indiretamente exposto”) e a persistência da tosse ao longo do dia.

Existe uma relação estatisticamente significativa entre o sintoma “tosse o resto do dia”, e o indicador biológico de exposição ao crómio.

Em geral os resultados dos indicadores biológicos de Cr e Mn entre os soldadores, situaram-se abaixo de alguns valores de referência internacional, mas significativamente superiores aos valores medidos na população geral (0,4 e 1,19 $\mu\text{g/L}$ – respetivamente^{1,2}), no entanto, 87,5% dos trabalhadores apresentam valores acima 0,4 $\mu\text{g/L}$ para o biomarcador crómio.

A exposição a fumos de metais pesados pode ser classificada como mensurável e com valores, que quando comparáveis com os do Reino Unido (BMGV), apresentam 22,5% dos trabalhadores com valores superiores ao índice biológico de exposição para o crómio.

No entanto, a maior experiência profissional de soldador e os níveis inferiores dos indicadores biológicos Cr poderá ser explicada por um uso mais frequente de equipamentos de proteção respiratória ou pela presunção de que tarefas de soldadura mais poluentes, podem ser delegadas nos trabalhadores menos experientes (*cf.* Gráfico 39).

Os trabalhadores do grupo “indiretamente exposto” que à partida foram considerados como “grupo de controle”, também estavam expostos aos fumos de soldadura, tal como

confirmaram os indicadores biológicos de exposição. Alguns dos operadores trabalhavam numa sala contígua à nave (eram chefias dos soldadores), e deslocavam-se várias vezes aos postos de soldadura, estando assim igualmente expostos, em consonância com o mencionado no estudo de Khadem *et al*⁴⁴.

Confirmou-se existir uma relação positiva entre o indicador biológico Cr e o número de anos na empresa no grupo “indiretamente exposto”. O mesmo não se verificou para o grupo “diretamente exposto”.

A utilização destes ou outros biomarcadores são relevantes neste tipo de estudo, dado que, refletem a exposição cumulativa (recente e passada) por qualquer via de exposição, confirmando assim os resultados da monitorização ambiental. A compreensão e interpretação das concentrações de metais urinários envolve uma descrição precisa das características do processo, condições de trabalho e duração da exposição em relação à cinética de eliminação do biomarcador.

Estes resultados corroboram a evidência de que uma estratégia de biomonitorização baseada em amostras de urina recolhidas no final do turno e no último dia da semana de trabalho são determinantes para a caracterização da exposição.

Os indicadores biológicos utilizados no estudo estimaram a dose interna, através da determinação da substância química ou produto de biotransformação no fluido biológico urina, quantificando a substância no organismo dos trabalhadores e dando informação qualificada e quantificada quanto à sua exposição total. Os biomarcadores devem ser usados com maior regularidade pelos respetivos Serviços de Saúde Ocupacional das Empresas.

O crómio como indicador biológico de exposição profissional a fumos de soldadura, apresentou valores mensuráveis e específicos detetados na urina dos trabalhadores expostos. Atendendo ainda à sua permanência no organismo por períodos longos (mais de 20 anos), torna-se um indicador de qualidade recomendável para a monitorização da exposição nas atividades de soldadura na indústria metalomecânica.

Esta monitorização deverá ser aplicada a todos os trabalhadores anualmente e nos casos positivos de exposição, a vigilância deveria ser adaptada de acordo com os critérios estabelecidos pelo Médico de Trabalho e pelos Serviços de Saúde Ocupacional.

Os resultados obtidos pela conjugação das quatro metodologias utilizadas apresentaram uma validade relevante para o local de trabalho, permitindo fundamentar uma intervenção preventiva a adotar no futuro. Confirmou-se que a atividade de soldador está claramente associada a exposição a nanopartículas de metais pesados, com impacto na sua saúde.

A exposição profissional confirmada nos trabalhadores diretamente e indiretamente expostos, é uma situação crítica de saúde e necessita claramente de uma intervenção técnica preventiva nos locais de trabalho.

No que concerne aos indicadores biológicos de exposição, é evidente que quase todos os trabalhadores estão expostos ao crómio, sendo agora da responsabilidade do Serviço de Saúde Ocupacional, acompanhar todas as situações que requerem uma maior intervenção junto dos mesmos.

Considera-se também pertinente a relação estabelecida com os Laboratórios envolvidos no estudo, e que colaboraram na caracterização das nanopartículas e dos indicadores biológicos de exposição, só assim foi possível desenvolver a componente de avaliação e gestão do risco no seu todo.

A exposição ocupacional a nanopartículas é em geral um risco simultaneamente novo e com tendência para aumentar, podendo ser considerado um risco profissional emergente. Neste caso concreto, a exposição não está relacionada com processos de produção de nanopartículas, nanofibras, nanotubos e nanofios (NOAA), mas com atividades que implicam a libertação de partículas ultrafinas em valores superiores a 70% em relação às outras partículas (fração fina e grossa).

Por último, mas não menos importante, deve ser prestada toda a informação e formação dos trabalhadores, no que concerne à interpretação dos dados das fichas de segurança face à introdução de novos materiais com novos riscos associados, bem como, à utilização apropriada dos equipamentos de proteção individual quando necessários.

Este estudo deve ser replicado noutros contextos onde predomine a exposição a fumos de soldadura, para confirmar os resultados das monitorizações ambientais que foram preditivas de exposição real confirmada pelos resultados do indicador biológico crómio. A confirmação da exposição nos outros trabalhadores da Empresa, mostrou que a exposição é mais ampla que o local específico onde se procede à soldadura.

Perspetivas Futuras

Realizar um estudo comparativo de monitorização das partículas à escala micro (PM_{10} , $PM_{2,5}$) e à escala nano ($PM_{0,1}$), determinado a quota parte de cada fração.

É recomendável também um estudo mais aprofundado sobre os efeitos na saúde, tanto a nível do sistema respiratório dos trabalhadores, bem como, a nível de efeitos cancerígenos, mutagénicos ou tóxicos para a reprodução.

É necessário a harmonização das metodologias de avaliação (ambiental e biológica) de forma a produzir dados comparáveis entre os processos, porque a natureza das nanopartículas, os métodos, as quantidades utilizadas, a duração, a frequência das tarefas, a capacidade de as mesmas se manterem em suspensão no ar, as superfícies de trabalho e os meios de proteção existentes (coletivos e individuais), constituem os principais parâmetros que influenciam o grau de exposição profissional.

O tipo de processos de soldadura, os fumos de soldadura, a duração da exposição, os materiais usados (base, adição e revestimentos), o uso de equipamentos de proteção (coletiva e individual), juntamente com eventuais hábitos tabágicos, podem explicar a aparente diversidade de dados encontrados na literatura.

Assim, e face há existência de múltiplos processos de soldadura, com uma ampla variedade de materiais, e com uma vasta gama de condições, sem dúvida que todas estas variáveis contribuem para enormes desafios na qualificação e quantificação da exposição profissional a fumos de soldadura e na avaliação de resultados de saúde para soldadores em geral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Manganese [Internet]. Atlanta: ATSDR; 2012. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.pdf>
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Chromium [Internet]. Atlanta: ATSDR; 2012. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>
3. Fortunato E. As metas da nanotecnologia: aplicações e implicações. Lisboa: FTC; 2005. 10 p.
4. Berlinger B, Ellingsen DG, Náray M, Záray G, Thomassen Y. A study of the bio-accessibility of welding fumes. *J Environ Monit*. 2008 Dec;10(12):1448–53.
5. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Welding, molybdenum trioxide, and indium tin oxide [Internet]. Lyon: IARC; 2017. Available from: <http://publications.iarc.fr/569>
6. Rahmani AH, Al-Hurabi AA, Joseph RJ, Babiker AY. Study of work related respiratory symptoms among welding workers. *Asian J Pharm Clin Res*. 2018;11(2):97–9.
7. MacLeod JS, Harris MA, Tjepkema M, Peters PA, Demers PA. Cancer risks among welders and occasional welders in a National Population-Based Cohort Study: Canadian Census Health and Environmental Cohort. *Saf Health Work*. 2017;8(3):258–66.
8. Mannetje A, Brennan P, Zaridze D, Szeszenia-Dabrowska N, Rudnai P, Lissowska J, et al. Welding and lung cancer in Central and Eastern Europe and the United Kingdom. *Am J Epidemiol*. 2012 Apr 1;175(7):706–14.
9. Sharifian SA, Loukzadeh Z, Shojaoddiny-Ardekani A, Aminian O. Pulmonary adverse effects of welding fume in automobile assembly welders. *Acta Med Iran*. 2011;49(2):98–102.
10. Direcção-Geral de Saúde. Programa Nacional de Saúde Ocupacional: 2º ciclo: 2013/2017 [Internet]. Lisboa: DGS; 2013. Available from: <https://www.dgs.pt/saude-ocupacional/programa-nacional4.aspx>
11. Sousa-Uva A. Diagnóstico e gestão do risco em saúde ocupacional. Lisboa: ISHST; 2006. 175 p.
12. World Health Organization. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005 [Internet]. Geneva: WHO; 2005. 22 p. Available from: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?sequence=1
13. Camner P, Bakke B. Nose or mouth breathing? *Environ Res*. 1980;21(2):394–8.
14. Dockery DW, Pope CA, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. Cities. *N Engl J Med*. 1993 Dec 9;329(24):1753–9.
15. Pope CA. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic

- mechanisms and who's at risk? *Environ Health Perspect.* 2000 Aug;108 Suppl:713–23.
16. Pope CA. Air pollution and health: good news and bad. *N Engl J Med.* 2004 Sep 9;351(11):1132–4.
 17. Ibalid-Mulli A, Wichmann H-E, Kreyling W, Peters A. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles. *J Aerosol Med.* 2002;15(2):189–201.
 18. Penttinen P, Timonen KL, Tiittanen P, Mirme A, Ruuskanen J, Pekkanen J. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *Eur Respir J.* 2001 Mar 1;17(3):428–35.
 19. Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am J Respir Crit Care Med.* 1997 Apr;155(4):1376–83.
 20. Rückerl R, Ibalid-Mulli A, Koenig W, Schneider A, Woelke G, Cyrys J, et al. Air pollution and markers of inflammation and coagulation in patients with coronary heart disease. *Am J Respir Crit Care Med.* 2006 Feb 15;173(4):432–41.
 21. Donaldson K, Schinwald A, Murphy F, Cho WS, Duffin R, Tran L, et al. The biologically effective dose in inhalation nanotoxicology. *Acc Chem Res.* 2013;46(3):723–32.
 22. Garshick E, Laden F, Hart JE, Rosner B, Smith TJ, Dockery DW, et al. Lung cancer in railroad workers exposed to diesel exhaust. *Environ Health Perspect.* 2004 Nov;112(15):1539–43.
 23. Gwinn MR, Vallyathan V. Nanoparticles: health effects: pros and cons. *Environ Health Perspect.* 2006 Dec;114(12):1818–25.
 24. Hett A. Nanotechnology small matter, many unknowns. Zurich: Swiss Reinsurance Company; 2004. 56 p.
 25. Maynard AD, Kuempel ED. Airborne nanostructured particles and occupational health. *J Nanoparticle Res.* 2005;7(6):587–614.
 26. National Institute for Occupational Safety and Health. Approaches to safe nanotechnology: managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials [Internet]. Cincinnati: NIO; 2009. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>
 27. Oberdörster G, Yu CP. The carcinogenic potential of inhaled diesel exhaust: a particle effect? *J Aerosol Sci.* 1990 Jan;21:S397–401.
 28. Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ Health Perspect.* 2005 Jul;113(7):823–39.
 29. Pope CA, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA.* 2002 Mar 6;287(9):1132–41.
 30. Safe Work Australia. Work health and safety assessment tool for handling engineered nanomaterials [Internet]. 2010. Available from: <https://www.safeworkaustralia.gov.au/doc/work-health-and-safety-assessment-tool-handling-engineered-nanomaterials>
 31. Schulte PA, Iavicoli I, Rantanen JH, Dahmann D, Iavicoli S, Pipke R, et al. Assessing the

- protection of the nanomaterial workforce. *Nanotoxicology*. 2016 Aug 8;10(7):1013–9.
32. Shvedova AA, Kisin ER, Mercer R, Murray AR, Johnson VJ, Potapovich AI, et al. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*. 2005 Nov;289(5):L698-708.
 33. The Royal Society, The Royal Academy of Engineering. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *Neuroradiology* [Internet]. 2004;46(July):618–618. Available from: <http://royalsociety.org/policy/publications/2004/nanoscience-nanotechnologies/>
 34. Walsh S, Medley T. Environmental Defense - DuPont: nano risk framework [Internet]. Wilmington; Washington; 2007. Available from: <https://denix.osd.mil/cmrmpecmr/nanomaterials/evaluation/toxics/env-defense-dupont-nano-risk-framework/>
 35. Aitken R, KS C, Tran C. Nanoparticles: an occupational hygiene review [Internet]. Suffolk: HSE Books; 2004. Available from: <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf>
 36. Ambroise D, Wild P, Moulin J-J. Update of a meta-analysis on lung cancer and welding. *Scand J Work Environ Health*. 2006 Feb;32(1):22–31.
 37. Antonini JM, Stone S, Roberts JR, Chen B, Schwegler-Berry D, Afshari AA, et al. Effect of short-term stainless steel welding fume inhalation exposure on lung inflammation, injury, and defense responses in rats. *Toxicol Appl Pharmacol*. 2007 Sep 15;223(3):234–45.
 38. Baua B. Nanotechnology: Health and environmental risks of nanomaterials [Internet]. Federal Institute for Occupational Safety and Health; 2007. Available from: https://www.bfr.bund.de/cm/349/nanotechnology_health_and_environmental_risks_of_nanomaterials_research_strategy_final_version.pdf
 39. Borm PJA, Robbins D, Haubold S, Kuhlbusch T, Fissan H, Donaldson K, et al. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Part Fibre Toxicol*. 2006 Aug 14;3:11.
 40. Castranova V. From coal mine dust to quartz: mechanisms of pulmonary pathogenicity. *Inhal Toxicol*. 2000 Jan;12 Suppl 3:7–14.
 41. Chalupa DC, Morrow PE, Oberdörster G, Utell MJ, Frampton MW. Ultrafine particle deposition in subjects with asthma. *Environ Health Perspect*. 2004 Jun;112(8):879–82.
 42. Pascal LE, Tessier DM. Cytotoxicity of chromium and manganese to lung epithelial cells in vitro. *Toxicol Lett*. 2004 Mar;147(2):143–51.
 43. Flynn MR, Susi P. Local exhaust ventilation for the control of welding fumes in the construction industry: a literature review. *Ann Occup Hyg*. 2012;56(7):764–76.
 44. Khadem M, Golbabaie F, Hosseini M, Hassani H, Ghahri A, Divani R, et al. Exposure to metal fumes among confined spaces welders. *Ital J Occup Environ Hyg*. 2012;3(4):196–202.
 45. Pascal LE, Tessier DM. Cytotoxicity of chromium and manganese to lung epithelial cells in vitro. *Toxicol Lett*. 2004 Mar;147(2):143–51.

46. Golbabaie F, Khadem M. Air pollution in welding processes: assessment and control methods. In: Current Air Quality Issues. InTech; 2015. p. 33–63.
47. Kakkar P, Jaffery FN. Biological markers for metal toxicity. Environ Toxicol Pharmacol. 2005 Feb;19(2):335–49.
48. Guerreiro CL. Avaliação de emissões de nanopartículas resultantes de processos de soldadura por fusão em aços [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 2012. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/8471>
49. Forti E, Salovaara S, Cetin Y, Bulgheroni A, Tessadri R, Jennings P, et al. In vitro evaluation of the toxicity induced by nickel soluble and particulate forms in human airway epithelial cells. Toxicol Vitro. 2011;25(2):454–61.
50. Boecking R. Value added by welding technology in Germany and the EU in 2017: are technology and DVS interesting for the up-and-coming generation in the skilled trades and the academic field? In: The 4th IIW South-East European Welding Congress, Belgrade, Serbia, October 10 – 13, 2018. Belgrade: EWF; 2018.
51. United States Environmental Protection Agency. Air quality criteria for particulate matter [Internet]. Washington, D.C.; 2004 p. 900. Available from: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903>
52. Louro H, Borges T, Silva MJ. Nanomateriais manufaturados: novos desafios para a saúde pública. Rev Port Saude Publica. Escola Nacional de Saúde Pública; 2013;31(2):145–57.
53. World Health Organization. Air quality guidelines for Europe [Internet]. 2nd ed. Geneva: WHO; 2000. 1-8 p. Available from: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines-for-europe>
54. Pacheco RP, Gomes JF, Miranda RM, Quintino ML. Evaluation of the amount of nanoparticles emitted in welding fume from stainless steel using different shielding gases. Inhal Toxicol. 2017;29(6):282–9.
55. ISO/TS 12901-1. Nanotechnologies: occupational risk management applied to engineered nanomaterials: Part 1: Principles and approaches. Geneva; 2012.
56. Pope CA, Dockery DW. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. J Air Waste Manag Assoc. 2006;56(6):709–42.
57. Agência Portuguesa do Ambiente. Estratégia nacional para o ar 2020: emissões atmosféricas e qualidade do ar ambiente: enquadramento e diagnóstico [Internet]. Lisboa: APA; 2015. Available from: https://www.apambiente.pt/_zdata/DAR/Ar/ENAR_01_RelatorioSintese_vf.pdf
58. Kelly FJ, Fussell JC. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. Atmos Environ. 2012 Dec;60:504–26.
59. Reis MF, Albuquerque P. Nanotecnologias e nanopartículas: oportunidades e desafios. Riscos Profissionais: Informação de Doenças Profissionais e Fatores de Risco [Internet]. 2011;N.º 1, Abr. Available from: http://www.seg-social.pt/documents/10152/156147/riscos_profissionais_1/f1b9d65f-863a-4f77-9ccc-980409628075

60. Pereira T. Avaliação de emissões de nanopartículas resultantes dos processos de soldadura TIG e SER [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 2013. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/10866>
61. NP 1796 2007: Segurança e saúde do trabalho valores limite de exposição profissional a agentes químicos. Lisboa: IPQ; 2007.
62. Xia T, Li N, Nel AE. Potential health impact of nanoparticles. *Annu Rev Public Health*. 2009;30(1):137–50.
63. Matos L, Santos P, Barbosa F. As nanopartículas em ambientes ocupacionais. *Segurança* [Internet]. 2011;Maio/Junho(Maio/Junho):10–4. Available from: <http://hdl.handle.net/10400.9/2099>
64. Popović O, Prokić-Cvetković R, Burzić M, Lukić U, Beljić B. Fume and gas emission during arc welding: Hazards and recommendation. *Renew Sustain Energy Rev*. 2014;37:509–16.
65. ISO/TS 80004-1. Nanotecnologias Vocabulário Parte 1: Terminologia de base. Lisboa: IPQ; 2016.
66. Albuquerque P, Gomes J, Reis M. Breve análise das implicações para a saúde humana do uso das nanotecnologias. *Segurança*. 2011;204:21–5.
67. Chrome et chromates. In: Base de données Biotox [Internet]. 2018. p. 102–7. Available from: <http://www.inrs.fr/publications/bdd/biotox.html>
68. Albuquerque P, Gomes J, Reis M. Análise das implicações para a saúde humana do uso das nanotecnologias. *Técnica Rev Eng*. 2013;1(1):21–5.
69. Bento MA. Avaliação de emissões de nanopartículas resultantes do processo de soldadura MAG [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: Nova de Lisboa, Lisboa; 2013. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/10865>
70. National Science and Technology Council. Strategy for nanotechnology-related environmental, health, and safety research [Internet]. Arlington: NCTC; 2008. Available from: <https://www.nano.gov/node/254>
71. Dowling A, Clift R, Grobert N, Hutton D, Oliver R, O'Neill O, et al. Nanotechnologies: nanoscience and opportunities and uncertainties. London: The Royal Society; 2004.
72. Nakadate T, Aizawa Y, Yagami T, Zheg YQ, Kotani M, Ishiwata K. Change in obstructive pulmonary function as a result of cumulative exposure to welding fumes as determined by magnetopneumography in Japanese arc welders. *Occup Environ Med*. 1998 Oct;55(10):673–7.
73. Contreras GR, Chan-Yeung M. Bronchial reactions to exposure to welding fumes. *Occup Environ Med* [Internet]. 1997 Nov;54(11):836–9. Available from: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC1128957>
74. Pietroiusti A, Bergamaschi E, Campagna M, Campagnolo L, De Palma G, Iavicoli S, et al. The unrecognized occupational relevance of the interaction between engineered nanomaterials and the gastro-intestinal tract: a consensus paper from a multidisciplinary working group. Part *Fibre Toxicol*. 2017;14(1):47.
75. Xu Y. Fine and ultrafine particle exposure: health effects and biomarkers [Internet] [dissertation]. [Lund]: Lund University; 2017. Available from: https://lup.lub.lu.se/search/ws/files/18130833/e_nailing_version_Yiyi.pdf

76. Hannu T, Piipari R, Toskala E. Immediate hypersensitivity type of occupational laryngitis in a welder exposed to welding fumes of stainless steel. *Am J Ind Med*. 2006 May;49(5):402–5.
77. Hannu T, Piipari R, Kasurinen H, Keskinen H, Tuppurainen M, Tuomi T. Occupational asthma due to manual metal-arc welding of special stainless steels. *Eur Respir J*. 2005 Oct;26(4):736–9.
78. Al-Khlaiwi T, Meo SA. Health hazards of welding fumes. *Saudi Med J*. 2003;24(11):1176–82.
79. Antonini JM. Health effects of welding. *Crit Rev Toxicol*. 2003 Jan 29;33(1):61–103.
80. World Health Organization. Conceptual framework for the international classification for patient safety: version 1.1: final technical report [Internet]. 2009. Available from: https://www.who.int/patientsafety/taxonomy/icps_full_report.pdf
81. World Health Organization. WHO guidelines on protecting workers from potential risks of manufactured nanomaterials. Geneva: WHO; 2017. 94 p.
82. Kaehn L, Kibogy J, Parette D, Wischmeier B. Welding fume control: regulations and processes ENVH 557 workplace exposure controls [Internet]. 2008. Available from: http://courses.washington.edu/envh557/protected/misc_docs/WeldingFume.pdf
83. American Welding Society. Standard welding terms and definitions [Internet]. Miami; 2009 p. 127. Available from: https://global.ihc.com/doc_detail.cfm?document_name=AWS_A3.0M%2FA3.0&item_s_key=00540677&rid=GS
84. International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: chromium, nickel and welding [Internet]. Lyon: IARC; 1990. 96 p. Available from: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono49.pdf>
85. Gomes J. Higiene e segurança em soldadura. Lisboa: Instituto de Soldadura e Qualidade; 1992.
86. Santos J, Quintino L. Processos de soldadura. Oeiras: ISQ; 1993.
87. Sowards W, Lippold JC, Dickinson DW, Ramirez AJ, Dickinson DW, Lippold JC. Characterization of welding fume from SMAW Electrodes: Part I: Size and mass distributions, fume generation rates, and chemistry are compared for three SMAW electrodes. *Weld Res*. 2008;87(April):106–12.
88. Rosado TMV. Inovação do processo MIG / MAG: análise de produtividade e emissão de fumos [master's thesis]. [Lisboa]: Instituto Superior Técnico; 2008.
89. Pacheco RP. Correlação entre macro e nanopartículas emitidas em fumos de soldadura MAG de aços inoxidáveis com diferentes gases de protecção [Internet] [master's dissertation]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 2015. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/17033>
90. Yousefieh M, Shamanian M, Saatchi A. Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method. *J Alloys Compd*. 2011 Jan;509(3):782–8.

91. Senthil Kumar T, Balasubramanian V, Sanavullah MY. Influences of pulsed current tungsten inert gas welding parameters on the tensile properties of AA 6061 aluminium alloy. *Mater Des.* 2007 Jan;28(7):2080–92.
92. Gokhale AA, Tzavaras D., Brody HD, Ecer GM. Proceedings of conference on grain refinement in casting and welds. St Louis (MO): TMS-AIME; 1992. 223 – 247 p.
93. Giridharan PK, Murugan N. Optimization of pulsed GTA welding process parameters for the welding of AISI 304L stainless steel sheets. *Int J Adv Manuf Technol.* 2009 Jan 9;40(5–6):478–89.
94. Almeida J. Exposição a fumos de soldadura: quais os fatores de risco? [Internet]. [Lisboa]: Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa; 2013. Available from: <http://hdl.handle.net/10400.21/2894>
95. Gerken JM. Gas tungsten arc welding. James F. Lincoln Arc Welding Foundation; 1991. 42 p.
96. Lucas W. Tig and plasma welding: process techniques, recommended practices and applications. 1st ed. sawston: Woodhead Publishing; 1990. 112 p.
97. Delgado LC. Estudos e desenvolvimento do processo TIG com alimentação automática de arame [Internet] [master's dissertation]. [Santa Catarina]: Universidade Federal de Santa Catarina; 2000. Available from: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/79168>
98. Murphy AB. The effects of metal vapour in arc welding. *J Phys D Appl Phys.* 2010 Nov 3;43(43):434001.
99. Murphy AB, Tanaka M, Tashiro S, Sato T, Lowke JJ. A computational investigation of the effectiveness of different shielding gas mixtures for arc welding. *J Phys D Appl Phys.* 2009 Jun 7;42(11):115205.
100. Norrish J. Advanced welding processes. Heidelberg: Springer Netherlands; 1992.
101. Pereira C. Contribuição para a caracterização da emissão de nanopartículas em processos de soldadura e avaliação de riscos decorrentes do processo [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: ISEL; 2014. Available from: <http://repositorio.ipl.pt/handle/10400.21/3308>
102. Paton BE, Lebedev A V. Control of melting and electrode metal transfer in CO 2 welding. *Weld Int.* 1990 Jan;4(4):257–60.
103. Anzehaee MM, Haeri M. Estimation and control of droplet size and frequency in projected spray mode of a gas metal arc welding (GMAW) process. *ISA Trans.* 2011 Jul;50(3):409–18.
104. Scotti A, Ponomarev V, Lucas W. A scientific application oriented classification for metal transfer modes in GMA welding. *J Mater Process Technol.* 2012 Jun;212(6):1406–13.
105. Pires I, Quintino L, Miranda RM. Analysis of the influence of shielding gas mixtures on the gas metal arc welding metal transfer modes and fume formation rate. *Mater Des.* 2007 Jan;28(5):1623–31.
106. Jenkins NT, Eagar TW, Pierce G. Particle size distribution of gas metal and FLux cored arc welding fumes. *Weld J.* 2005;84(October):156–63.

107. Gonser M, Hogan T. Arc welding health effects, fume formation mechanisms, and characterization methods. In: Sudnik W, editor. *Arc Welding*. Wladislav: Intech; 2011. p. 320.
108. Zimmer AT, Biswas P. Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes. *J Aerosol Sci*. 2001 Aug;32(8):993–1008.
109. Voitkevich V. *Welding fumes: formation, properties and biological effects*. Cambridge: Abington; 1995. 110 p.
110. Gomes J, Guerreiro C, Lavrador D, Carvalho P, Miranda R. TEM analysis as a tool for toxicological assessment of occupational exposure to airborne nanoparticles from welding. *Microsc Microanal*. 2013;19(Suppl 4):153–4.
111. Ascenço CG, Gomes JFP, Cosme NM, Miranda RM. Analysis of welding fumes: a short note on the comparison between two sampling techniques. *Toxicol Environ Chem*. 2005;87(3):345–9.
112. Cena LG, Chisholm WP, Keane MJ, Cumpston A, Chen BT. Size distribution and estimated respiratory deposition of total chromium, hexavalent chromium, manganese, and nickel in gas metal arc welding fume aerosols. *Aerosol Sci Technol*. 2014;48(12):1254–63.
113. Eisler R. *Handbok of chemical risk assessment: health hazards to humans, plants, and animals*. Boca Raton: CRC Press; 2000. 76 p.
114. Lavrador DF. *Estudo de avaliação de emissões de nanopartículas na soldadura por fricção linear de ligas de alumínio* [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 2012. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/8256>
115. Krajnak K, Sriram K, Johnson C, Roberts JR, Mercer R, Miller GR, et al. Effects of pulmonary exposure to chemically-distinct welding fumes on neuroendocrine markers of toxicity. *J Toxicol Environ Heal - Part A Curr Issues*. 2017;80(5):301–14.
116. Santos M, Almeida A. Soldadores: principais riscos e fatores de risco laborais, doenças profissionais associadas e medidas de proteção recomendadas. *Rev Port Saúde Ocup*. 2017 Jun 30;3:S53–64.
117. Baker MG, Criswell SR, Racette BA, Simpson CD, Sheppard L, Checkoway H, et al. Neurological outcomes associated with low-level manganese exposure in an inception cohort of asymptomatic welding trainees. *Scand J Work Environ Health*. 2015 Jan;41(1):94–101.
118. Ferreira AM da C. *Qualidade do ar interior em escolas e saúde das crianças* [Internet] [dissertation]. [Coimbra]: Universidade de Coimbra; 2014. Available from: <http://hdl.handle.net/10316/26262>
119. Mühlfeld C, Rothen-Rutishauser B, Blank F, Vanhecke D, Ochs M, Gehr P. Interactions of nanoparticles with pulmonary structures and cellular responses. *Am J Physiol Cell Mol Physiol*. 2008 May;294(5):L817–29.
120. Oberdörster G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. Brown LM, Collings N, Harrison RM, Maynard AD, Maynard RL, editors. *Philos Trans R Soc London Ser A Math Phys Eng Sci*. 2000 Oct 15;358(1775):2719–40.

121. Nemmar A, Hoet PHM, Vanquickenborne B, Dinsdale D, Thomeer M, Hoylaerts MF, et al. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*. 2002 Jan 29;105(4):411–4.
122. Stratmeyer ME, Goering PL, Hitchins VM, Umbreit TH. What we know and don't know about the bioeffects of nanoparticles: developing experimental approaches for safety assessment. *Biomed Microdevices*. 2010 Aug 4;12(4):569–73.
123. Elder A, Gelein R, Silva V, Feikert T, Opanashuk L, Carter J, et al. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system. *Environ Health Perspect*. 2006;114(8):1172–8.
124. Buzea C, Pacheco II, Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*. 2007 Dec 21;2(4):MR17-MR71.
125. Antonini JM, Taylor MD, Zimmer AT, Roberts JR. Pulmonary responses to welding fumes: role of metal constituents. *J Toxicol Environ Heal - Part A*. 2004;67(3):233–49.
126. Christensen SW, Bonde J, Omland Ø. A prospective study of decline in lung function in relation to welding emissions. *J Occup Med Toxicol*. 2008;3(1):6.
127. Palmer KT. Inflammatory responses to the occupational inhalation of metal fume. *Eur Respir J*. 2006 Feb 1;27(2):366–73.
128. Meeker JD, Rossano MG, Protas B, Diamond MP, Puscheck E, Daly D, et al. Cadmium, lead, and other metals in relation to semen quality: human evidence for molybdenum as a male reproductive toxicant. *Environ Health Perspect*. 2008 Nov;116(11):1473–9.
129. d'Errico A, Pasian S, Baratti A, Zanelli R, Alfonzo S, Gilardi L, et al. A case-control study on occupational risk factors for sino-nasal cancer. *Occup Environ Med*. 2009 Jul;66(7):448–55.
130. Kelleher P, Pacheco K, Newman LS. Inorganic dust pneumonias: the metal-related parenchymal disorders. *Environ Health Perspect*. 2000 Aug;108(suppl 4):685–96.
131. Navas-Acien A, Sharrett AR, Silbergeld EK, Schwartz BS, Nachman KE, Burke TA, et al. Arsenic exposure and cardiovascular disease: a systematic review of the epidemiologic evidence. *Am J Epidemiol*. 2005 Dec 1;162(11):1037–49.
132. Fang SC, Eisen EA, Cavallari JM, Mittleman MA, Christiani DC. Circulating adhesion molecules after short-term exposure to particulate matter among welders. *Occup Environ Med*. 2010 Jan 1;67(1):11–6.
133. Direção-Geral da Saúde. Programa nacional de saúde ocupacional (PNSOC): extensão 2018-2020 [Internet]. Lisboa: DGS; 2018. Available from: [http://www.act.gov.pt/\(pt-PT\)/SobreACT/QuemSomos/Paginas/default.aspx](http://www.act.gov.pt/(pt-PT)/SobreACT/QuemSomos/Paginas/default.aspx)
134. Mills NL, Amin N, Robinson SD, Anand A, Davies J, Patel D, et al. Do inhaled carbon nanoparticles translocate directly into the circulation in humans? *Am J Respir Crit Care Med*. 2006 Feb 15;173(4):426–31.
135. Takenaka S, Karg E, Kreyling WG, Lentner B, Möller W, Behnke-Semmler M, et al. Distribution pattern of inhaled ultrafine gold particles in the rat lung. *Inhal Toxicol*. 2006 Jan 6;18(10):733–40.

136. Woldeyohannes M, Bergevin Y, Mgeni AY, Theriault G. Respiratory problems among cotton textile mill workers in Ethiopia. *Br J Ind Med*. 1991 Feb;48(2):110–5.
137. Decreto Regulamentar n.º 76/2007 de 17 de Julho [Internet]. Lisboa; 2007 p. 4499–543. Available from: <https://dre.pt/application/conteudo/636180>
138. Sardinha CA. A importância da espirometria na deteção precoce de alterações ventilatórias obstrutivas em adultos [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa; 2014. Available from: <http://hdl.handle.net/10400.21/4231>
139. International Agency for Research on Cancer. Chromium, nickel and welding. Lyon: IARC; 1990. 257-445 p.
140. National Occupational Health and Safety Commission. Manual handling. Canberra: NOHSC; 1990.
141. Erhabor GE, Fatusi S, Obembe OB. Pulmonary functions in ARC-welders in Ile-Ife, Nigeria. *East Afr Med J*. 2001 Sep;78(9):461–4.
142. De Flora S. Threshold mechanisms and site specificity in chromium(VI) carcinogenesis. *Carcinogenesis*. 2000;21(4):533–41.
143. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). TLVs and BEIs, threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Cincinnati: Signature Publications; 2011.
144. Sajedifar J, Kokabi AH, Dehghan SF, Mehri A, Azam K, Golbabaie F. Evaluation of operational parameters role on the emission of fumes. *Ind Health*. 2018 Jun 1;56(3):198–206.
145. Guerreiro C, Gomes JF, Carvalho P, Santos TJG, Miranda RM, Albuquerque P. Characterization of airborne particles generated from metal active gas welding process. *Inhal Toxicol*. 2014;26(6):345–52.
146. Pires I, Quintino L, Miranda RM. Analysis of the influence of shielding gas mixtures on the gas metal arc welding metal transfer modes and fume formation rate. *Mater Des*. 2007;28(5):1623–31.
147. Prista J, Sousa-Uva A. A utilização de indicadores biológicos em saúde ocupacional. *Rev Port Saúde Pública* [Internet]. 2006;V. Tematic(4):45–54. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/17031>
148. International Labour Organization. Report VI of International Labour Conference, 104th Session: Labour protection in a transforming world of work - A recurrent discussion on the strategic objective of social protection (labour protection). Geneva: International Labour Office; 2015.
149. Félix AMT. Fichas toxicológicas. Lisboa: ARSCentro; 2007.
150. Prista J, Sousa-Uva A. Aspectos gerais de toxicologia para médicos do trabalho. Lisboa: ENSP-UNL; 2002.
151. Liu J, Goyer RA, Waalkes MP. Toxic effects of metals. In: Klaassen CD, editor. Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons. 7th ed. New York: McGraw-Hill Medical; 2007. p. 931.

152. Tola S, Kilpiö J, Virtamo M, Haapa K. Urinary chromium as an indicator of the exposure of welders to chromium. *Scand J Work Environ Health*. 1977 Dec;3(4):192–202.
153. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ToxGuide for chromium [Internet]. Atlanta; 2012. Report No.: CAS# 7440-47-3. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-7.pdf>
154. International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 66: human respiratory tract model for radiological protection [Internet]. Ottawa: ICRP Publications; 1994. Available from: [http://www.icrp.org/publication.asp?id=icrp publication 66](http://www.icrp.org/publication.asp?id=icrp%20publication%2066)
155. Welinder H, Littorin M, Gullberg B, Skerfving S. Elimination of chromium in urine after stainless steel welding. *Scand J Work Environ Heal*. 1983;9(5):397–403.
156. Stridsklev IC, Schaller K-HH, Langard S, Langård S. Monitoring of chromium and nickel in biological fluids of stainless steel welders using the flux-cored-wire (FCW) welding method. *Int Arch Occup Environ Health*. 2004 Nov 6;77(8):587–91.
157. Cavalleri A, Minoia C. Serum and erythrocyte chromium distribution and urinary elimination in persons occupationally exposed to chromium (VI) and chromium (III). *G Ital Med Lav*. 1985 Jan;7(1):35–8.
158. Gylseth B, Gundersen N, Langård S. Evaluation of chromium exposure based on a simplified method for urinary chromium determination. *Scand J Work Environ Health*. 1977 Mar;3(1):28–31.
159. Kiilunen M, Kivisto H, Ala-Laurila P, Tossavainen A, Aitio A. Exceptional pharmacokinetics of trivalent chromium during occupational exposure to chromium lignosulfonate dust. *Scand J Work Environ Health*. 1983 Jun;9(3):265–71.
160. Mancuso TF. Chromium as an industrial carcinogen: Part II. Chromium in human tissues. *Am J Ind Med*. 1997 Feb;31(2):140–7.
161. Minoia C, Cavalleri A. Chromium in urine, serum and red blood cells in the biological monitoring of workers exposed to different chromium valency states. *Sci Total Environ*. 1988 Jun 1;71(3):323–7.
162. Randall JA, Gibson RS. Serum and Urine Chromium as Indices of Chromium Status in Tannery Workers. *Exp Biol Med*. 1987 May 1;185(1):16–23.
163. Paustenbach DJ, Panko JM, Fredrick MM, Finley BL, Proctor DM. Urinary chromium as a biological marker of environmental exposure: what are the limitations? *Regul Toxicol Pharmacol*. 1997 Aug;26(1):S23–34.
164. Anderson RA, Polansky MM, Bryden NA, Patterson KY, Veillon C, Glinsmann WH. Effects of chromium supplementation on urinary Cr excretion of human subjects and correlation of Cr excretion with selected clinical parameters. *J Nutr*. 1983;113(2):276–81.
165. Anderson RA. Chromium metabolism and its role in disease processes in man. *Clin Physiol Biochem*. 1986;4(1):31–41.
166. Donaldson RM, Barreras RF. Intestinal absorption of trace quantities of chromium. *J Lab Clin Med*. 1966 Sep;68(3):484–93.
167. Kollmeier H, Seemann JW, Rothe G, Muller KM, Wittig P. Age, sex, and region adjusted concentrations of chromium and nickel in lung tissue. *Occup Environ Med*. 1990 Oct 1;47(10):682–7.

168. World Health Organization. Chromium. In: Air Quality Guidelines [Internet]. 2nd ed. WHO; 2000. p. 1–14. Available from: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/123074/AQG2ndEd_6_4Chromium.PDF
169. Institute of Medicine Panel on Micronutrients. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc [Internet]. Washington, D.C.: National Academies Press; 2001. Available from: <http://www.nap.edu/catalog/10026>
170. Hamilton J, Wetterhahn K. Chromium. In: Seiler H., Sigel H, Sigel A, editors. Handbook on toxicity of inorganic compounds. New York: Marcel Dekker; 1988. p. 239–50.
171. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Decision guide for identifying substance- specific data needs related to toxicological profiles: Notice. ATSDR; 1989.
172. Burrows D. Chromium: metabolism & toxicity. Boca Raton: CRC Press; 1983.
173. Bertram J, Brand P, Schettgen T, Lenz K, Purrio E, Reisgen U, et al. Human biomonitoring of chromium and nickel from an experimental exposure to manual metal arc welding fumes of low and high alloyed steel. *Ann Occup Hyg*. 2015;59(4):467–80.
174. Kortenkamp A. Problems in the biological monitoring of chromium(VI) exposed individuals. *Biomarkers*. 1997;2(2):73–9.
175. Jankovic J. Searching for a relationship between manganese and welding and Parkinson's disease. *Neurology*. 2005;64(12):2021–8.
176. Pesch B, Weiss T, Kendzia B, Henry J, Lehnert M, Lotz A, et al. Levels and predictors of airborne and internal exposure to manganese and iron among welders. *J Expo Sci Environ Epidemiol*. 2012;22(3):291–8.
177. Ketlyn G. Manganês, mercúrio, alumínio, cromo: toxicologia [Internet]. EBAH. [cited 2018 May 18]. Available from: <https://www.ebah.com.br/content/ABAAAfijQAH/manganes-mercúrio-aluminio-cromo-toxicologia>
178. Kaji H, Ohsaki Y, Rokujo C, Higashi T, Fujino A, Kamada T. Determination of blood and urine manganese (Mn) concentrations and the application of static sensography as the indices of Mn-exposure among Mn-refinery workers. *J UOEH*. 1993 Dec 1;15(4):287–96.
179. Crossgrove J, Zheng W. Manganese toxicity upon overexposure. *NMR Biomed*. 2004 Dec;17(8):544–53.
180. Abdel-Hamid M., El-Desoky S., Magdi SM. Estimation of manganese in blood between exposed workers to different concentrations at industrial unit. *Egypt J Pharm Sci*. 1990;31:143–50.
181. Alessio L, Apostoli P, Ferioli A, Lombardi S. Interference of Manganese on neuroendocrinal system in exposed workers. *Biol Trace Elem Res*. 1989 Jul;21(1):249–53.
182. Järvisalo J, Olkinuora M, Kiilunen M, Kivistö H, Ristola P, Tossavainen A, et al. Urinary and blood manganese in occupationally nonexposed populations and in manual metal arc welders of mild steel. *Int Arch Occup Environ Health*. 1992;63(7):495–501.

183. Roels HA, Ghyselen P, Buchet JP, Ceulemans E, Lauwerys RR. Assessment of the permissible exposure level to manganese in workers exposed to manganese dioxide dust. *Br J Ind Med*. 1992 Jan;49(1):25–34.
184. Bertinchamps A, Miller S, Cotzias G. Interdependence of routes excreting manganese. *Am J Physiol Content*. 1966 Jul;211(1):217–24.
185. Davis CD, Zech L, Greger JL. Manganese metabolism in rats: an improved methodology for assessing gut endogenous losses. *Proc Soc Exp Biol Med*. 1993 Jan;202(1):103–8.
186. Aschner M, Erikson KM, Dorman DC. Manganese dosimetry: species differences and implications for neurotoxicity. *Crit Rev Toxicol*. 2005 Jan;35(1):1–32.
187. Meeker JD, Susi P, Flynn MR. Hexavalent chromium exposure and control in welding tasks. *J Occup Environ Hyg*. 2010 Sep 30;7(11):607–15.
188. Mena I, Marin O, Fuenzalida S, Cotzias GC. Chronic manganese poisoning: clinical picture and manganese turnover. *Neurology*. 1967 Feb;17(2):128–36.
189. Martin CJ. Manganese neurotoxicity: connecting the dots along the continuum of dysfunction. *Neurotoxicology*. 2006 May;27(3):347–9.
190. Jiang Y, Zheng W. Cardiovascular toxicities upon manganese exposure. *Cardiovasc Toxicol*. 2005;5(4):345–54.
191. Akoume MY, Tuchweber B, Plaa GL, Yousef IM. The role of mdr2 in manganese-bilirubin induced cholestasis in mice. *Toxicol Lett*. 2004;148(1–2):41–51.
192. Mas A. Hepatic encephalopathy: From pathophysiology to treatment. *Digestion*. 2006;73(SUPPL. 1):86–93.
193. Faustman EM, Omenn GS. Risk assessment. In: Klaassen CD, editor. *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons*. 7th ed. New York: McGraw-Hill Medical; 2008. p. 123–50.
194. Sousa-Uva A. *Trabalhadores saudáveis e seguros em locais de trabalho saudáveis e seguros*. Lisboa: Petrica Editores; 2011.
195. Decreto Legislativo nº 86, de 14/12/1989 [Internet]. Aprova os textos das Convenções nºs 135 e 161 e rejeita a de nº 143, da Organização Internacional do Trabalho - OIT; 1989. Available from: <http://legis.senado.leg.br/legislacao/DetalhaSigen.action?id=582277>
196. Resolução do Conselho de Ministros n.º 59/2008 de 1 de Abril de 2008 [Internet]. Lisboa; 2008 p. 1984–95. Available from: <https://data.dre.pt/eli/resolconsmin/59/2008/04/01/p/dre/pt/html>
197. Resolução do Conselho de Ministros nº 77/2015 de 18 de setembro [Internet]. Lisboa; 2009 p. 8318–24. Available from: <https://data.dre.pt/eli/resolconsmin/77/2015/09/18/p/dre/pt/html>
198. Sousa-Uva A, Serranheira F. *Saúde, doença e trabalho: ganhar ou perder a vida a trabalhar?* Loures: Diário de Bordo Editores; 2013.
199. Sousa-Uva A. Avaliação e gestão do risco em Saúde Ocupacional: algumas vulnerabilidades. *Rev Saúde Ocup*. 2006;6(September):6–14.
200. National Research Council. *Risk assessment in the Federal Government: managing the process*. Washington, D.C.: National Academies Press (US); 1983.

201. National Research Council. Science and judgement in risk assessment. Washington, DC: National Academy Press; 1994.
202. Graham KJ. Quality of life in the working environmental. Public Health Nursing. 1991 Jun;8(2):67–67.
203. Stewart P, Stenzel M. Exposure assessment in the occupational setting. Appl Occup Environ Hyg. 2000;15(5):435–44.
204. Viegas S. Estudo da exposição profissional a formaldeídos em laboratórios hospitalares de anatomia patológica [dissertation]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 2010.
205. Prista J. Exposição profissional a agentes químicos: uma velha realidade com novos contornos e desafios. In: Uva AS, editor. Trabalhadores saudáveis e seguros em locais de trabalho saudáveis e seguros. Lisboa: Petrica Editores; 2011.
206. Leplat J, Hoc J. Tarefa e actividade na análise psicológica de situações. In: Castilho JJ, Villena J, editors. Ergonomia: conceitos e métodos. Lisboa: Dinalivro; 2005. p. 197–211.
207. Nacional Research Council. Human exposure assessment for airborne pollutants. Washington, D.C.: National Academies Press; 1991.
208. World Health Organization. Biological monitoring of chemical exposure in the workplace: guidelines [Internet]. Geneva: WHO; 1996. Available from: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/41856>
209. Decreto-Lei n.º 24/2012 de 6 de fevereiro [Internet]. Lisboa; 2012 p. 580–9. Available from: <https://dre.pt/application/conteudo/543690>
210. Mutti A, Cavatorta A, Pedroni C, Borghi A, Giaroli C, Franchini I. The role of chromium accumulation in the relationship between airborne and urinary chromium in welders. Int Arch Occup Environ Health. 1979;43(2):123–33.
211. Santos SMR, Pinhal HR. Fumos de soldadura: avaliação de nanopartículas emitidas e sua influência na saúde dos trabalhadores expostos: Monitorização Biológica: Determinação de Crómio e de Manganês na Urina. Lisboa: INSA; 2018.
212. Freitas L. Gestão da segurança e saúde no trabalho: Volume I. Lisboa: Edições Universitárias Lusófonas; 2004.
213. Albuquerque PC, Gomes JF, Pereira CA, Miranda RM. Assessment and control of nanoparticles exposure in welding operations by use of a Control Banding Tool. J Clean Prod. 2015 Feb;89:296–300.
214. Paik SY, Zalk DM, Swuste P. Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. Ann Occup Hyg. 2008 Aug;52(6):419–28.
215. ISO/TS 12901-2. Nanotechnologies: occupational risk management applied to engineered nanomaterials: Part 2: Use of the control banding approach. Geneva; 2014.
216. Oberdörster G, Sharp Z, Atudorei V, Elder A, Gelein R, Kreyling W, et al. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. Inhal Toxicol. 2004 Jun;16(6–7):437–45.
217. Économiques Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces. 2015 p. 52.

218. Avino P, Manigrasso M, Pandolfi P, Tornese C, Settimi D, Paolucci N. Submicron particles during macro- and micro-weldings procedures in industrial Indoor environments and health implications for welding operators. *Metals (Basel)*. 2015 Jun 9;5(2):1045–60.
219. Gomes JFP, Albuquerque PCS, Miranda RMM, Vieira MTF. Determination of airborne nanoparticles from welding operations. *J Toxicol Environ Heal - Part A Curr Issues*. 2012;75(13–15):747–55.
220. Albuquerque PC, Gomes JF, Bordado JC. Assessment of exposure to airborne ultrafine particles in the urban environment of Lisbon, Portugal. *J Air Waste Manage Assoc*. 2012 Apr 17;62(4):373–80.
221. Gomes J, Albuquerque P. Assessment of exposure to airborne ultrafine particles in urban environments. In: *International Congress on Environmental Health 2012, Lisbon School of Health Technology, Polytechnic Institute of Lisbon, 29 Maio- 1 Junho 2012*. Lisboa: ESTeSL; 2012.
222. International Commission on Radiological Protection. Human respiratory tract model for radiological protection [Internet]. ICRP Publications; 2004. Available from: <http://www.icrp.org/publication.asp?id=ICRP Publication 66>
223. Gomes JF, Bordado JC, Albuquerque P. On the assessment of exposure to airborne ultrafine particles in urban environments. *J Toxicol Environ Health A*. 2012;75(22–23):1316–29.
224. ISO/TR 27628. Workplace atmospheres: ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols: inhalation exposure characterization and assessment [Internet]. Geneva; 2007. Available from: <https://www.sis.se/api/document/preview/908331/>
225. Oberdörster G. Significance of particle parameters in the evaluation of exposure-dose-response relationships of inhaled particles. *Inhal Toxicol*. 1996;8 Suppl:73–89.
226. Donaldson K, Li X., MacNee W. Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *J Aerosol Sci*. 1998 Jun;29(5–6):553–60.
227. Shanbhag A, Jacobs J, Glant T, Gilbert J, Black J, Galante J. Composition and morphology of wear debris in failed uncemented total hip replacement. *J Bone Joint Surg Br*. 1994 Jan;76-B(1):60–7.
228. Methner M, Hodson L, Geraci C. Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials--part A. *J Occup Environ Hyg*. 2010 Mar;7(3):127–32.
229. Prista J, Sousa-Uva A. Exposição profissional a agentes químicos: os indicadores biológicos na vigilância de saúde dos trabalhadores. *Obs Port dos Sist da Saúde* [Internet]. 2003;1–9. Available from: https://www.ensp.unl.pt/ensp/corpo-docente/websites_docentes/sousa_uva/exposicao_profissionalagentesquimicos.pdf
230. Fortin M. O processo de investigação : da concepção à realização. Loures: Lusociência; 1999.
231. Sousa-Uva A. Contribuição para o estudo da exposição profissional a ozono em cabines de avião [Dissertation]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 1998.
232. Sousa-Uva A. Exposição a ozono em cabines de avião. *Revista Portuguesa de Saúde Pública*. *Rev Port Saúde Pública*. 2000;18(2):35–54.

233. Pinto AR. Exposição ocupacional a partículas e função respiratória em trabalhadores industriais [Internet] [master's thesis]. [Lisboa]: Universidade Nova de Lisboa; 2012. Available from: <http://hdl.handle.net/10362/9462>
234. Serrano P. Redacção e apresentação de trabalhos científicos. Lisboa: Relógio d'Água; 1996.
235. Serranheira F, Prista J, Monge C, Santos CS, Leite E, Sousa-Uva A. Uma perspectiva da ergonomia no contexto da saúde e segurança do trabalho. In: Trabalhadores saudáveis e seguros em locais de trabalho saudáveis e seguros. Lisboa: Petrica Editores; 2011.
236. Asbach C, Alexander C, Clavaguera S, Dahmann D, Dozol H, Faure B, et al. Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials in workplaces. *Sci Total Environ*. 2017 Dec;603–604:793–806.
237. Institute of Energy and Environmental Technology. Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations. Germany: IUTA; 2011. 16 p.
238. Serranheira F, Sousa-Uva A, Espírito-Santo J. Estratégia de avaliação do risco de lesões músculo-esqueléticas de membros superiores ligadas ao trabalho aplicada na indústria de abate e desmancha de carne em Portugal. *Rev Bras Saúde Ocup*. 2009;34(119):58–66.
239. Brouwer DH. Control banding approaches for nanomaterials. *Ann Occup Hyg*. 2012;56(5):506–14.
240. Karimi Zeverdegani S, Mehrifar Y, Faraji M, Rismanchian M. Occupational exposure to welding gases during three welding processes and risk assessment by SQRCa method. *J Occup Heal Epidemiol*. 2017;6(3):144–9.
241. Zalk DM, Paik SY, Swuste P. Evaluating the control banding nanotool: a qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures. *J Nanoparticle Res*. 2009 Oct 27;11(7):1685–704.
242. Mička V, Ježo E, Lach K, Bernatíková Š, Kaličáková Z. Occupational exposure to airborne ultrafine particles in various industrial workplaces. *Trans VŠB – Tech Univ Ostrava, Saf Eng Ser*. 2015 Mar 1;10(1):1–7.
243. CEN/TS 17010. Nanotechnologies: Guidance on measurands for characterising nano-objects and materials that contain them. 2016.
244. Zhang M, Jian L, Bin P, Xing M, Lou J, Cong L, et al. Workplace exposure to nanoparticles from gas metal arc welding process. *J Nanoparticle Res*. 2013;15(11).
245. Stoeger T, Schmid O, Takenaka S, Schulz H. Inflammatory response to TiO₂ and carbonaceous particles scales best with BET surface area. *Environ Health Perspect*. 2007 Feb;115(2):A291–2.
246. Stoeger T, Takenaka S, Frankenberger B, Ritter B, Karg E, Maier K, et al. Deducing in vivo toxicity of combustion-derived nanoparticles from a cell-free oxidative potency assay and metabolic activation of organic compounds. *Environ Health Perspect*. 2009 Jan;117(1):54–60.
247. Schmid O, Stoeger T. Surface area is the biologically most effective dose metric for acute nanoparticle toxicity in the lung. *J Aerosol Sci*. 2016;99:133–43.

248. Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health*. 2001 Jan;74(1):1–8.
249. Ntziachristos L, Froines JR, Cho AK, Sioutas C. Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter. Part Fibre Toxicol. 2007;4(1):5.
250. Kuhlbusch TAJ, Quass U, Koch M, Fissan H, Bruckmann P, Pfeffer U. PM10 source apportionment at three urban back ground sites n the Western Ruhr-area, Germany. *J Aerosol Sci*. 2004 Jul;35(10):79–90.
251. Sabbagh-Kupelwieser N, Horvath H, Szymansk WW. Urban aerosol studies of PM1 size fraction with reference to ambient conditions and visibility. *Aerosol Air Qual Res*. 2010;10(5):425–32.
252. Geiss O, Bianchi I, Barrero-Moreno J. Lung-deposited surface area concentration measurements in selected occupational and non-occupational environments. *J Aerosol Sci*. 2016;96:24–37.
253. Ferreira AJ, Cemlyn-Jones J, Robalo Cordeiro C. Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology. *Rev Port Pneumol. Sociedade Portuguesa de Pneumologia*; 2013 Jan;19(1):28–37.
254. Cottica D, Bellucci S, Casciardi S, Catellano P, Goldoni M, Grignani E, et al. Protocols for information gathering and exposure characterization of nanomaterials. In: white Book Exposure to Engineered Nanomaterials and Occupational Health and Safety Effects. Roma: Inail; 2011. p. 91–117.
255. Santos RJ, Vieira MT. Assessment of airborne nanoparticles present in industry of aluminum surface treatments. *J Occup Environ Hyg*. 2017;14(3):D29–36.
256. Friedrich H, Frederik PM, de With G, Sommerdijk NAJM. Imaging of self-assembled structures: interpretation of TEM and Cryo-TEM images. *Angew Chemie Int Ed*. 2010 Oct 18;49(43):7850–8.
257. NanoComposix. Transmission electron microscopy analysis of nanoparticles [Internet]. SAN DIEGO: NanoComposix; 2012. Available from: [http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix Guidelines for TEM Analysis.pdf](http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix%20Guidelines%20for%20TEM%20Analysis.pdf)
258. Baracchini E, Bianco C, Crosera M, Filon FL, Belluso E, Capella S, et al. Nano- and submicron particles emission during gas tungsten arc welding (GTAW) of steel: Differences between automatic and manual process. *Aerosol Air Qual Res*. 2018;18(3):579–89.
259. Deutsche Forschungsgemeinschaft. List of MAK and BAT Values 2014 [Internet]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2014. 399-404 p. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527682027>
260. Sivapirakasam SP, Mohan S, Santhosh Kumar MC, Thomas Paul A, Surianarayanan M. Control of exposure to hexavalent chromium concentration in shielded metal arc welding fumes by nano-coating of electrodes. *Int J Occup Environ Health*. 2017 Apr 3;23(2):128–42.
261. Persoons R, Arnoux D, Monssu T, Culié O, Roche G, Duffaud B, et al. Determinants of occupational exposure to metals by gas metal arc welding and risk management measures: A biomonitoring study. *Toxicol Lett*. 2014;231(2):135–41.

262. Chuang HC, Su TY, Chuang KJ, Hsiao TC, Lin HL, Hsu YT, et al. Pulmonary exposure to metal fume particulate matter cause sleep disturbances in shipyard welders. *Environ Pollut*. 2018;232:523–32.
263. Lee E-Y, Flynn MR, Lewis MM, Mailman RB, Huang X. Welding-related brain and functional changes in welders with chronic and low-level exposure. *Neurotoxicology*. 2018 Jan;64:50–9.
264. Dierschke K, Isaxon C, Andersson UBK, Assarsson E, Axmon A, Stockfelt L, et al. Acute respiratory effects and biomarkers of inflammation due to welding-derived nanoparticle aggregates. *Int Arch Occup Environ Health*. 2017;90(5):451–63.
265. Luo J-CJ, Hsu K-H, Shen W-S. Pulmonary function abnormalities and airway irritation symptoms of metal fumes exposure on automobile spot welders. *Am J Ind Med*. 2006 Jun;49(6):407–16.
266. Racette BA, Gross A, Criswell SR, Checkoway H, Searles Nielsen S. A screening tool to detect clinical manganese neurotoxicity. *Neurotoxicology*. 2018 Jan;64:12–8.
267. Li H, Hedmer M, Kåredal M, Björk J, Stockfelt L, Tinnerberg H, et al. A cross-sectional study of the cardiovascular effects of welding fumes. *PLoS One*. 2015;10(7):1–15.
268. Pietroiusti A, Stockmann-Juvala H, Lucaroni F, Savolainen K. Nanomaterial exposure, toxicity, and impact on human health. *Wiley Interdiscip Rev Nanomedicine Nanobiotechnology*. 2018 Sep;10(5):e1513.
269. Sjögren B, Fossum T, Lindh T, Weiner J. Welding and ischemic heart disease. *Int J Occup Environ Health*. 2002 Oct;8(4):309–11.
270. Blade LM, Yencken MS, Wallace ME, Catalano JD, Khan A, Topmiller JL, et al. Hexavalent chromium exposures and exposure-control technologies in American enterprise: Results of a NIOSH field research study. *J Occup Environ Hyg*. 2007;4(9):596–618.
271. Sørensen AR, Thulstrup AM, Hansen J, Ramlau-Hansen CH, Meersohn A, Skytthe A, et al. Risk of lung cancer according to mild steel and stainless steel welding. *Scand J Work Environ Health*. 2007 Oct;33(5):379–86.
272. Rushton L, Hutchings SJ, Fortunato L, Young C, Evans GS, Brown T, et al. Occupational cancer burden in Great Britain. *Br J Cancer*. 2012;107(S1):S3–7.
273. Stridsklev IC, Hemmingsen B, Karlsen JT, Schaller KH, Raithel HJ, Langård S. Biologic monitoring of chromium and nickel among stainless steel welders using the manual metal arc method. *Int Arch Occup Environ Health*. 1993;65(4):209–19.
274. Kalliomäki PL, Rahkonen E, Vaaranen V, Kalliomäki K, Aittoniemi K. Lung-retained contaminants, urinary chromium and nickel among stainless steel welders. *Int Arch Occup Environ Health*. 1981;49(1):67–75.
275. Weiss T, Pesch B, Lotz A, Gutwinski E, Van Gelder R, Punkenburg E, et al. Levels and predictors of airborne and internal exposure to chromium and nickel among welders-Results of the WELDOX study. *Int J Hyg Environ Health*. 2013;216(2):175–83.
276. American Conference of Governmental Hygienists (ACGIH). Threshold limit values for chemical substances and physical agents. Cincinnati: ACGIH; 2008.
277. Manganèse et composés. In: Base de données Biotox [Internet]. 2018. p. 249–51. Available from: <http://www.inrs.fr/publications/bdd/biotox.html>

278. Ellingsen DG, Dubeikovskaya L, Dahl K, Chashchin M, Chashchin V, Zibarev E, et al. Air exposure assessment and biological monitoring of manganese and other major welding fume components in welders. *J Environ Monit.* 2006;8(10):1078.
279. Iarmarcovai G, Sari-Minodier I, Chaspoul F, Botta C, De Méo M, Orsière T, et al. Risk assessment of welders using analysis of eight metals by ICP-MS in blood and urine and DNA damage evaluation by the comet and micronucleus assays; influence of XRCC1 and XRCC3 polymorphisms. *Mutagenesis.* 2005 Nov 1;20(6):425–32.
280. Hulo S, Chérot-Kornobis N, Howsam M, Crucq S, de Broucker V, Sobaszek A, et al. Manganese in exhaled breath condensate: a new marker of exposure to welding fumes. *Toxicol Lett.* 2014;226(1):63–9.
281. Racette BA, Criswell SR, Lundin JI, Hobson A, Seixas N, Kotzbauer PT, et al. Increased risk of parkinsonism associated with welding exposure. *Neurotoxicology.* 2012 Oct;33(5):1356–61.
282. Meeker JD, Susi P, Flynn MR. Manganese and welding fume exposure and control in construction. *J Occup Environ Hyg.* 2007;4(12):943–51.
283. Cersosimo MG, Koller WC. The diagnosis of manganese-induced parkinsonism. *Neurotoxicology.* 2006 May;27(3):340–6.
284. Edmé JL, Shirali P, Mereau M, Sobaszek A, Boulenguez C, Diebold F, et al. Assessment of biological chromium among stainless steel and mild steel welders in relation to welding processes. *Int Arch Occup Environ Health.* 1997;70(4):237–42.
285. Scheepers PTJ, Heussen GAH, Peer PGM, Verbist K, Anzion R, Willems J. Characterisation of exposure to total and hexavalent chromium of welders using biological monitoring. *Toxicol Lett.* 2008;178(3):185–90.
286. Hannu T, Piipari R, Tuppurainen M, Nordman H, Tuomi T. Occupational asthma caused by stainless steel welding fumes: a clinical study. *Eur Respir J.* 2007 Jan;29(1):85–90.
287. Li GJ, Zhang L-L, Lu L, Wu P, Zheng W. Occupational exposure to welding fume among welders: alterations of manganese, iron, zinc, copper, and lead in body fluids and the oxidative stress status. *J Occup Environ Med.* 2004 Mar;46(3):241–8.
288. Saner G, Yüzbaşıyan V, Cigdem S. Hair chromium concentration and chromium excretion in tannery workers. *Br J Ind Med.* 1984;41(2):263–6.
289. Ostiguy C, Riediker M, Triolet J, Troisfontaines P, Vernez D. Development of a specific control banding tool for nanomaterials. *Maisons-Alfort Cedex: ANSES;* 2010.
290. Almeida-Silva M, Almeida SM, Gomes JF, Albuquerque PC, Wolterbeek HT. Determination of airborne nanoparticles in elderly care centers. *J Toxicol Environ Heal - Part A Curr Issues.* 2014 Aug;77(14–16):867–78.
291. Esteves H, Gomes J, Miranda R, Albuquerque P. Occupational exposure to nanoparticles in the ceramic industry. In: 4 th International Congress on Occupational & Environmental Toxicology - ICOETox 2018, October 24-26, Matosinhos - Porto, Portugal. Matosinhos, Porto: ICOETox; 2018. p. 38–50.
292. Viitanen AK, Uuksulainen S, Koivisto AJ, Hämeri K, Kauppinen T. Workplace measurements of ultrafine particles: A literature review. *Ann Work Expo Heal.* 2017;61(7):749–58.

- 293. Mino J, Quémerais B. Using a particle counter to inform the creation of similar exposure groups and sampling protocols in a structural steel fabrication facility. *Toxics*. 2017;5(4):34.
- 294. Mark D, Bard D, Brouwer D, Jankowska E, Berges M, van Duuren-Stuurman B, et al. From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J Nanoparticle Res*. 2009 Nov 15;11(8):1867–81.
- 295. Park JY, Ramachandran G, Raynor PC, Olson GM. Determination of particle concentration rankings by spatial mapping of particle surface area, number, and mass concentrations in a restaurant and a die casting plant. *J Occup Environ Hyg*. 2010;7(8):466–76.
- 296. Richman JD, Livi KJT, Geyh AS. A scanning transmission electron microscopy method for determination of manganese composition in welding fume as a function of primary particle size. *J Aerosol Sci*. 2011 Jun;42(6):408–18.
- 297. Buonanno G, Morawska L, Stabile L. Exposure to welding particles in automotive plants. *J Aerosol Sci*. 2011;42(5):295–304.