

NORMA DE HIGIENE OCUPACIONAL

MÉTODO DE ENSAIO

**ANÁLISE QUALITATIVA DA FRAÇÃO VOLÁTIL
(VAPORES ORGÂNICOS) EM COLAS, TINTAS E VERNIZES
POR CROMATOGRAFIA GASOSA / DETECTOR
DE IONIZAÇÃO DE CHAMA**

NHO 02

**MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO**



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT FIGUEIREDO
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

NORMA DE HIGIENE OCUPACIONAL

MÉTODO DE ENSAIO

PRESIDENTE DA REPLÚBLICA
Fernando Henrique Cardoso

MINISTRO DO EMPREGO E TRABALHO
Francisco Dornelles

FUNDACENTRO

PRESIDÊNCIA
Humberto Carlos Parro
DIRETORIA EXECUTIVA
José Gaspar Ferraz de Campos
DIRETORIA TÉCNICA
Sonia Maria José Bombardi
DIRETORIA DE ADMINISTRAÇÃO E FINANÇAS
Marco Antônio Seabra de Abreu Rocha
ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO SOCIAL
José Carlos Crozera

Norma de Higiene Ocupacional Método de Ensaio

*Análise Qualitativa da Fração Volátil (Vapores Orgânicos)
em Colas, Tintas e Vernizes por Cromatográfica
Gasosa/Detector de localização de Chama*

Equipe de elaboração:
Luiza Maria Nunes Cardoso
Maria Lucia Rodrigues Pereira

Colaboração:
Rosana de Cássia Nascimento (estagiária)



1999

APRESENTAÇÃO

A Coordenação de Higiene do Trabalho da Fundacentro publicou, em 1980, uma série de normas técnicas denominadas anteriormente Normas de Higiene do Trabalho - NHT, hoje designadas Normas de Higiene Ocupacional - NHO.

Em face do processo dinâmico das técnicas de identificação, avaliação e controle dos agentes ambientais de risco, e considerando o desenvolvimento tecnológico, a revisão técnica destas normas faz-se necessária.

Desta forma apresenta-se ao público técnico que atua na área da saúde ocupacional a NHO nº 2 Análise qualitativa de fração volátil (vapores orgânicos) em colas, tintas e vernizes por cromatografia gasosa / Detector de ionização de chama, que aborda aspectos do resultado do reestudo da Coordenação de Higiene do Trabalho.

Acredita-se que esta norma possa efetivamente contribuir como ferramenta na identificação dos agentes de risco a que se propõe e na prevenção de doenças e acidentes do trabalho.

ROBSON SPINELLI GOMES

Gerente da Coordenação de Higiene do Trabalho

SUMÁRIO

Cuidados e Precauções de Segurança - Princípios Gerais	10
1. Introdução	13
2. Objetivos	13
3. Campo de Aplicação	13
4. Referências Normativas	14
5. Definições	15
6. Símbolos e Abreviações	16
7. Princípio do Método	16
8. Interferências	17
10. Aparelhagem	18
11. Limpeza de Material	19
12. Coleta da Amostra e Transporte	20

13. Procedimento de Análise	21
14. Expressão dos Resultados	27
15. Notas de Procedimento	28
16. Resultado dos Testes.....	28
17.Representação Esquemática do Procedimento da Análise Qualitativa da Fração Volátil em Colas, Tintas e Vernizes por Cromatografia Gasosa/Detector de Ionização de Chama*	35
18. Bibliografia.....	37
Anexo A	
Formulário de Dados de Acompanhamento das Amostras.....	39
Anexo B	
Ficha de Emergência para Transporte da Amostra não Obrigatória..	41
Anexo C	
Envelope para Transporte das Amostras não Obrigatório.....	43

1 A amostra que está sendo enviada, em princípio, é desconhecida. Mas por se tratar de cola, tinta ou verniz cuja composição aproximada se tem conhecimento, ela foi enquadrada como líquido inflamável, tóxico (classe 3, grupo II), com base nas recomendações relativas a transporte de mercadorias perigosas da ONU (Decreto nº 1797, de 25 de janeiro de 1996). De acordo com o item 12, coleta da amostra e transporte, esse material deverá ser transportado em frasco de metal e num volume inferior a 1 litro. Portanto segundo este decreto não é necessário o acompanhamento de ficha de emergência. Para fins didáticos são publicados os anexos A e B.

PREFÁCIO

Este método de ensaio faz parte da Série de Normas de Higiene Ocupacional (NHO) elaborada por técnicos da Coordenação de Higiene do Trabalho da FUNDACENTRO, por meio do Projeto Difusão de Informações em Higiene do Trabalho 1997/98.

Esta Norma substitui:

-A NHT - 08 L/E - Coleta e Envio de Amostras de Solventes e Colas ao Laboratório do CTN. Novembro/ 1984.

-Norma Técnica Experimental da Análise Qualitativa da Fração Volátil de Colas - Slal-1990.

Houve grandes modificações técnicas quanto a colunas cromatográficas e alguns procedimentos.

CUIDADOS E PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA - PRINCÍPIOS GERAIS

- **Não desconsiderar riscos. Riscos que não são reconhecidos, não são avaliados e nem controlados.**

Antes do início da execução do procedimento é preciso:

- conhecer todos os materiais e equipamentos necessário, e os respectivos cuidados de segurança;
- conhecer previamente as propriedades físico-químicas e toxicológicas de todos os reagentes, produtos intermediários e finais que poderão estar envolvidos;
- conhecer as ações em casos de acidentes envolvendo vazamentos, derrames ou quebras acidentais.

Para este procedimento de análise qualitativa da fração volátil de diversos tipos de produtos, as precauções abaixo descritas devem ser tomadas:

Operação

- Trabalhar com substâncias voláteis sob ventilação local exaustora² e longe de fontes de ignição (dissulfeto de carbono e a fração volátil das colas, tintas e vernizes são inflamáveis).
- **USAR** óculos de segurança e luvas³ quando necessário, para manusear os produtos químicos.

2 O ar exaurido deve ser enviado para fora do local de trabalho.

3 A resistência a produtos está diretamente ligada ao tempo de exposição e a concentração dos produtos em contacto com a luva, conforme recomendação do fabricante.

- **NUNCA** , na transferência de produtos, pipetar com a boca.
- **NUNCA** retornar substância não usada para o frasco original.
- Procurar manter rótulos originais, legíveis e completos, quando houver deterioração, refazer.
- Rotular sempre as soluções preparadas (dados de concentração, toxicidade, data e nome do analista).
- Não jogar solventes pela pia.
- Em lugar acessível deixar material apropriado para adsorver solvente derramado (areia, argila ou vermiculite).
- Para atendimento de emergência o laboratório deve dispor de istema de lava olhos, chuveiro de segurança, extintor de incêndio (pó químico, CO₂ ou espuma) e se possível manta corta chama.
- O laboratório deverá possuir equipamento e plano de evacuação imediato.

Armazenagem

- Os cilindros de gases devem estar presos, em áreas cobertas e ventiladas, fora do local de trabalho.
- As substâncias voláteis, principalmente o dissulfeto de carbono, em geral devem ser armazenados em geladeira especial, com motores e instalações elétricas fora do espaço reservado para armazenagem e as amostras também devem ser guardadas em embalagens fechadas em locais sob refrigeração, até o momento da análise.
- Os resíduos de solventes devem ser armazenados apropriadamente para descarte posterior. Isto é, em recipiente portátil de metal para

líquidos inflamáveis, com saída protegida e tela corta chama, que quando fechada não permite vazamento de líquido, mesmo se o recipiente estiver invertido.

- Os resíduos de solventes halogenados devem estar separados dos demais para fins de incineração controlada.

Descarte de Amostra

Usando luvas apropriadas, abrir os frascos de amostras na capela. Deixá-los desta forma até a secagem da cola, tinta ou verniz e depois descartá-los.

Colocar na capela a vidraria utilizada eventualmente para transferência de amostras até a evaporação total da fração volátil. Soltar a cola, tinta ou verniz seco com um bastão de vidro. Descartar a película de cola, tinta ou verniz seco e lavar a vidraria com mistura sulfocrômica.

1. INTRODUÇÃO

Os solventes orgânicos estão presentes em vários processos industriais e têm uso largamente disseminado no país em vários produtos: benzina, thinners, aguarraz, colas, tintas, vernizes, combustíveis etc.

Para dimensionar a extensão do problema de Saúde Ocupacional e estipular metodologias de avaliação ambiental e biológica e de acompanhamento da saúde dos trabalhadores é primordial que sejam conhecidas as composições dos produtos químicos manipulados no ambiente de trabalho. Assim sendo, foi desenvolvida metodologia para análise da fração volátil de colas, tintas e vernizes do tipo "**head - space**" **qualitativo**.

2. OBJETIVOS

Esta norma estabelece procedimento padronizado para análise qualitativa da fração volátil de colas, tintas e vernizes à base de solventes, em especial os componentes mais tóxicos e mais comuns, tais como: **benzeno, n-hexano, tolueno, álcool metílico e butanona**, com a finalidade de se identificarem as substâncias voláteis que possam estar presentes no ar de um ambiente de trabalho.

3. CAMPO DE APLICAÇÃO

Análise da fração volátil de colas, tintas e vernizes tem como campo de aplicação a prevenção de doenças ocupacionais oriundas da exposição dos trabalhadores aos vapores destes produtos, fornecendo subsídios para proposição de medidas de controle coletivo, para substituição de voláteis mais tóxicos por outros menos tóxicos ou menos voláteis ou, ainda, substituição por novos produtos com técnicas diferentes de aplicação. A identificação dos componentes tintas, vernizes ou colas tem caráter preventivo. Podem servir para confirmação de exposição que referendem questões arroladas na anamnese médica, mas nunca poderão servir para negar possíveis exposições, em razão da inexistência no país de obrigatoriedade de registro de formulação para este tipo de produto, podendo a composição variar mesmo sendo da mesma marca ou

procedência porém de lotes diferentes.

Para investigação denexo causal entre exposição e doença há necessidade de levantamento do histórico médico ocupacional (anamnese) do trabalhador.

4. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

As normas relacionadas a seguir estiveram em vigor no momento desta publicação. Como toda norma está sujeita a revisão, recomenda-se verificar a conveniência de se usar sempre as edições mais recentes.

Na aplicação desta Norma se houver necessidade pode se consultar:

- EB 2008/1989 – Transporte aéreo de artigos perigosos Embalagem.
- NBR 7501/1989 – Transporte de Produtos Perigosos.
- NBR 7504/1993 – Envelope para Transporte de produtos perigosos - Características e dimensões.
- NBR 8286/1994 - Emprego da Sinalização nas unidades de transporte e de rótulos nas embalagens de produtos perigosos.
- NBR 7500/1994 – Símbolo de risco e manuseio para transporte e armazenamento de materiais.
- NBR 7503/1996 - Ficha de Emergência para Transporte de produtos perigosos. Características e dimensões.
- NBR 8285/1996 - Preenchimento da ficha de emergência para o transporte de produtos perigosos.

5. DEFINIÇÕES

Para efeitos desta norma, aplicam-se as seguintes definições:

5.1 Fração volátil

É a porção da amostra que se encontra na fase de vapor ou gás acima de sua superfície.

5.2 Solvente

De forma geral, é o componente que existe em maior proporção em uma solução ou dispersão homogênea. Sua utilização tem como finalidade extrair, dissolver ou suspender materiais.

5.3 Solvente orgânico

É o nome genérico para um grupo de produtos químicos ou misturas que são líquidos em faixa de temperatura de 0 – 250°C. São voláteis e relativamente inertes quimicamente. Sua utilização industrial tem como finalidade extrair, dissolver ou suspender materiais não solúveis em água (gorduras, lipídios, resinas, polímeros e etc.).

5.4 Lata de folha-de-flandres

Recipiente utilizado neste procedimento para coleta de amostra de colas, tintas ou vernizes confeccionada com folha de ferro estanhado.

5.5 Head space

É a técnica de amostragem cromatográfica na qual se analisa a fração volátil de amostras em estado condensado, mantidas em recipientes fechados.

6. SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- 6.1 ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas**
- 6.2 CG.DIC - Cromatografia Gasosa/Detector de Ionização de Chama.**
- 6.3 CG.EM - Cromatografia Gasosa/Espectrofômetro de Massa.**
- 6.4 CTN - Centro Técnico Nacional.**
- 6.5 PA - Analiticamente Puro.**
- 6.6 ProgSolv - Programa Solventes.**
- 6.7 S.S. - Super Seco.**
- 6.8 Kg - Quilograma**
- 6.9 L - Litros**
- 6.10 min - Minuto**
- 6.11 ml - Mililitros.**
- 6.12 ml - Microlitros.**

7. PRINCÍPIO DO MÉTODO

Uma amostra de cola, tinta ou verniz é colocada em um frasco tipo "penicilina", é lacrada, estabilizada termicamente, e uma alíquota da fração volátil da amostra é analisada por CG.DIC em pelo menos três colunas cromatográficas com propriedades físico-químicas diferentes. Os tempos de retenção dos picos cromatográficos obtidos, usando-se integrador eletrônico, são comparados ao das substâncias padrões previamente injetadas.

8. INTERFERÊNCIAS

Em princípio, quaisquer substâncias que tenham o mesmo tempo de retenção, nas mesmas condições cromatográficas e na mesma coluna, podem ser consideradas interferentes entre si. Esse tipo de interferência poderá ser solucionado, na maioria das vezes, mudando-se as condições cromatográficas ou selecionando-se outra coluna. Caso isso não seja possível, utiliza-se o espectrômetro de massas acoplado ao cromatógrafo gasoso.

9. MATERIAIS E REAGENTES

9.1 Ar comprimido.

9.2 Ar sintético SS.

9.3 Nitrogênio SS.

9.4 Hidrogênio.

**9.5 Frasco do tipo "penicilina" com tampa de borracha
butílica e lacre de alumínio (10 ml de capacidade).**

9.6 Recravador.

**9.7 Seringas cromatográficas tipo "gás tight" com êmbolo de
teflon de 25 – 500µl.**

9.8 Seringa cromatográfica para líquidos de 10µl.

9.9 Fita de teflon (tipo veda rosca).

9.10 Parafilm.

9.11 Dissulfeto de Carbono².

9.12 Seringa cromatográfica tipo "gas tight" com êmbolo de teflon de 1000 μ l.

9.13 Frasco com tampa rosqueável e septo de borracha com uma face de teflon (4m1).

9.14 Frasco com tampa rosqueável, com buraco e septo de teflon (3m1).

10. APARELHAGEM

A aparelhagem necessária à execução da análise é a seguinte:

10.1 Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama.

10.2 Integrador eletrônico.

10.3 Gerador de hidrogênio.

10.4 Colunas cromatográficas³

- Carbowax 20M capilar (Sílica fundida Ø 0,25mm x 0,25 μ m x 30m).
- Porapak Q empacotada (Ø 3mm x 1/8" x 1,8m).
- DB 624 (Ø 0,53mm x 3 μ m x 30m).

2 Solvente utilizado para diluição das soluções padrões por suas características de baixa resposta no detector de ionização de chama e ótimo para dessorção da maioria dos solventes das amostras coletadas em tubo de carvão ativo em amostras de ar.

3 Estas colunas têm boa resolução para a maioria dos solventes utilizados na formulação de tintas, colas e vernizes além de separar as substâncias de maior grau de toxicidade: **benzeno, nhexano, tolueno, álcool metílico e butanona**. Outras colunas poderão ser utilizadas desde que testadas e que sejam eficientes para esta finalidade.

- Para o Espectrômetro de Massas (utilizado para solucionar os casos de interferência que não possam ser resolvidos por meio da cromatografia gasosa). A coluna poderá ser a capilar HP Ultra 1, metil silicone (25m x 031mm).

11. LIMPEZA DE MATERIAL

11.1 Limpeza de vidraria

- 11.1.1 Deixar a vidraria seca e livre de resíduos em frasco contendo solução sulfocrônica⁴ durante o tempo necessário para a total limpeza.
- 11.1.2 Escorrer completamente esta solução.
- 11.1.3 Após aplicação da solução acima, lavar exaustivamente com água de torneira.
- 11.1.4 Colocar a vidraria cerca de três horas em solução aquosa de detergente especial neutro, agitando vigorosamente (se necessário, utilizar uma escova).
- 11.1.5 Enxaguar pelo menos 10 vezes com água de torneira e 5 vezes com água destilada ou deionizada. Deixar limpas e isentas de gordura ou outros resíduos.
- 11.1.6 Secar a vidraria **a temperatura ambiente protegida de contaminações.**

11.2 Limpeza da lata de folha - de - flandres

4 A solução sulfocrônica é perigosa quando entra contacto com substâncias orgânicas redutoras. Irrita os olhos, sistema respiratório e a pele. (Quando cai sobre a pele provoca sérias queimaduras. O local deve ser imediatamente lavado com grande quantidade de água corrente, preferencialmente chuveiro. Deve ser manipulada em capela, utilizando-se óculos e luvas de proteção.

- 11.2.1 Colocar a lata cerca de três horas na solução aquosa de detergente especial neutro, agitando vigorosamente. Se necessário, utilizar uma escova.
- 11.2.2 Enxaguar pelo menos 10 vezes com água de torneira e 5 vezes com água destilada ou deionizada.
- 11.2.3 Deixar as paredes limpas e isentas de gordura ou outros resíduos.
- 11.2.4 Secar a lata **a temperatura ambiente protegida de contaminações.**

12. COLETA DA AMOSTRA E TRANSPORTE

12.1 Coleta de amostras

- 12.1.1 Se a embalagem original contiver até cerca de 1 kg de cola, tinta ou verniz, ela deverá ser enviada intacta ao laboratório.
- 12.1.2 Caso contrário, a coleta deverá ser realizada utilizando-se recipientes adequados que passaram por processo especial de limpeza, fornecido pelo laboratório.
- 12.1.3 Selecionar uma embalagem recém aberta ou intacta.
- 12.1.4 Despejar o produto cuidadosamente no recipiente de coleta adequado, durante o menor tempo possível, preenchendo o recipiente até cerca de 2/3 de sua capacidade.
- 12.1.5 Tampar o recipiente imediatamente e invertê-lo para que o produto, entrando em contato com a tampa, possa vedá-la, para evitar vazamento. A seguir retornar o recipiente à posição inicial.

12.1.6 Rotular e identificar a amostra de modo inconfundível, utilizando o modelo de rótulo que acompanha o recipiente.

12.1.7 O recipiente para coleta de amostra deverá vir acompanhado de um "Formulário de Dados de Acompanhamento da Amostra" devidamente preenchido (anexo A).

12.2 Transporte de amostra

12.2.1 Deverá ser providenciada embalagem que garanta condições de segurança contra rupturas e vazamentos.

12.2.2 Deve-se dispender o menor tempo possível entre a coleta e o envio ao laboratório e, durante este intervalo de tempo, a amostra deverá permanecer ao abrigo de luz e calor.

12.2.3 Para orientar o transporte seguro de acordo com a natureza das amostras a embalagem deverá trazer destacadas as seguintes indicações "FRÁGIL", "FACE SUPERIOR PARA CIMA", "TÓXICO" E "INFLAMÁVEL".

12.2.4 Para que o portador esteja ciente dos riscos no transporte das amostras, bem como das medidas a serem adotadas em caso de acidente, cada embalagem deve estar acompanhada de envelope adequado (anexo C) contendo ficha de emergência (anexo B).

13. PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

13.1 Estudos do tempo de retenção dos padrões nas colunas e condições cromatográficas escolhidas

13.1.1 São utilizados os seguintes padrões⁵:

n-pentano	ciclo hexano	etil benzeno
propanona	benzeno	m-xileno
n-hexano	tolueno	p-xileno
butanona	acetato de isobutilo	o-xileno
acetato de etila	acetato de n-butila	Álcool Metílico
Álcool Etilico	acetato de isopropila	Álcool terc-butanol
3 metil butanona – 2	Álcool Isopropílico	

13.1.2 Calçar luvas e na capela colocar aproximadamente 2,0ml de cada um desses padrões separadamente em um frasco de 4ml. Revestir a boca de cada frasco com fita teflon, colocar a tampa rosqueável com septo de borracha com uma face de teflon.

13.1.3 Retirar uma alíquota de 25 a 250µl⁶ da fração volátil (vapor acima da superfície da amostra) o mais próximo possível da superfície, lentamente e de uma só vez, sem bombear. Evitar que a ponta da agulha não toque a superfície da amostra.

13.1.4 Injetar o vapor de cada um desses padrões separadamente com seringa "gás tight" com êmbolo e ponta de teflon pelo menos três vezes em cada nas melhores condições cromatográficas.

13.1.5 Listar todos os tempos de retenção de cada substância padrão injetada separadamente.

5 Os padrões analíticos foram os solventes orgânicos P.A reconhecidamente utilizados em grande escala industrial (Bibliografia) e também a conhecimento prévio da composição destes produtos por meio da de experiência acumulada do perfil de amostras analisadas no laboratório da FUNDACENTRO. Outros padrões podem ser utilizados.

6 O volume injetado deve ser tal que todos os picos dos padrões estejam na mesma faixa de atenuação.

13.1.6 Calcular a média dos tempos de retenção (\overline{TRi}) para no mínimo três injeções para cada substância padrão. Se houver picos com tempos de retenção com desvio maiores do que 10% em relação à média, desconsiderar esses picos e repetir para este padrão os itens 13.1.3 a 13.1.5.

13. 1.7 Listar as médias dos \overline{TRi} de cada substância padrão.

13.1.8 Repetir os *itens 13.1.3 a 13.1.7* para cada coluna estudada.

13.2 Estudos das resoluções das misturas padrões nas colunas e condições cromatográficas escolhidas

13.2.1 As misturas padrões deverão ser preparadas juntando-se grupos de substâncias com tempo de retenção não coincidentes e não próximos, na coluna a ser testada. A quantidade de misturas padrões a ser preparada vai depender da resolução dos compostos na coluna a ser testada.

13.2.2 A partir dos dados obtidos no item 13.1, escolher a melhor substância a ser utilizada como pico de referência⁷ nas mesmas condições cromatográficas adotadas para os padrões individuais.

13.2.3 Tomar uma alíquota de 1000ml de CS₂ com seringa "gas tight" e transferir para um frasco com fundo cônico de 3 ml, vedar o frasco com fita teflon, colocar a tampa rosqueável com buraco e septo de teflon, vedar novamente com fita teflon.

7 Sugestões e substâncias a serem utilizadas como pico de referência para as colunas: Carbowax 20M capilar - álcool isoamílico e/ou tolueno; DB624 - tolueno; Porapak Q - álcool npropílico e/ou tolueno.

- 13.2.4 Adicionar por meio de injeção com micro seringa cromatográfica pelo septo do frasco as substâncias padrões. A concentração de cada substância deve estar entre 0,2% e 1%. Portanto concentrações fora desse intervalo exigem outras diluições.

NOTA:

As soluções padrões com CS₂ devem ser mantidas sob refrigeração.

- 13.2.5 Escolher a melhor concentração da substância escolhida como pico de referência e adicionar a mistura padrão₆.
- 13.2.6 Injetar três vezes 1 ml da mistura padrão nas mesmas condições cromatográficas adotadas no item 13.1.4.
- 13.2.7 Calcular a média dos tempos de retenção ($\overline{TR_i}$) para no mínimo três injeções para cada substância padrão na mistura. Se houver picos com tempos de retenção com desvio maiores do que 10% em relação à média, desconsiderar esses picos e repetir para esta mistura padrão os itens 13.2.6.
- 13.2.8 Listar a média dos tempos de retenção que tenham variação entre si menor que 10%.
- 13.2.9 Compará-los com os valores obtidos no item 13.1.7.
- 13.2.10 Identificar as substâncias padrões injetadas após a comparação das listas dos itens 13.1.7 e 13.2.8 e verificar quais substâncias tiveram boa resolução.
- 13.2.11 Para substâncias padrões identificadas e com boa resolução, calcula-se o Tempo de Retenção Relativa de cada substância em relação à substância escolhida como pico de referência escolhida

$$\overline{TRRi} = \frac{\overline{TRi}}{\overline{TRp}}$$

Onde:

\overline{TRRi} = Média do Tempo de Retenção Relativa da substância **i** em relação a substância escolhida como pico de referência.

\overline{TRi} = Tempo de Retenção da substância **i**.

\overline{TRp} = Tempo de retenção da substância escolhida como pico de referência.

13.2.12 Repetir o cálculo para pelo menos três injeções de cada substância padrão identificada e resolvida.

13.2.13 Calcular a \overline{TRRi} (média de três injeções do Tempo de Retenção Relativa da substância padrão **i** em relação ao pico de referência).

13.2.14 Construir a lista de \overline{TRRi} para cada substância.

13.2.15 Os dados obtidos com cada uma das soluções padrões poderão ser armazenadas no integrador.

13.2.16 Repetir os itens 13.2.2 a 13.2.14 para cada coluna estudada.

NOTA:

Os itens 13.1 e 13.2 deverão ser repetidos somente quando os tempos de retenção dos padrões se modificarem por mudança na resolução das colunas estudadas, quando houver mudança das condições cromatográficas ou de coluna.

13.3 Análise das amostras de colas, tintas e vernizes

- 13.3.1 Na capela abrir o vasilhame da amostra (cola, tinta ou verniz) e transferir o conteúdo para um frasco de vidro, tipo penicilina, até a metade de sua capacidade.
- 13.3.2 Revestir a tampa do vidro com teflon, tampar com septo de borracha butílica e novamente revestir com fita de teflon, lacrar com recravador, retirar o meio do lacre, vedar novamente com fita teflon e parafilm.
- 13.3.3 Manter as amostras à temperatura ambiente pelo menos durante 30 minutos para que seja atingido o equilíbrio entre as fases.
- 13.3.4 Retirar uma alíquota ($25 - 500\mu\text{l}$) da fração volátil com seringa "gas tight" o mais próximo possível da superfície, lentamente e de uma só vez, sem bombear. Cuidar para que a ponta da agulha não toque a superfície da amostra.
- 13.3.5 Injetar a amostra imediatamente no cromatógrafo, nas mesmas condições em que foram injetados os padrões. Esta corrida dá uma idéia do perfil desta amostra.
- 13.3.6 Verificar se há substâncias com tempo de retenção próximo ao do pico da substância de referência, em caso positivo, refazer o item 13.2 para um pico da substância de referência que torne possível analisar esta amostra.
- 13.3.7 Verificar se os picos das substâncias de referência estudados fazem parte da composição da amostra (se necessário confirmar com outras colunas cromatográficas ou por CG.EM). Em Caso positivo, utilizá-las como pico de substâncias de referência, caso contrário, após retirar da fração volátil uma alíquota ($25 - 500\mu\text{l}$) de cola, tinta ou verniz, adicionar a esta amostra com a mesma seringa uma alíquota ($25 - 250\mu\text{l}$) da fração volátil do pico da substância

de referência escolhida para esta coluna (procedimento do item 13.3.4) e injetá-la no cromatógrafo.

13.3.8 Após a retirada da alíquota, vedar a tampa do frasco, com fita de teflon e Parafilm nesta ordem.

13.3.9 Retirar outra alíquota somente após quinze minutos da retirada da primeira, com os mesmos cuidados, para nova injeção no cromatógrafo e se necessário uma terceira, ou quantas forem necessárias.

13.3.10 Repetir esta operação em cada coluna estudada.

13.3.11 Calcular e listar a média dos tempos de retenção relativa das substâncias da amostra que apresentaram picos no cromatograma em relação aos picos das substâncias de referência.

14. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

14.1 Identificar e comparar a lista de $\overline{TRR_i}$ das substâncias padrões em cada coluna estudada com $\overline{TRR_i}$ das substâncias encontradas na fração volátil das colas, tintas ou vernizes em análise.

14.2 Estes resultados poderão ser obtidos na comparação com os padrões, utilizando os recursos fornecidos pelo integrador eletrônico acoplado ao cromatógrafo à gás.

14.3 A identificação de um componente só deve ser estabelecida após identificação positiva nas três colunas mesmo que não totalmente bem resolvido. Em caso de dúvida será necessário a utilização de CG-EM.

15. NOTAS DE PROCEDIMENTO

- 15.1 Caso não seja possível executar a análise da amostra (tintas, colas e vernizes) imediatamente após a preparação dos frascos, poder-se-á guardá-los em geladeira, vedados conforme recomendado anteriormente, por até 03 semanas.
- 15.2 As misturas padrões em dissulfeto de carbono deverão ser preparadas no mesmo dia da análise conforme recomendado no item 13.3.2.
- 15.4 Deve-se dar muita atenção a possíveis picos fundidos, pois seu **TR** (Tempo de Retenção) pode coincidir com o tempo de um terceiro componente, ocasionando erros de identificação. Portanto é necessário cuidadosa observação de cada pico.
- 15.5 A linearidade e a sensibilidade do detetor de ionização de chama deverão ser verificadas periodicamente, assim como a resolução das colunas cromatográficas utilizadas.

16. RESULTADO DOS TESTES

Para exemplificar os resultados esperados neste procedimento foram escolhidas e analisadas misturas padrões e uma amostra de cola adquirida no mercado.

16.1 Estudos das resoluções das misturas padrões e condições cromatográficas escolhidas

Coluna Porapak

<i>Solvente</i>	<i>RT(min)</i>	<i>CV(%)</i>	<i>v/v (%)</i>	<i>RRT</i>	<i>Área</i>
<i>álcool metílico</i>	1,61	1,9	0,4	0,034	2037914
<i>álcool etílico</i>	3,13	0,3	0,6	0,067	4837944
<i>propanona</i> ¹	4,47	0,5	1	0,098	2387448
<i>n-pentano</i> ¹	5	0	0,4	0,112	2838185
<i>dissulfeto de carbono</i>					
<i>álcool isopropílico</i> ¹	6,14	0,1	1	0,135	5556317
<i>álcool n-propílico</i>	8,3	0,1	1	0,181	10324747
<i>butanona</i>	12,56	0,5	0,6	0,277	6102714
<i>acetato de etila</i>	13,2	0,1	1	0,296	9852949
<i>n-hexano</i>	14,84	0,1	0,2	0,326	2361614
<i>álcool ter-butílico</i>	15,06	0,5	0,2	0,332	2264139
<i>benzeno</i>	17,96	0,4	0,4	0,396	15101685
<i>ciclo-hexano</i>	18,62	0,2	1	0,413	15997823
<i>álcool n-butílico</i>	21,41	0,1	0,6	0,475	5894442
<i>acetato de isopropila</i>	24,29	0,1	1	0,535	7747944
<i>3-metilbutanona-2</i>	24,87	0,4	0,6	0,548	8463904
<i>tolueno</i>	45,13	1,2	1	1	28812449
<i>acetato de n-butila</i> ²					
<i>acetato de iso-butila</i> ²					
<i>m-xileno</i> ²					
<i>o-xileno</i> ²					
<i>p-xileno</i> ²					
<i>etil-benzeno</i> ²					

1 Podem formar picos fundidos com o cs₂, atenção no reconhecimento dos picos;

2 Não foram eluídos nestas condições até 60 minutos.

RRT: tempo de retenção relativa,

CV: coeficiente de variação,

RT: tempo de retenção

Cromatografia a gás Dic.

Condições cromatográficas

temp. vaporizador = 250°C;

temp. do detector = 200°C

– temp. da coluna/isoterma = 150°C

gás de arraste: nitrogênio

volume de injeção: 1µl

Coluna Megabore DB624

<i>Solvente</i>	<i>RT(min)</i>	<i>CV(%)</i>	<i>v/v (%)</i>	<i>RRT(min)</i>	<i>Área</i>
<i>álcool metílico</i> ¹	1,19	0	1	0,120	672672
<i>n-pentano</i>	1,44	2,51	0,2	0,147	294029
<i>dissulfeto de carbono</i>					
<i>álcool etílico</i> ¹	1,58	0,38	1	0,157	1281049
<i>propanona</i> ¹	1,67	0,36	1	0,169	667010
<i>álcool isopropílico</i> ¹	1,68	1,55	1	0,170	274122
<i>n-hexano</i>	2,45	1,88	0,2	0,240	347460
<i>álcool n-propílico</i> ¹	2,69	0,37	0,6	0,270	757881
<i>acetato de etila</i>	3,31	1,09	0,4	0,336	405538
<i>butanona</i>	3,34	2,39	1	0,331	1248548
<i>ciclo-hexano</i>	3,91	1,02	0,4	0,397	889189
<i>benzeno</i>	4,53	2,21	0,1	0,449	230024
<i>acetato de isopropila</i>	4,77	2,10	1	0,466	985238
<i>tolueno</i>	9,88	0,10%	1	1	4590991
<i>acetato de iso-butila</i>	11,62	0,34%	1	1,158	1536336
<i>acetato de n-butila</i>	16,54	3,18%	1	1,64	1343401
<i>etil-benzeno</i>	21,32	0,40%	1	2,12	812455
<i>m-xileno</i>	22,64	3,35%	1	2,31	1846593
<i>p-xileno</i>	23,69	0,17%	1	2,31	1689939
<i>o-xileno</i>	28,97	0,85%	1	2,86	2582178

1 Podem formar picos fundidos com o CS_2 , atenção no reconhecimento dos picos;

RRT: tempo de retenção relativa,

RT: tempo de retenção

CV: coeficiente de variação,

Cromatografia a gás Dic.

Condições cromatográficas

– temp. vaporizador = 180°C;

temp. do detector = 200°C

temp. da coluna/ isoterma = 45°C

- gás de arraste: nitrogênio

- volume de injeção: 1µl

Coluna Carbowax 20M

<i>Solvente</i>	<i>RT(min)</i>	<i>CV(%)</i>	<i>v/v (%)</i>	<i>RRT(min)</i>	<i>Área</i>
<i>n-pentano</i>	2,16	1,22	0,2	0,414	29879
<i>n-hexano</i>	2,57	0,40	0,2	0,417	30317
<i>ciclo hexano</i>	2,77	0,36	0,4	0,448	45438
<i>propanona</i>	3,16	0,95	1	0,441	78977
<i>acetato de etila</i>	3,58	1,67	0,4	0,598	40221
<i>acetato de isopropila</i>	3,76	0,16	1	0,611	97687
<i>álcool metílico</i>	3,77	0,79	1	0,627	73823
<i>butanona</i>	3,85	0,68	1	0,621	116522
<i>álcool isopropílico</i>	3,95	3,45	1	0,687	137680
<i>benzeno</i>	4,12	1,21	0,4	0,699	105861
<i>álcool etílico</i>	4,30	0,93	1	0,700	76905
<i>acetato de isobutila</i>	5,41	0,85	1	0,897	162796
<i>tolueno</i>	6,01	0,26	1	1	239714
<i>álcool n-propílico</i>	6,16	0,97	1	1,045	115546
<i>acetato de n-butila</i>	7,27	0,69	1	1,174	128095
<i>p-xileno</i>	8,97	3,19	1	1,562	275930
<i>etil-benzeno</i>	9,00	1,10	1	1,501	233223
<i>m-xileno</i>	9,94	0,06	1	1,616	224111
<i>álcool n-butílico</i>	11,30	0,71	1	1,824	117560
<i>o-xileno</i>	12,29	0,98	1	2,038	311079
<i>álcool isoamílico</i>	15,75	0,06	1	2,627	134951

RRT: tempo de retenção relativa,

CV: coeficiente de variação,

RT: tempo de retenção

Cromatografia a gás Dic.

Condições cromatográficas

- temp.vaporizador = 200°C;

temp. do detector = 250°C

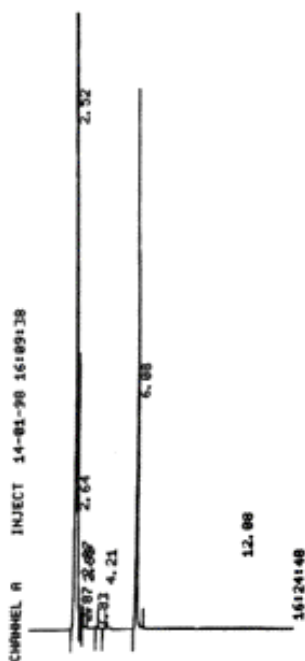
temp. da coluna/ isoterma = 60°C

- gás de arraste: hidrogênio

- volume de injeção: 1µl

16.2 Cromatograma obtido de uma amostra teste (cola)

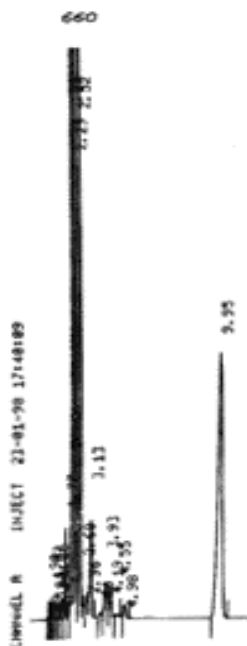
Coluna Carbowax 20M/60°C/gás de arraste H₂/split 1/100



Pico de referência: tolueno/TR = 6,08

RT (média)	Área (média)	RRT	Componente possível/te identificado
2,52	394060	0,414	n-pentano
2,64	61452	0,434	n-hexano
2,87	3798	0,472	ciclo hexano
6,08	103176	1	tolueno

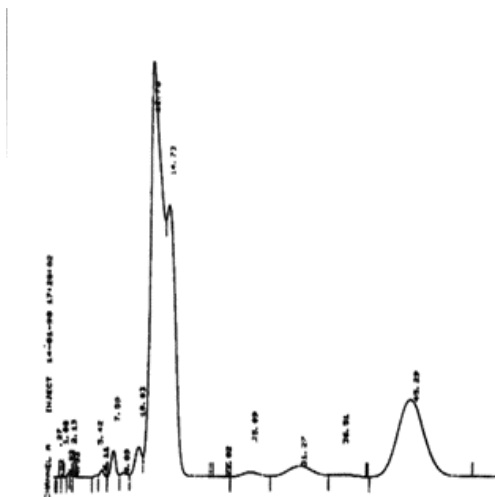
Coluna Megabore DB624/45°C/gás de arraste N₂



Pico de referência: tolueno/TR = 9,95

RT (média)	Área (média)	RRT	Componente possível/te identificado
2,52	998772	0,253	n-hexano
2,68	39668	0,259	não identificado
3,13	142450	0,315	não identificado
3,93	76073	0,395	ciclo hexano
9,95	868154	1	tolueno

Coluna empacotada Porapak Q/150°C/gás de arraste N₂



Pico de referência: tolueno/TR = 45,13

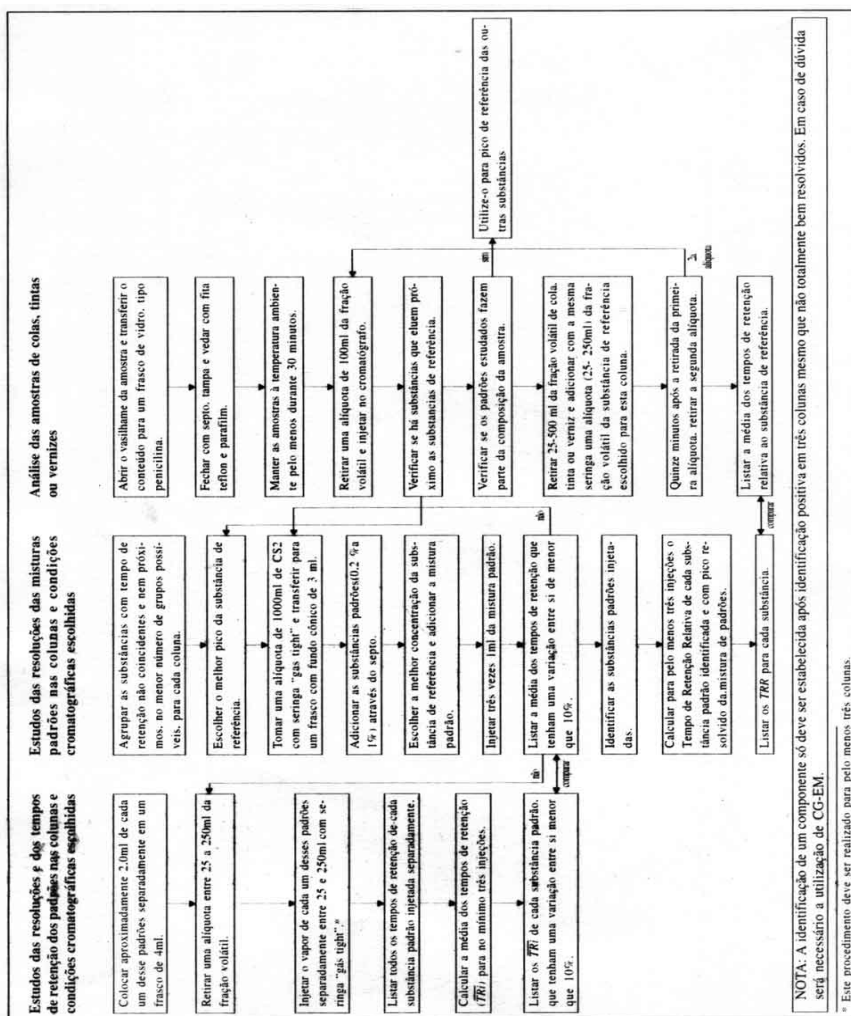
RT (média)	Área (média)	RRT	Componente possível/te identificado
12,78	12614782	0,282	Butanona
14,73	5974105	0,325	n-hexano
31,27	620466	0,690	não identificado
45,29	5246488	1	tolueno

NOTA: A identificação dos componente foi estabelecida após identificação positiva em pelo menos duas colunas.

Na amostra teste(cola) foram identificados os seguintes solventes na fração volátil: n-hexano e tolueno.

Os picos que não foram identificados, pode ter sido em virtude de não fazerem parte da lista de padrões estudados, ou de terem sido mal resolvidos em duas das colunas. Caso haja interesse em identificar estes picos, é necessário buscar novos padrões ou um novo método, por exemplo o CG-EM.

17. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DA ANÁLISE QUALITATIVA DA FRAÇÃO VOLÁTIL EM COLAS, TINTAS E VERNIZES POR CROMATOGRAFIA GASOSA/DETETOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA*



NOTA: A identificação de um componente só deve ser estabelecida após identificação positiva em três colunas mesmo que não totalmente bem resolvidos. Em caso de dúvida será necessário a utilização de CG-EM.

* Este procedimento deve ser realizado para pelo menos três colunas.

18. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 18.1 – SAAD, S. F. I., et FANTAZZINI, M. L. Metodologia de Avaliação Ambiental. Fundacentro Uniformiza Procedimento em Higiene. *Fundacentro Atualidades em Prevenção de Acidentes*, Vol. 18, nº 215, (Novembro de 1997) pp. 13-14.
- 18.2 – CARDOSO, L. N. et All- “Proposta do Projeto Exposição Ocupacional a Solventes”. *FUNDECNTRO*, (Novembro de 1996).
- 18.3 – DALLE OLLE, R. et ANAMI, D. “Programa Progsolve” – *Fundacentro Atualidades em Prevenção de acidentes*, Vol. 19, nº 225, (Setembro de 1988) pp 4-6.
- 18.4 – SANTIAGO, M. R. et, DALLE OLLE, R. et, FAGA, I., PEREIRA, M. L. R. – “Pré-proposta para Coleta e Envio de Amostras de Produtos Industriais para Determinação de Solventes”. *FUNDACENTRO*, (Agosto de 1991).
- 18.5 – ARCURI, A. S. A. – “Curso Sobre Segurança em Laboratórios”. *FUNDACENTRO*, (Notas de curso).
- 18.6 – NOVAIS, T. C., “Bases Metodológicas para Abordagem da Exposição Ocupacional ao Benzeno”, *Instituto de Química, USP*, (1992). Dissertação de mestrado.
- 18.7 – ISSO 78/2 /1982 – Layout for Standards – Part 2: Standard for Chemical Analysis.
- 18.8 – MB 3119/1989 – Vidraria volumétrica de laboratório. Métodos de Aferição da capacidade e de utilização.
- 18.9 – MORRISSON, R. T., BOYD, R. N. Química Orgânica 2ª ed. Tradução por M. Alves da Silva. Lisboa: Fundação Calouste GulbenKian, 1961. p1061.

- 18.10 – FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda. Novo Dicionário da Língua Portuguesa.: ed. Revista e aumentada. Rio de Janeiro: Ed. Nova Fronteira, 1995. 18381 p.
- 18.11 – Diretiva-Parte3/1995 ABNT ISO/IEC.
- 18.12 – ISO 78/2/1982 – Layout for Standards – Part 2: Standards for Chemical Analysis.
- 18.13 – MB 3119/1989 – Vidraria Volumétrica de Laboratório. Métodos de Aferição da Capacidade e de Utilização.
- 18.14 – NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Hydrocarbons, Aromatic, 4ª edição, 1994.
- 18.15 – Philip L. Wylie – Trace Analylis of Volatile Componds in Water Using the HP 19395A Headspace Sampler. Application. Note 228 – 40. Hewlet Parcked 1985.
- 18.16 – Polícia Militar do Estado de São Paulo (PMESP); Comando de Policiamento Rodoviário (CPRv): Manual de Auto Proteção – Produtos Perigosos – Edição Mercosul – Manuseio e Transporte – 1ª Edição – Janeiro de 1997.

ANEXO A

FORMULÁRIO DE DADOS DE ACOMPANHAMENTO DAS AMOSTRAS

Nº de registro da amostra: _____

A1 – DADOS DA EMPRESA/INSTITUIÇÃO NA QUAL FOI COLETADA A AMOSTRA

Nome da Empresa/Instituição: _____

Endereço: _____

Ramo de Atividade: _____

Número de funcionários: _____

Data da Coleta: _____

A2 – DADOS DA AMOSTRA

Nome do Produto¹: _____

Uso: _____

Marca: _____

Endereço do fabricante: _____

Cidade: _____ Estado: _____ CEP: _____ Fone: _____

Embalagem original: _____

Quantidade utilizada do produto/mês: _____

Sector da Empresa/Instituição em que o Produto é utilizado _____

A3 – INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

Nº de trabalhadores expostos: _____

Jornada de trabalho: _____

Evidências de distúrbios à saúde de trabalhadores expostos:

A4 – Outros produtos químicos usados pelos trabalhadores (por exemplo: catalisadores, diluentes, solventes, thinners e etc.²)

A5 – Projeto na área da Saúde Ocupacional relacionado ao pedido de análise:

A6 – Encaminhamento que se pretende dar ao resultado de análise quanto à solução do problema de exposição ocupacional levantado:

A7 – Técnico solicitante:

Endereço/Telefone:

Assinatura:

AUTORIZAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DA ANÁLISE DA MOSTRA:

A ser preenchido pelo laboratório

Data do recebimento: __/__/__

Técnico responsável

Data da Análise: __/__/__

Técnico responsável





Notas:

¹ São de grande interesse informações tais como: possível composição, nome comercial e nome químico (quando houver).

² focos de contaminação próximos que possam provocar interferência na análise

ANEXO B

FICHA DE EMERGÊNCIA PARA TRANSPORTE DA AMOSTRA NÃO OBRIGATÓRIA

Ficha de Emergência	
Nº DA ONU 1902 Líquido Inflamável e Tóxico	NOME DO PRODUTO (Técnicos e Comerciais) TINTAS, VERNIZES OU CORANAS BASE DE SOLVENTES ORGÂNICOS (vide verso)
	
ASPECTO: Líquido Viscoso	
RISCOS FOGO: Produto Inflamável/combustível; pode se inflamar com calor, faíscas ou chamas. Os recipientes podem explodir com o calor do fogo. Há riscos de envenenamento e de explosão do vapor em ambientes fechados, abertos ou em rede de esgoto. SAÚDE: Venenosos; pode ser fatal se inalado, ingerido ou absorvido pela pele. O contato pode causar irritação na pele, olhos e vias respiratórias. MEIO AMBIENTE: O escoamento para a rede de esgoto pode criar riscos de fogo ou explosão. As águas residuais de controle de fogo e as águas de diluição podem causar poluição.	
EM CASO DE ACIDENTE	
SE ISTO OCORRER	FAÇA ISTO
 VAZAMENTO	Manter as pessoas afastadas; isolar a área de risco e impedir a entrada. Manter-se com vento pelas costas; afastar-se de áreas baixas. Eliminar fontes de ignição; impedir faíscas, chamas e não fumar na área de risco. Usar neblina de água para eliminar os vapores, mas isto não evitará a ignição em locais fechados. Pequenos derramamentos: absorver com areia ou outro material absorvente não combustível e guardar em recipiente para posterior descarte. Grandes derramamentos: confinar o fluxo longe do derramamento, para posterior descarte.
 FOGO	Isolar a área em todas as direções, num raio de 800 metros, se o veículo de transporte estiver envolvido com o fogo. Incêndio de pequenas proporções: pó químico, CO ₂ , neblina de água ou espuma normal. Incêndio de grandes proporções: neblina de água ou espuma são recomendados. Remover os recipientes da área do fogo, se isto puder ser feito sem risco. Resfriar lateralmente com água os recipientes que estiverem expostos às chamas, mesmo após a extinção do fogo. Manter-se longe dos tanques.
POLUIÇÃO	Confinar as águas residuais do controle do fogo para posterior descarte; não espalhar o produto.
 ENVOLVIMENTO DE PESSOAS	Remover a vítima para local arejado e solicitar assistência médica de urgência; se não estiver respirando, fazer respiração artificial; se a respiração é difícil, administrar oxigênio. Remover e isolar imediatamente roupas e calçados contaminados. Em caso de contato com o produto, lavar imediatamente os olhos ou a pele com água corrente, durante pelo menos 15 minutos. Manter a vítima quieta e aquecê-la para manter a temperatura do corpo.
INFORMAÇÕES AO MÉDICO	Os efeitos podem ser retardados. Manter a vítima em observação.

FICHA DE EMERGÊNCIA PARA TRANSPORTE DA AMOSTRA NÃO OBRIGATÓRIA (VERSO)

A amostra que será sendo enviada, em princípio, é desconhecida. Mas por se tratar de cola, tinta ou verniz a base de solventes orgânicos cuja composição aproximada se tem conhecimento, ela foi enquadrada como líquido inflamável e tóxico número ONU 1992, segundo o Acordo para facilitação do Transporte de Produtos Perigosos no Mercosul e as instruções quanto ao risco e em caso de acidentes foram baseadas no “guia 27” do Manual para atendimento de Emergências com produtos perigosos da ABIQUIM. Esse material deverá ser transportado em frasco de metal e num volume inferior a 1 litro, portanto segundo este decreto não é necessário o acompanhamento de ficha de emergência, estamos apresentando somente para fins didáticos.

ANEXO C

ENVELOPE PARA TRANSPORTE DAS AMOSTRAS NÃO OBRIGATÓRIO

FRENTE

ESTE ENVELOPE CONTÉM INFORMAÇÕES IMPORTANTES
LEIA-A CUIDADOSAMENTE ANTES DE INICIAR A SUA VIAGEM

“EM CASO DE EMERGÊNCIA ESTACIONE, SE POSSÍVEL, EM ÁREA VAZIA.
AVISE A POLÍCIA (190) E OS BOMBEIROS (193)”.

REMETENTE _____
ENDEREÇO _____

VERSO

OUTRAS PROVIDÊNCIAS

- isolar a área afastando os curiosos
- sinalizar o local do acidente
- eliminar ou manter longe de todos os focos de ignição – cigarros, motores, lanternas etc;
- atender as recomendações das fichas de emergência;
- entregar as fichas de emergência aos socorros públicos assim que chegar;
- avisar imediatamente o transportador, o embarcador do produto, o corpo de bombeiros e a polícia;
- outras informações julgadas necessárias;

- 1) Em caso de acidente, afaste o veículo para lugar sem trânsito
- 2) Consulte a ficha de emergência no interior deste envelope, que contém providências que deverão ser adotadas

Sobre o livro

*Composto em Times 11/14
em papel off-set 90g (miolo) e
cartão supremo 240g (capa) no
formato 16x23 cm pela
Off - Oficina de Comunicação
Impressão: For Print
Tiragem: 2.000
1ª Edição - 1999*

Equipe de realização

Supervisão Editorial:

Elisabeth Rossi

Revisão gramatical:

Maria Luíza Xavier de Brito

Revisão gráfica:

Off - Oficina de Comunicação

Projeto gráfico miolo:

Silvia Massaro

Criação da capa: Off

**MINISTÉRIO
DO TRABALHO E EMPREGO**



FUNDACENTRO
FUNDAÇÃO JOSÉ DUPRAT FUNDADOR
DE SEGURANÇA E MEDICINA DO TRABALHO

Rua Capote Valente, 710
São Paulo - SP
05409-002
tel: 3066-6000