

• U

C •

FCTUC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA

Avaliação da libertação de nanopartículas em processos subtrativos

Dissertação a apresentar para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Filipa Ribeiro Cepa Araújo

Orientador

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Júri

Presidente Professor Doutor **António Rui de Almeida Figueiredo**
Professor Associado com Agregação da Universidade de Coimbra

Vogais Professora Doutora **Maria Teresa Freire Vieira**
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra
Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade
Investigadora da Universidade de Coimbra

Coimbra, 20 Setembro, 2013

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à minha orientadora Doutora Teresa Vieira por toda a disponibilidade, apoio, ajuda prestada e por todos os conhecimentos transmitidos.

Agradeço à Mestre Rita Santos pela total disponibilidade, interesse e preocupação demonstrada em todas as fases deste trabalho.

É também importante agradecer às empresas, por toda a informação fornecida e pela disponibilidade imediata para a realização das medições de partículas nas suas instalações.

Aos meus colegas do laboratório, dos quais Ana Machado, Catarina Batista, Sílvia Godinho, Rita Farinha e Fábio Ribeiro que estiveram sempre comigo no desenrolar deste trabalho, constantemente com espírito de ajuda, vontade e boa disposição. Um agradecimento particular à Daniela, Goreti, Sara, Joana, Safira, Eugénia e Rosário que sempre me apoiaram e pela amizade e ajuda prestada durante esta etapa.

Um agradecimento muito especial ao meu namorado Marco Martins, que partilha as minhas alegrias e tristezas, pela força, paciência, dedicação, motivação, compreensão e total apoio mostrado em todos os momentos.

Agradeço em especial ao meu avô, que apesar de não estar presente nesta etapa, sempre me serviu de exemplo e de orgulho. No decorrer deste trabalho também foram importantes o meu irmão, amigos e restante família por todo o apoio, amizade e carinho demonstrado durante o meu percurso académico.

Por último, mas a mais importante, à minha mãe que deu a oportunidade de me formar apesar de todos os obstáculos e circunstâncias da vida. Alimentando assim todos os meus sonhos, objetivos sem nunca desistir, e por todo o afeto dado ao longo dos anos. A ti, dedico este trabalho.

RESUMO

Na presente dissertação é estudada a libertação de NPs em ambientes ocupacionais, mais precisamente onde é realizada a maquinagem por eletroerosão por penetração e por fio, e a maquinagem por laser. A sua análise incide sobre diversos aspetos, nomeadamente a concentração de partículas libertadas para o ar durante 24 horas, onde se procura determinar os diâmetros médios e a percentagem de nanopartículas presentes no ambiente laboral e qual o processo/empresa que possui a maior libertação de NPs. Quando possível, essa análise é relacionada com o(s) meio(s) de ventilação que o equipamento/empresa possui. Outro objetivo deste trabalho consiste na comparação dos valores medidos com os limites de exposição ocupacional (valores referência que no caso das NPs são “nano” provisórios, NRVs), seguido de posterior comparação entre as três empresas distintas envolvidas no estudo, e todos os processos de maquinagem em análise. Assim, foi desenvolvido um programa experimental que consistiu em medições realizadas nas empresas envolvidas, tendo em conta os diferentes processos de maquinagem. Para tal, foi usado o equipamento SMPS, que permitiu a contagem e medição das partículas libertadas durante os processos de maquinagem. Este serviu de base para o cálculo das concentrações totais e máximas e respetivos diâmetros das partículas. Do estudo efetuado conclui-se que a fresagem laser é inócua, devido ao seu excelente sistema de fecho e de transporte das partículas. Em contrapartida, nos processos EDM há condições operatórias que induzem libertação excessiva em relação aos valores dos limiares provisórios. Acresce o facto que às maiores libertações de partículas correspondem os valores mais baixos de tamanho das NPs, logo a um aumento do eventual grau de toxicidade.

Palavras-chave: Nanopartículas, contagem SMPS, concentração de NPs, EDM por fio, EDM por penetração, fresagem por laser.

ABSTRACT

In the present dissertation it is studied the release of NPs in occupational environments, more precisely where machining by die sinking and wire EDM, and laser machining are performed. Their analysis focuses on several aspects, including the particles concentration released into the air during 24 hours, the determination of mean diameter, the portion of nanoparticles presents in workplaces and what process/factory has the highest NPs release. When possible, this analysis is related with the ventilation systems of the equipments/factories. Another goal of this work consists in comparing the measured values with the occupational exposure limits (reference values that in the case of NPs are "nano" provisional NRVs), followed by the subsequent comparison between three distinct factories involved in the study, and all the machining processes subject of analysis. Thus, it was developed an experimental program which consisted in performing measurements in the factories involved, taking into account different machining processes. With this purpose, it was applied the SMPS equipment which allows counting and measuring particles that were released during machining processes. This was the basis for calculating the total and maximum concentrations and the particles respective diameters. Through this study it was concluded that milling laser is an innocuous process, due to its excellent sealing and transport of particles system. In contrast, in EDM processes, there are operating conditions that induce excessive release in relation to the provisional values. Moreover, a largest particles release corresponds to a lowest value of NPs size, and therefore to an increase in the potential toxic degree.

Keywords: Nanoparticles, SMPS count, concentration of NPs, EDM wire, die sinking EDM, milling laser.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Enquadramento Geral	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Estrutura da tese.....	2
2	Revisão bibliográfica.....	4
2.1	Nanopartículas e suas fontes.....	4
2.2	Classificação e Caracterização das NPs.....	6
2.3	Vias de exposição humana e ambiental	9
2.4	Toxicidade das Nanopartículas	12
2.5	Limites de Exposição Ocupacional (OELs): Valores de referência	13
3	metodologia experimental	18
3.1	Locais de medição	18
3.2	Técnica de captação e medição de partículas	24
3.2.1	Equipamento.....	24
3.2.2	Análise estatística	24
4	Análise e discussão dos resultados	26
4.1	Branco (<i>Background</i>).....	26
4.2	Eletroerosão por penetração.....	29
4.3	Eletroerosão por fio	36
4.4	Maquinagem dos elétrodos	42
4.5	Laser.....	46
4.5.1	Fresagem a laser	46
4.5.2	Limpeza dos filtros da máquina a laser	49
4.6	Comparação global de resultados entre as 3 empresas	53
5	Considerações finais	57
5.1	Principais Conclusões	57
5.2	Desenvolvimentos futuros	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
	Apêndice.....	63
	A. Breve descrição dos processos subtrativos	63
	B. Descrição do processo de medição do tamanho de partículas	67
	Nota final	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comparação de tamanho entre elementos distintos	5
Figura 2.2 – Comparação da área de superfície entre partículas	8
Figura 2.3 – Deposição das partículas no sistema respiratório humano	10
Figura 2.4 – Potenciais efeitos no corpo humano por inalação de NPs	10
Figura 2.5 – Principais fontes, rotas de exposição e processos de interação das nanopartículas com o ambiente e organismos vivos	12
Figura 3.1 – Metodologia Experimental	18
Figura 3.2 – Planta das zonas de medição na empresa A	20
Figura 3.3 – Planta das zonas de medição da empresa B	21
Figura 3.4 – Planta das zonas de medição da empresa C (Edifício I)	22
Figura 3.5 – Planta das zonas de medição da empresa C (Edifício II)	22
Figura 3.6 – Processo de limpeza dos filtros do equipamento de maquinagem por laser	23
Figura 3.7 – Sistema de exaustão da máquina a laser e filtros	23
Figura 4.1 – Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (Branco)	27
Figura 4.2 – Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Branco)	27
Figura 4.3 - Percentagem de partículas para os dois intervalos (Branco)	28
Figura 4.4 - Exterior (A) e interior (B) da máquina de eletroerosão por penetração	29
Figura 4.5 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por penetração - A)	30
Figura 4.6 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro Eletroerosão por penetração –A)	30
Figura 4.7 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por penetração) –B	31
Figura 4.8 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por penetração) –B	31
Figura 4.9 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por penetração) –C	32
Figura 4.10 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por penetração) – C	32
Figura 4.11 - Comparação das concentrações totais de partículas função do diâmetro nas 3 empresas (Eletroerosão por penetração)	33
Figura 4.12 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (Eletroerosão por penetração)	34

Figura 4.13 - Níveis de referência “nano” aplicados e o rácio da caracterização de precaução nas 3 empresas (Eletroerosão por penetração)	36
Figura 4.14 - Exterior (A) e interior da máquina de eletroerosão por fio	36
Figura 4.15 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) eletroerosão por fio- A	37
Figura 4.16 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro eletroerosão por fio- A	37
Figura 4.17 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) eletroerosão por fio- B	38
Figura 4.18 - Concentração total de partículas ao longo de 24 h função do diâmetro eletroerosão por fio- B	38
Figura 4.19 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) eletroerosão por fio- C	39
Figura 4.20 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por fio) – Empresa C	40
Figura 4.21 - Comparação das concentrações totais de partículas função do diâmetro nas 3 empresas (Eletroerosão por fio)	41
Figura 4.22 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (Eletroerosão por fio)	42
Figura 4.23 - Níveis de referência “nano” aplicados e o rácio da caracterização de precaução nas 3 empresas (Eletroerosão por fio)	43
Figura 4.24 - Exterior (A) e interior (B) da máquina que efetua a maquinagem dos eléctrodos (Empresa C)	44
Figura 4.25 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) maquinagem dos eléctrodos (Empresa C)	44
Figura 4.26 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro maquinagem dos eléctrodos (Empresa C)	45
Figura 4.27 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros maquinagem dos eléctrodos (Empresa C)	45
Figura 4.28 - Máquina a laser	46
Figura 4.29 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) Laser (empresa C)	47
Figura 4.30 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Laser) – Empresa C	47
Figura 4.31 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (Laser)	48
Figura 4.32 - Concentração total de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (30 min) (Antes da limpeza dos filtros)	50
Figura 4.33 - Concentração média de partículas libertadas ao longo de 30 min função do diâmetro (Antes da limpeza dos filtros)	50
Figura 4.34 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e tempo (40 min) (Durante da limpeza dos filtros)	51

Figura 4.35 - Concentração máxima de partículas libertadas ao longo de 40 min função do diâmetro (Durante da limpeza dos filtros)	51
Figura 4.36 - Comparação das concentrações médias de partículas em relação aos diâmetros antes e durante a limpeza dos filtros	52
Figura 4.37 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetro (Limpeza dos filtros)	53
Figura 4.38 - Comparação da concentração total de partículas libertadas função do diâmetro	54
Figura 4.39 – Diâmetro médio das partículas para todos os processos de de maquinagem nas 3 empresas e o branco	55
Figura 4.40 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetro para as 3 empresas e o branco	56
Figura 4.41 - Níveis de referência “nano” aplicados e o rácio da caracterização de precaução para todos os processos de maquinagem nas 3 empresas	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de processos que envolvem a liberação de NPs e exemplos de fontes de emissão de NPs (adaptado de Ricaud, M. and Witschger, O., 2009).....	6
Tabela 2.2 - Principais características das NPs (adaptado de Kaluza, S. et al - EU-OSHA., 2009b).....	7
Tabela 2.3 – Diâmetro, número e área de superfície de partículas de ouro (Klaine, S. <i>et al</i> , 2012).....	8
Tabela 2.4 - Propostas de limites de exposição ocupacionais para NPs criadas antropogenicamente (adaptado de Schulte, P. et al, 2010).....	14
Tabela 2.5 - Valores de referência “nano” provisórios (NRVs) para 4 classes de nanopartículas antropogénicas (SER, 2012).....	15
Tabela 2.6 - Valores das concentrações totais de partículas libertadas em diferentes atividades e respetivos PCRs medidos no laboratório de Engenharia Mecânica.	17
Tabela 3.1 - Zonas de medição, horário de laboração e horário de funcionamento das máquinas por empresa.	19
Tabela 3.2 – Zonas de medição, dias e tempo de amostragem das empresas A, B e C.	19
Tabela 3.3 – Expressões numéricas para caracterização do aerossol (AIM) (TSI, I., 2003)....	25
Tabela 4.1 – Concentrações de partículas, diâmetro médio e desvio padrão e o sistema de exaustão (Branco).	28
Tabela 4.2 - Concentrações de partículas, diâmetros médios e desvio padrão e sistema de exaustão (Eletroerosão por penetração).....	33
Tabela 4.3 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição, concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{Cb} para as 3 empresas (Eletroerosão por penetração).	35
Tabela 4.4 - Concentrações de partículas, diâmetros médios e desvio padrão e sistema de exaustão (Eletroerosão por fio).	40
Tabela 4.5 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição, concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{Cb} para as 3 empresas (Eletroerosão por fio).	41
Tabela 4.6 - Concentrações de partículas, diâmetro médio e desvio padrão e sistema de exaustão (Maquinagem dos elétrodos).	45
Tabela 4.7 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição, concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{Cb} para as 3 empresas (Maquinagem dos elétrodos).....	45
Tabela 4.8 - Concentrações de partículas; diâmetro médio e desvio padrão e sistema de exaustão (Laser).....	48
Tabela 4.9 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição; concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{Cb} para as 3 empresas (Laser).	49

Tabela 4.10 - Concentrações de partículas; diâmetros médios e desvio padrão e sistema de exaustão (Limpeza dos filtros).	52
Tabela 4.11 - Concentrações totais e máximas das 3 empresas e respectivos processos de maquinagem.	54

SIGLAS

AIM	Aerosol Instrument Manager
BSI	British Standard Institution
CEMUC	Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
CMAR	Cancerígeno, Mutagénico, com capacidade de provocar Asma e com Toxicidade Reprodutiva
CPC	Condensation Particle Counter.
DMA	Differential Mobility Size Analyzer
EDM	Electrical Discharge Machining
EPIs	Equipamentos de Proteção Individual
FS	Fator de Segurança
IFA	Institute für Arbeitsschutz
MWNTs	Multi Walled Carbon Nanotubes
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NPs	Nanopartículas
NRVs	Valores de Referência Nano
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
OELs	Limites de Exposição Ocupacional
PCR	Rácio da caracterização de precaução
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
SCENIHR	Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
SER	Sociaal Economische Raad
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SWCNTs	Single Walled Carbon Nanotubes
TWA	Time Weighted Average

SIMBOLOGIA

Letras maiúsculas:

C_{cb}	Concentração de partículas corrigida através do branco;
C_{TD}	Concentração total de partículas em cada diâmetro para o tempo total de medição;
C_{Total}	Concentração total de partículas para o tempo total de medição;
$C_{Total,8h-TWA}$	Concentração total de partículas libertadas no processo/empresa ponderada para 8h de trabalho;
$C_{Total,b,8h-TWA}$	Concentração total de partículas do branco, ponderada para 8 horas de trabalho;
D_p	Diâmetro da partícula;
N	Concentração total do número de partículas.

Letras minúsculas:

\bar{x}_g	Média geométrica dos diâmetros;
\bar{x}	Média aritmética ponderada do diâmetro (diâmetro médio);
σ_g	Desvio padrão geométrico dos diâmetros;
l	Diâmetro mínimo medido.
n	Concentração ponderada do número de partículas para um determinado diâmetro/canal;
u	Diâmetro máximo medido.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento Geral

Esta dissertação constitui o resultado de um programa de investigação elaborado ao longo de um semestre letivo. O estudo experimental teve como ponto de partida a tese de Mestrado da Diana Cortêz (2012), que teve como base a análise detalhada da libertação de nanopartículas em processos de Tratamento de Superfícies.

A presente dissertação baseia-se no estudo da libertação de nanopartículas (NPs) acidentais, a que os trabalhadores estão expostos durante o tempo laboral. Mais concretamente aquelas que são libertadas após maquinagem por eletroerosão, isto é, maquinagem por descarga elétrica (EDM, *Electrical Discharge Machining*), bem como a maquinagem dos elétrodos de grafite que posteriormente serão usados na eletroerosão e a maquinagem por laser.

As inovações tecnológicas que são constantemente inseridas em ambientes ocupacionais podem originar mudanças tecnológicas constantes, levando ao aparecimento de riscos para a saúde e segurança dos trabalhadores. A evolução da tecnologia, mais concretamente a nanotecnologia, desde a investigação em laboratório à sua utilização para produção em ampla escala levou à necessidade de compreender e detetar melhor esses riscos.

Segundo a Agência Europeia para a Segurança e Saúde no Trabalho, a imensa multiplicidade de aplicações industriais, que envolve cerca de 10 milhões de trabalhadores em todo mundo, e o facto de existir pouca informação relativamente aos potenciais riscos para a saúde humana dos trabalhadores levou a que se fizesse um estudo mais aprofundado relativamente à toxicidade das nanopartículas (Brun, E. *et al* - EU-OSHA, 2009). De facto, visto que ocorre a dispersão de nanopartículas em ambientes industriais, houve uma maior preocupação com as nanopartículas expostas no ar. Porém, como estas apresentavam um tamanho muito reduzido, têm a capacidade de se alojar no organismo e dependendo da sua área de superfície podem tornar-se mais ou menos tóxicas.

Portanto, o intuito desta dissertação é avaliar a exposição dos trabalhadores a nanopartículas num ambiente de trabalho.

As NPs são produzidas intencionalmente com o propósito de desenvolver novos materiais que exibam propriedades melhoradas. Estudos recentes sobre os efeitos biológicos das NPs apresentam sinais de que algumas NPs exibem toxicidade inesperada para os organismos vivos. Algumas destas partículas podem tornar-se potencialmente prejudiciais, podendo mesmo causar efeitos fatais a saúde humana.

No entanto, as propriedades de algumas NPs podem ser benéficas, uma vez que podem ser capazes aperfeiçoar processos coligados à saúde. De facto, estas podem ser usadas na produção de medicamentos, aperfeiçoamentos nos produtos de cosmética e enriquecimento de alimentos, entre outros, aumentando assim a inovação (Matos, L. *et al* 2011).

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação é avaliar a concentração e teor de NPs provenientes de processos industriais, mais concretamente processos que envolvam o processo de maquinagem de eléctrodos de grafite e de moldes através de diversas técnicas, tais como a eletroerosão por penetração com eléctrodos de grafite, a eletroerosão por fio e maquinagem por laser.

Outro objetivo deste trabalho consiste em identificar o tamanho das partículas que correspondem às diversas concentrações, isto é, saber em que intervalos de diâmetros se encontram (intervalos nanométricos ou não nanométricos). Bem como, determinar o nível de exposição a que os trabalhadores estão expostos, através dos limites de exposição ocupacional.

Neste contexto, foram efetuadas medições em 3 empresas distintas (em diferentes zonas de maquinagem) com o intuito de futuramente realizar-se uma comparação global entre as 3 empresas.

1.3 Estrutura da tese

A presente dissertação é composta por 5 capítulos. No capítulo 1 é apresentado o enquadramento geral do tema desta dissertação, os objetivos a atingir e a estrutura adotada. No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica. Para além de descrever o estado da arte, é definido o conceito de nanopartícula a classificação e a caracterização, as suas fontes, vias de

exposição e toxicidade. Bem como os limites de exposição ocupacional, processos de maquinagem, onde foram efetuadas as medições e os resíduos gerados. No capítulo 3 abordar-se a metodologia experimental adotada, tendo em conta os locais de medição, os equipamentos usados na medição de NPs e finalmente uma análise estatística. O capítulo 4 é crucial, pois é onde está explanada a análise e a discussão dos resultados, para os diferentes processos de maquinagem e realizada uma comparação global dos resultados entre as 3 empresas.

Finalmente, o capítulo 5, apresenta as considerações finais, tais como as principais conclusões e os desenvolvimentos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanopartículas e suas fontes

A grande parte das pessoas no seu dia-a-dia está exposta inúmeras partículas, sejam elas provenientes de processos industriais ou não. Estima-se que o interior de um edifício pode conter presentes no ar cerca de 10 000 a 20 000 partículas/cm³. No entanto, este valor aumenta por exemplo para 100 000 partículas/cm³ nas ruas de uma cidade com grande movimento, implicando assim, que as pessoas respirem milhões de partículas, que por sua vez podem originar problemas respiratórios, mais precisamente cardiovasculares, entre outros.

Desde há várias décadas que há inúmeros estudos sobre o papel na saúde de partículas micrométricas, em particular das inaláveis, existentes no ar, tal não é ainda o caso do papel das partículas nanométricas existentes em ambientes quer sejam ocupacionais quer não. Muitas das vezes a ocorrência de nanopartículas no ambiente *indoor* está associado a nanotecnologias, que é um dos segmentos científicos mais inovadores da atualidade, que abrange a possibilidade de enormes transformações em diversas áreas produtivas; entendendo-se como nanotecnologia “ *a forma, síntese e aplicação dos materiais e dispositivos cujo tamanho e a forma possam ter sido gerados em nanoescala*” (Buzea, C., *et al*, 2007). No entanto, do ponto de vista ambiental pode ocorrer nanopartículas em processos de fabrico que nada têm a ver com nanotecnologias, como é o caso da indústria de anodização e lacagem de alumínio (Cortês, D., 2012).

Antes de definir nanomaterial (nanopartículas, nanotubo, nanofio...), é importante ter a noção que o nanómetro é uma unidade métrica de comprimento e corresponde a um bilionésimo de metro (10⁻⁹ m). Para se ter uma noção mais prática da dimensão pode ser referido que um cabelo humano tem cerca de 80 000 nm de diâmetro. A Figura 2.1 ilustra de forma comparativa a dimensão entre vários elementos distintos.

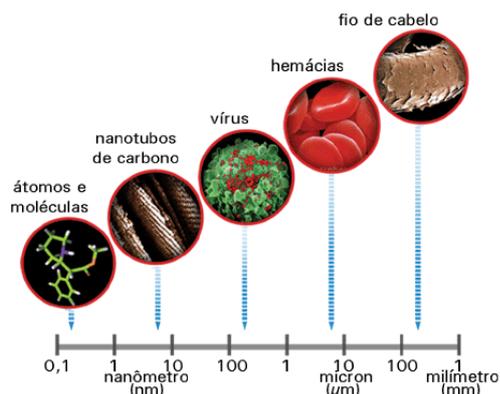


Figura 2.1 – Comparação de tamanho entre elementos distintos (Toma, H., 2009).

Segundo a norma ISO/TS:2008 um nanomaterial é definido *como um material com uma ou duas dimensões externas, aproximadamente de tamanho compreendido entre 1 a 100 nm (nanómetros).*

De acordo com a norma ISO/TR 27628:2007 nanopartículas (NPs) são “*partículas com um diâmetro nominal (tais como geometria, aerodinâmica, mobilidade, área projetada ou outra forma) menor do que 100 nm*”.

Contudo, em 18 de Outubro de 2011, a Comissão Europeia chegou ao tão esperado consenso sobre uma definição clara de nanomaterial. Assim, um nanomaterial pode ser definido como – natural, accidental ou de síntese e processamento (processos de fabrico); que contém partículas no estado não ligado, agregadas ou aglomeradas; e onde 50% ou mais destas partículas, numa distribuição numérica de tamanhos, apresentam uma ou mais dimensões externas no intervalo de 1 a 100 nm (European Commission, 2012).

As nanopartículas que são libertadas naturalmente são relativamente abundantes na natureza, ou seja, são produzidas em várias ocorrências, como por exemplo erupções vulcânicas, reações fotoquímicas, incêndios florestais, etc..

Em relação às nanopartículas accidentais ou de processamento (antropogénicas), estas podem dividir-se em dois tipos: as intencionais e as não intencionais (accidentais). As nanopartículas accidentais surgem como resultado de processos ou atividades industriais, como por exemplo as NPs resultantes da queima de combustíveis fósseis (Buzea, C. *et al*, 2007) e a perda de Ce dos catalisadores usados no controlo das emissões gasosas de tubos de escape (Bunker, K. *et al*, 2013). Na Tabela 2.1, estão compilados alguns exemplos de processos que envolvem a libertação de NPs, bem como as suas fontes de emissão.

Tabela 2.1 – Tipos de processos que envolvem a libertação de NPs e exemplos de fontes de emissão de NPs (adaptado de Ricaud, M. and Witschger, O., 2009).

Tipo de processos	Exemplos de fontes de emissão
Térmicos	Fundição de metais (aço, alumínio, ferro fundido...); Metalização e galvanização; Soldadura de metais; Corte de metais (laser,...); Tratamento térmico de superfícies; Aplicação de resinas e ceras.
Mecânicos	Maquinagem; retificação; Furação; Polimento.
Combustão	Emissões de motores <i>diesel</i> ou a gás; Centrais de incineração, térmicas e crematórios; Fumeiros; aquecimento a gás.

As nanopartículas intencionais estão associadas à nanotecnologia, ou seja, são normalmente fabricadas com um objetivo final, como por exemplo aplicação noutros materiais, como reforço - nanocompósitos, em cosméticos, protetores solares, descontaminação ambiental e aplicações em nanomedicina, etc. (Paschoalino, M. *et al*, 2010).

Em conclusão, é importante ter em atenção a evolução e o ciclo das nanopartículas de modo a minimizar os danos gerados na qualidade dos ecossistemas e na saúde humana.

2.2 Classificação e Caracterização das NPs

Em geral as NPs são caracterizadas para além da composição química, segundo a sua dimensão, morfologia, uniformidade e aglomeração. É importante salientar que o movimento das nanopartículas não é limitado, isto é, elas podem ser facilmente libertadas para o meio ambiente e conseqüentemente entrarem em contacto com o Homem, podendo a sua exposição a este ambiente representar riscos graves para a saúde humana.

Antes de analisar os estudos já efetuados sobre a toxicidade das nanopartículas, deve ser tomado em conta as suas principais características (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Principais características das NPs (adaptado de Kaluza, S. et al - EU-OSHA., 2009b).

Termo	Definição
Diâmetro aerodinâmico	Corresponde ao diâmetro de uma partícula esférica com densidade de 1000 Kg/m ³ que tem a mesma velocidade de sedimentação que a partícula considerada.
Mobilidade	Propensão da partícula de aerossol se mover consoante as influências externas.
Diâmetro de mobilidade (diâmetro de difusão) *NOTA: normalmente usado para descrever partículas de tamanho inferior a 500 nm.	Diâmetro associado à mobilidade das partículas esféricas com o mesmo coeficiente de difusão que o da partícula em causa (o coeficiente de difusão é inversamente proporcional ao diâmetro).
Área de superfície ativa	Área de superfície que está diretamente envolvida na interação com as espécies à sua volta.
Área de superfície específica	Área de superfície por unidade de massa ou de volume de uma partícula ou material.

Porém, a comissão SCENIHR (*Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*, 2007) refere que estas deveriam ser caracterizadas segundo o seu número por unidade de volume e o tamanho (*Size*), a distribuição de tamanho de partículas (*particle Size distribution*) e a forma (*Shape*), ou seja os 3Ss que caracterizam quaisquer partículas.

Contudo, devem ainda ser determinadas outras características, tais como a sua composição química, a sua estrutura cristalina e carga superficial.

Segundo Oberdorster, G. (2000), a forma de avaliar a exposição dos trabalhadores às NPs, não deve ter em conta só a massa das NPs, mas também o número e área de superfície. Visto que, uma nanopartícula apresenta uma área de superfície muito maior, em comparação com uma micropartícula.

Assim, é importante frisar que a área de superfície e as interações entre as partículas são bastante importantes, visto que à medida que o diâmetro diminui a proporção de átomos à superfície comparativamente com os átomos no interior da partícula aumenta e consequentemente torna a partícula mais reativa. (Kaluza, S., et al - EU-OSHA., 2009b).

A Figura 2.2 mostra claramente que para a mesma massa de 1 mg, pode existir mais que uma partícula à superfície, isto é, na figura A encontra-se apenas uma partícula á superfície, na B já se encontram 10 partículas, na C 100 partículas e por último na D já apresenta 1000 partículas (Klaine, S. et al, 2012). Por esta razão, é preferível que se analise sempre que possível a massa, o número e a área superficial das NPs.

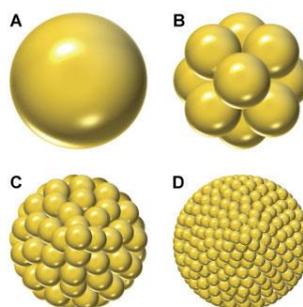


Figura 2.2 – Comparação da área de superfície entre partículas (Klaine, S. *et al*, 2012).

Então é possível concluir (Tabela 2.2) que à medida que o tamanho da partícula diminui a sua área de superfície total aumenta (Oberdorster, G. *et al* 2005).

Tabela 2.3 – Diâmetro, número e área de superfície de partículas de ouro (Klaine, S. *et al*, 2012).

Massa do ouro (μg)	Número de partículas	Tamanho da partícula (nm)	Área de superfície total (nm^2)
1	1	46 265	$6,72 \times 10^9$
1	10	21 474	$1,45 \times 10^{10}$
1	100	9 968	$3,12 \times 10^{10}$
1	1 000	4 627	$6,72 \times 10^{10}$
1	10 000	2 147	$1,45 \times 10^{11}$
1	100 000	997	$3,12 \times 10^{11}$
1	1 000 000	463	$6,72 \times 10^{11}$
1	10 000 000	215	$1,45 \times 10^{12}$
1	100 000 000	100	$3,12 \times 10^{12}$
1	1 000 000 000	46	$6,72 \times 10^{12}$

Contudo, pode-se ainda diferenciar as NPs aglomeradas das agregadas, sabendo que estas se enquadram num intervalo de 1 a 100 nm. Segundo Kaluza, S., et al - EU-OSHA. (2009), as aglomeradas definem-se como um “*grupo de partículas ligadas por forças relativamente fracas, incluindo as forças de Van der Waals, as forças electrostáticas e a tensão superficial*”. Quanto às agregadas, estas definem-se como partículas heterogéneas apresentando ligações relativamente fortes, dificultando assim a sua separação.

As nanopartículas aglomeradas podem ser normalmente encontradas na natureza. Devido a serem submetidas a um grande número de colisões formam-se aglomerados, aumentando o seu diâmetro total. A velocidade de aglomeração destas partículas depende da sua concentração e mobilidade (a velocidade de aglomeração é inversamente proporcional ao seu diâmetro).

2.3 Vias de exposição humana e ambiental

Com a finalidade de se determinar os principais efeitos das nanopartículas no ser humano e no meio ambiente é necessário distinguir as diferentes vias de exposição.

Na generalidade, relativamente à via de exposição humana são estudadas três tipos (inalação, vias respiratórias e pele). No entanto, as vias de exposição ambiental estão relacionadas com interação das NPs com o meio ambiente.

Vias de exposição humana:

- Inalação

O sistema respiratório é a principal via de entrada de nanopartículas no corpo humano. Normalmente um pulmão humano apresenta uma área de superfície interna entre 75 a 140 m² e cerca de 300 milhões de alvéolos, conseqüentemente leva a que seja o principal portal de entrada para partículas inaladas (Buzea, C., *et al*, 2007). Esta preocupação com a inalação deve-se ao facto de que quanto menor for o tamanho da partícula mais facilmente esta se deslocará até aos pulmões, onde se podem alojar (sendo posteriormente armazenadas e acumuladas nos alvéolos) ou entrar na corrente sanguínea e posteriormente atingirem outros órgãos. A deposição de partículas no aparelho respiratório não é uniforme ao longo do canal respiratório, isto é, varia substancialmente com o diâmetro, grau de aglomeração ou agregação e o comportamento das nanopartículas no ar. Na Figura 2.3 pode ser observado que as partículas com diâmetro entre 10 a 100 nm são depositadas maioritariamente na região alveolar, ostentando um teor relativamente mais elevado comparativamente com as partículas de dimensão micrométrica. A deposição na zona traqueobronquial é geralmente superior para partículas com diâmetro inferior a 5nm.

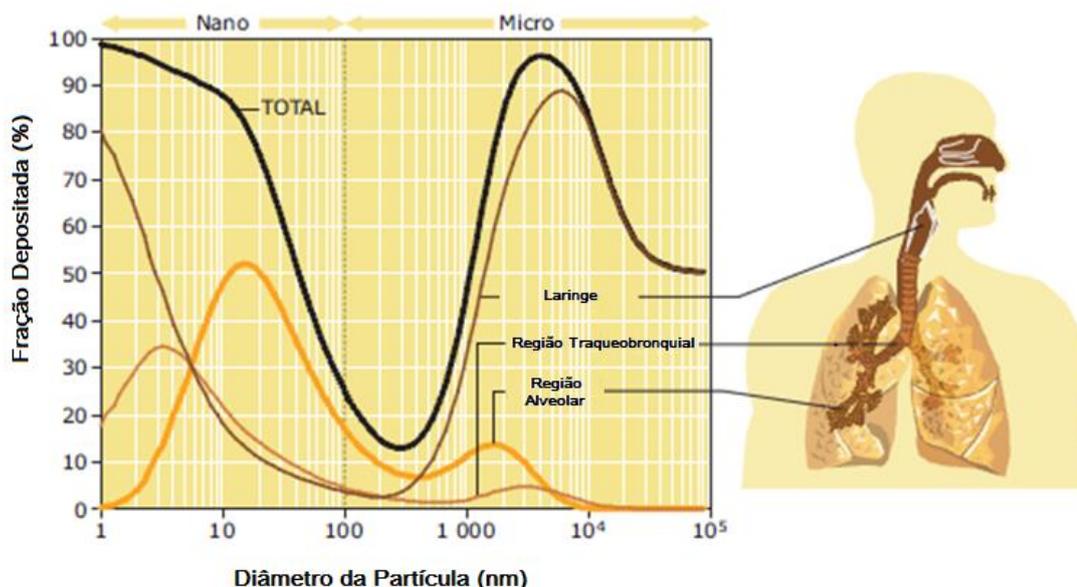


Figura 2.3 – Deposição das partículas no sistema respiratório humano de acordo com o tamanho de partículas (adaptado de Ricaud, M. and Witschger, O., 2009).

No esquema da Figura 2.4 estão evidenciados os principais efeitos no aparelho respiratório após a inalação de NPs. Se as NPs ultrapassarem a barreira alveolar conseguem infiltrar-se na corrente sanguínea, e facilmente alcançam os tecidos e órgãos do ser humano. Em consequência, poderão originar problemas cardiovasculares e também causar danos nos rins, próstata, fígado, pâncreas, baço e cérebro. No entanto, é de salientar que as NPs podem também chegar ao cérebro através do sistema olfativo. Isto é, as NPs alojadas na região nasal podem deslocar-se através do nervo olfativo e posteriormente alojarem-se no cérebro, originando assim danos a nível cerebral (Yah, C. *et al*, 2012). Oberdorster, G. *et al* (2005) já tinham chegado a esta conclusão após exporem ratos (durante 7 dias) a NPs de MnO_2 PN ($d_{50}=30$ nm).

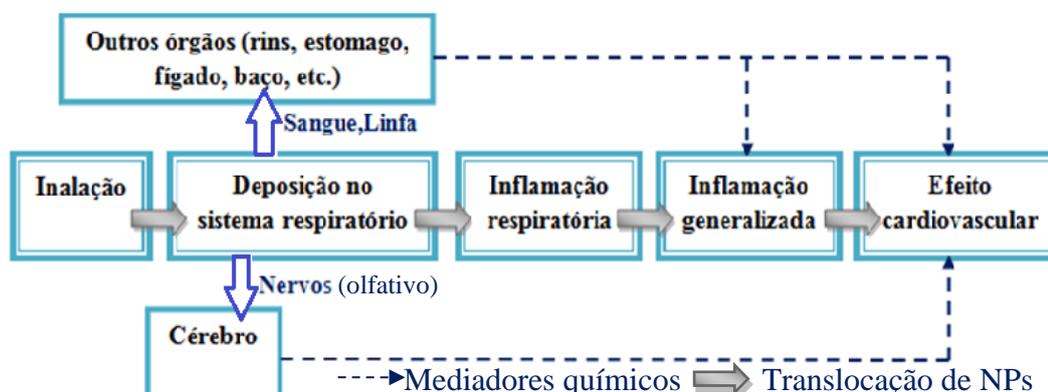


Figura 2.4 – Potenciais efeitos no corpo humano por inalação de NPs (adaptado de Ricaud, M. and Witschger, O., 2009).

- Ingestão

A ingestão de NPs pode ocorrer de forma involuntária, podendo ser, entre outros, através da respiração, do consumo de água, ingestão de alimentos, fármacos e cosméticos (Oberdorster, G. *et al* 2005). Em contrapartida, poucos estudos têm investigado esta via de exposição. A maioria tem mostrado que grande parte das NPs que passa pelo sistema gastrointestinal é eliminada rapidamente (Oberdorster, G. *et al* 2005).

- Pele

A pele tem a maior área do corpo humano de exposição às nanopartículas (Paschoalino, M. *et al*, 2010). Conforme referem Oberdorster, G. *et al* (2005) as partículas com diâmetros inferiores a 1 μm (micrómetro) têm a capacidade de penetrar e se alojar na pele, não sendo suscetíveis à sua remoção por fagocitose. Por exemplo, a exposição NPs metálicas, cujas propriedades físicas e químicas permitem catalisar uma série de reações biomoleculares, pode originar efeitos toxicológicos adversos (Oberdorster, G. *et al* 2005). No entanto, a epiderme representa uma barreira segura contra a penetração de NPs, portanto a translocação dérmica das NPs é mínima ou até mesmo inexistente (Tinkle S. *et al*, 2003 e Oberdorster, G. *et al*, 2005). Porém, existem ainda poucos estudos sobre esta via.

Via de exposição ambiental:

As NPs presentes no meio ambiente podem representar uma enorme ameaça para os diferentes tipos de espécies, como as plantas, os microrganismos, os invertebrados, os peixes e os mamíferos (Figura 2.5).

As principais vias de transporte de NPs são os sistemas aquáticos, a atmosfera, o solo e os sedimentos. Estas interferem no ciclo de vida dos animais e do homem, onde futuramente podem influenciar a cadeia alimentar, ecossistemas, saúde humana e animal.

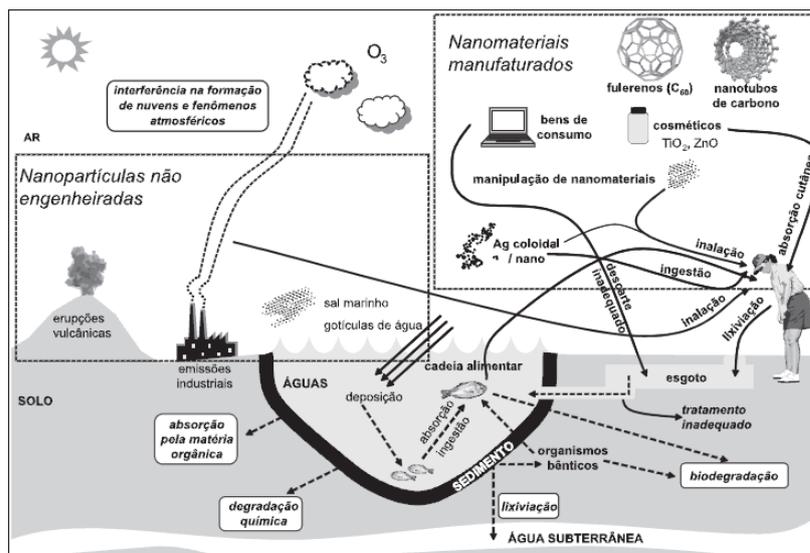


Figura 2.5 – Principais fontes, rotas de exposição e processos de interação das nanopartículas com o ambiente e organismos vivos (Paschoalino, M. *et al*, 2010).

É de salientar que as partículas de menores dimensões são transportadas para maiores distâncias permanecendo mais tempo na atmosfera, enquanto as de maiores dimensões, devido ao efeito da gravidade, são removidas mais rapidamente da atmosfera (Buzea, C., *et al*, 2007).

As NPs com tamanhos inferiores a 100 nm estão presentes na atmosfera em grande quantidade, isto é, cerca de 5×10^3 a 10^4 partículas/cm³. Porém, este valor aumenta de acordo com o nível de poluição, chegando a atingir as 3×10^6 partículas/cm³. No entanto, estes valores podem variar, de acordo com o tipo de região e a época do ano. Ainda, é de realçar o facto que as NPs com tamanho inferior a 100 nm representarem cerca de 70 % do número total de aerossóis ambientais em zonas urbanas, sendo que um aerossol pode ser definido por uma suspensão metaestável de partículas sólidas ou líquidas num gás (ISO/TR 27628, 2007). Em contrapartida, em termos mássicos representam apenas 1 % (Buzea, C., *et al*, 2007).

Contudo, com a evolução da nanotecnologia é importante ter em conta o ciclo de vida dos nanomateriais. Indubitavelmente é necessário conhecer a forma como estes produtos serão tratados e descartados após o fim da sua utilização (Piotrowska, G. *et al*, 2009).

2.4 Toxicidade das Nanopartículas

Com a evolução da nanotecnologia, é importante salientar a existência de métodos que facilitem a avaliação da toxicidade das nanopartículas. Já foram elaborados vários estudos com o intuito de avaliar os mecanismos toxicológicos das nanopartículas. Para completar este

tipo de avaliação é necessário ter em conta as suas características específicas, tais como o reduzido tamanho, o aumento da área superficial por unidade de massa e a reatividade superficial.

Oberdörster, G. *et al* (2004) foram dos primeiros investigadores a especificar a toxicidade das nanopartículas relativamente à sua capacidade de se deslocarem dos pulmões para outros órgãos. Ao longo dos anos, foram desenvolvidos alguns estudos acerca deste tema, dos quais alguns se focaram na exposição dos trabalhadores às nanopartículas (O'Shaughnessy, P. T., 2012). Em relação a estes estudos, na generalidade mencionam que:

- as partículas de menores dimensões podem ser mais tóxicas do que as de maiores dimensões;
- consoante a área de superfície das nanopartículas, estas podem ser mais ou menos tóxicas (em vez de considerar apenas o número ou a concentração na avaliação da toxicidade); como foi mencionado anteriormente, quanto menor for a partícula, maior é a sua área de superfície (proporção de átomos à superfície é maior) e maior a sua reatividade;
- a inalação das nanopartículas pode gerar efeitos adversos à saúde humana, tais como inflamação respiratória;
- a toxicidade das nanopartículas é influenciada por características físico-químicas, como o modo de atuação da superfície e a velocidade de dissolução.

Num outro estudo, Grassian, V. H. *et al* (2007) (citado por O'Shaughnessy, P. T., 2012) expuseram ratos a dois tipos de pós de TiO_2 , um de 21 nm e outro de 5 nm. O pó de TiO_2 de menor diâmetro apresenta uma maior área superficial, tornando a partícula mais tóxica (O'Shaughnessy, P. T., 2012).

2.5 Limites de Exposição Ocupacional (OELs): Valores de referência

Como foi referido anteriormente a exposição ocupacional a NPs é considerada um sério risco para os trabalhadores, e de modo a colmatar este problema, tentou-se estabelecer os limites de exposição ocupacional (OELs). Inicialmente os OELs foram desenvolvidos com intuito de prevenção dos trabalhadores, para depois serem implementados num sistema de higiene e segurança no trabalho. Porém, a informação acerca da exposição dos trabalhadores e os respetivos efeitos prejudiciais na saúde é ainda bastante limitada, no entanto, devem

mesmo assim serem estabelecidos os principais princípios de prevenção (Matos, L. *et al* 2011). Várias entidades propuseram níveis de referência (limites provisórios), que poderão ser usados, enquanto não forem estipulados os valores de exposição padrão.

Segundo a BSI (British Standard Institution, 2007) os limites de exposição são estabelecidos consoante a concentração mássica de um material. Os valores podem ser consultados na Tabela 2.4, salientando que se trata de valores propostos pela OECD (Organization for Economic Co-operation and Development), BSI e NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health).

Os valores mencionados podem ser determinados com um fator de segurança (FS). Uma vez que o material possa ser insolúvel, o limite de exposição determina-se através da multiplicação do OEL pelo fator de segurança (1/15). O mesmo ocorre com os valores de OELs referidos pela OECD e NIOSH (Tabela 2.4) (Schulte, P. *et al*, 2010).

Tabela 2.4 - Propostas de limites de exposição ocupacionais para NPs criadas antropogenicamente (adaptado de Schulte, P. *et al*, 2010).

Nanopartículas	Parâmetro	Limite de exposição profissional	Referências
Gerais	Nível de risco 0,004%	FS=1/15	(OECD, 2008)
Insolúveis	Não fibrosas	FS=1/15	(BSI, 2007)
Solúveis	Não fibrosas	FS=1/10	(BSI, 2007)
CMAR	-	FS=1/10	(BSI, 2007)
Nanotubos de carbono multiparede (MWCNTs) ou nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs)	-	0,007 mg/m ³	(NIOSH, Occupational Exposure to Titanium Dioxide, 2011)

É necessário referir que para estabelecer estes valores separam-se os materiais solúveis dos insolúveis e dos CMAR (Cancerígenos, Mutagénicos, com capacidade de provocar Asma e com Toxicidade Reprodutiva).

Em 2012, a entidade SER (Sociaal Economishe Raad, 2012) publicou uns valores de referência provisórios, devido a ainda não existirem valores de OELs definitivos. A IFA (Institute für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) teve em consideração que não se devia basear apenas na concentração mássica de partículas, mas também no diâmetro e na área de superfície (IFA, 2009).

Certos estudos baseiam-se apenas na massa (como por exemplo os OELs propostos pela OECD, BSI e NIOSH), mas Broekhuizen, P. *et al* (2012) apresentam uma nova métrica para o

estudo da toxicidade das NPs - a concentração de partículas (partículas/cm³), bem como o número de partículas ou até mesmo a densidade.

Um grupo de investigadores holandeses em conjunto com a entidade RIVM em 2010 (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu) decidiram estabelecer os OELs. Foi sugerido que fossem denominados como valores de referência "nano" provisórios (NRVs) (Tabela 2.5) (SER, 2012).

Tabela 2.5 - Valores de referência "nano" provisórios (NRVs) para 4 classes de nanopartículas antropogénicas (SER, 2012).

Classes	Descrição	Densidade	NRVs provisórios (8h-TWA)	Tipo de NPs
1	Rígidas, nanofibras biopersistentes incluindo aquelas as que têm um comportamento semelhante aos asbestos.	-	0,01 Fibras/cm ³	MWCNTs ¹ , SWCNTs ² ou fibras de óxidos metálicos incluindo as que se comportam como os asbestos. 1- Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) 2- Multi Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)
2	Nanomateriais granulares biopersistentes no intervalo de 1-100 nm.	>6000 kg/m ³	20 000 Partículas/cm ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe ₃ O ₄ , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂ .
3	Nanomateriais granulares biopersistentes e fibrosos, no intervalo de 1-100nm.	<6000 kg/m ³	40 000 Partículas/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, Carbono negro, nanoargila, C ₆₀ , dendrímeros, poliestireno e nanofibras (excluindo as que se comportam como asbestos).
4	Nanomateriais granulares não-biopersistentes, no intervalo de 1-100 nm.	-	Igual à OEL do material em maciço	NaCl, Gorduras.

Os valores descritos acima foram obtidos para as quatro classes distintas de NPs, num intervalo de 8 horas - TWA (*Time Weighted Average*), que correspondem às 8 horas laborais.

Os valores são estabelecidos através da subtração da concentração total de partículas determinadas em ambientes ocupacionais, sem que haja qualquer atividade industrial pela concentração total do "background" (SER, 2012). Segundo o SER, através dos NRVs é possível determinar o PCR (Rácio da Caracterização de Precaução). O PCR está relacionado com a segurança e saúde no trabalho, isto é, define um limite relativamente à exposição dos trabalhadores às NPs. Porém, se o PCR for superior ao máximo recomendado (1) pode por em causa a saúde dos trabalhadores, então dever-se-á usar medidas de redução do risco, como o decréscimo da concentração de NPs e a adoção de medidas de proteção para os trabalhadores, bem como uma melhor caracterização das NPs.

Alguns estudos, como os de Sivapirakasam, S *et al* (2011), sugerem algumas medidas para a diminuição da concentração de partículas libertadas para o ambiente ocupacional e proteção dos trabalhadores.

Algumas das medidas propostas são as seguintes:

- ✓ redução das emissões de partículas usando processos mais adequados, como por exemplo a redução de energia gasta nos processos implica uma diminuição da exposição;
- ✓ montagem de sistemas de ventilação e de extração adequados nos locais de libertação de poeiras;
- ✓ redução do tempo de exposição dos trabalhadores e mudança regular de tipo de processo;
- ✓ uso de equipamentos de proteção individual (EPIs) mais adequados ao tipo de exposição, como por exemplo máscaras, luvas, óculos;
- ✓ o trabalho de limpeza deve ser realizado no fim de cada turno. Nesta operação devem ser usados filtros adequados e métodos de limpeza húmidos; a limpeza deve ser realizada de forma a impedir o contacto dos trabalhadores com os resíduos; as limpezas a seco ou com mangueiras devem ser realizadas fora da área de trabalho, e a deposição dos resíduos em locais adequados;
- ✓ também é importante mencionar que se deve evitar armazenar e consumir alimentos e bebidas nos locais de trabalho, onde há manipulação de materiais (NIOSH, 2009) (Sivapirakasam, S *et al*, 2011).

As medidas enunciadas devem ser adotadas mesmo quando não há indícios de ocorrer nanopartículas. O Observatório de NPs do Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC) analisou alguns processos não “suspeitos” de contribuírem para uma libertação anormal NPs. Foram medidas e posteriormente analisadas em termos das concentrações de partículas libertadas, bem como efetuado o cálculo do valor do PCR dos processos. Através desta informação fornecida foi estabelecida uma comparação entre os processos que libertam maior concentração de NPs.

De acordo com os dados (Tabela 2.6), conclui-se que inesperadamente o processo que liberta mais NPs para o ar é a queima de incenso. De notar também a título de curiosidade a diferença relativamente à libertação de NPs num veículo a gasolina ser muito inferior à de veículo a gasóleo.

Tabela 2.6 - Valores das concentrações totais de partículas libertadas em diferentes atividades e respetivos PCRs medidos no laboratório de Engenharia Mecânica.

Atividade	Concentração total de partículas (partículas/cm ³)	PCR
Densidade batida (antes da medição)	1908,4	
Sala fechada	1919,0	
Aplicação de unhas de gel	3914,6	
Gases de combustão de veículos a gasolina	7660,5	
Artes gráficas, estampagem industrial	11272,0	
Impressão digital forense	14539,6	
Banhos de anodização de alumínio	30919,0	9,6
Banhos de lacagem de alumínio	31093,0	23,4
Densidade batida (depois da medição)	35968,3	
Pintura de lacagem de alumínio	43837,0	8
Pulverização numa sala sem ventilação	140512,4	
Gases de combustão de veículos a gasóleo	382280,0	
Incenso	926742,5	

De notar que muitas vezes é também em processos industriais “não suspeitos” que podem ser produzidas nanopartículas antropogénicas, em quantidades acima do limiar provisório.

O sector industrial de grande impacto económico na região centro é a indústria de moldes e ferramentas especiais, onde os processos subtrativos de maquinagem são essenciais no processo de fabrico. A indústria de moldes tem grande impacto na vida atual, pois influencia diversos segmentos produtivos, como o da mobilidade (automóvel, aeronáutica...), da qualidade de vida (equipamento eletrodoméstico, bagagem, diversão...), da saúde, proteção e defesa. Desde algumas décadas que Portugal ocupa uma posição de excelência a nível mundial no setor de fabrico de moldes de elevada qualidade. Esta indústria contribui decisivamente para a taxa nacional de exportação.

Em consequência, no presente estudo, dois processos de maquinagem foram selecionados, um denominado EDM (Maquinagem por Descarga Elétrica), processo muito utilizado na indústria de moldes, e que se realiza em meio líquido, logo insuspeito de libertação de nanopartículas, e outro emergente – a fresagem por laser (cf. Apêndice A). De notar a ausência de informação científica e técnica sobre a possível libertação de NPs nestes processos. Apenas foi encontrado um artigo sobre a libertação de nanopartículas resultantes de operações de maquinagem por EDM (Sivapirakasam, S. *et al* 2011). O objetivo neste caso foi o de otimizar o processo de maquinagem por EDM com eletrodo de cobre, mais do que avaliar a quantidade de emissão de NPs.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O esquema representado na Figura 3.1 representa, de forma simplificada, o procedimento experimental utilizado no presente estudo.

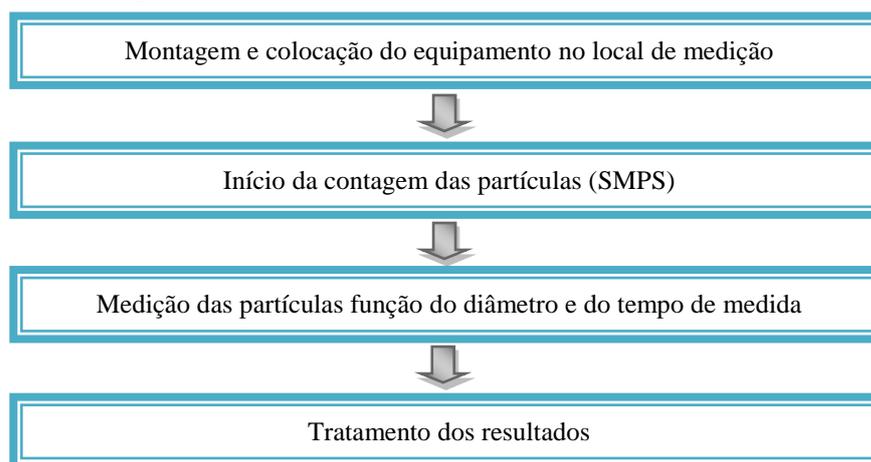


Figura 3.1 – Metodologia Experimental.

A contagem e a medição das partículas foram realizadas através do equipamento SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*). A descrição detalhada do modo de funcionamento deste equipamento encontra-se no apêndice B. O estudo iniciou-se pela caracterização do branco (*background*). Em seguida, procedeu-se à contagem e medição das partículas libertadas durante a eletroerosão: por penetração e por fio, fresagem por laser e também no decurso da limpeza dos filtros que lhe estão associados.

3.1 Locais de medição

Para a execução da parte experimental foi necessário realizar medições em ambientes ocupacionais, para tal escolheu-se três empresas (A, B e C). A contagem e medição das NPs foram realizadas em 3 empresas de produção de moldes, distintas no tipo de maquinaria usado, bem como nos materiais a maquinar e na ventilação.

A medição das concentrações de NPs emitidas para o ar ocupacional foi realizada nos locais de trabalho, mais especificamente junto aos locais de eletroerosão por penetração com eléctrodos de grafite, de eletroerosão por fio de latão, de maquinaria de eléctrodos de grafite,

de maquinaria por laser e finalmente no exterior, quando foi executada a limpeza dos filtros da máquina de fresagem por laser.

A Tabela 3.1 mostra o horário de trabalho dos empregados e de funcionamento das máquinas para as diversas empresas, por zonas de medição.

Tabela 3.1 - Zonas de medição, horário de laboração e horário de funcionamento das máquinas por empresa.

Empresa	Zonas de medição					Horário de trabalho
	EDM por penetração (Zona I)	EDM por fio (Zona II)	Maquinagem dos elétrodos (Zona III)	Laser (Zona IV)	Limpeza de filtros (Zona V)	
A	X	X	-	-	-	08:00-17:00
B	X	X	-	-	-	08:00-18:30
C	X	X	X	X	X	08:00-17:00
Horário de funcionamento das máquinas	24h	24h	24h	24h	Realizado de 2 em 2 meses	

Na Tabela 3.2 encontra-se sumariado os dias em que foram realizadas as medições e o respetivo tempo de contagem função das zonas de medição.

Após a compilação de todos os resultados fornecidos pelo SMPS, optou-se por considerar apenas 24 horas (incluindo período laboral e não laboral) do período de captação.

Tabela 3.2 – Zonas de medição, dias e tempo de amostragem das empresas A, B e C.

Empresas	Zonas de medição	Data da captação de partículas (ano 2013)	Tempo de captação (horas)	
A	Eletroerosão por penetração	15 -16 de Abril	24,00	
	Eletroerosão por fio	17 - 22 de Abril	117,00	
B	Eletroerosão por penetração	24 - 29 de Abril	119,25	
	Eletroerosão por fio	29 de Abril - 4 de Maio	113,15	
C	Eletroerosão por penetração	14 - 16 de Maio	47,25	
	Eletroerosão por fio	16 - 20 de Maio	96,15	
	Maquinagem de elétrodos de grafite	6 - 8 de Maio	68,95	
	Fresagem a Laser	8 - 14 de Maio	144,5	
	Limpeza dos filtros do equipamento de fresagem a laser, após 1 mês de ininterrupto de funcionamento do equipamento	20 de Maio	Antes	0,5 (30 min)
	Durante		0,65 (39 min)	

A empresa designada por A é uma empresa especializada no fabrico de moldes para injeção de polímeros com grandes exigências técnicas. As medições nesta empresa foram realizadas em duas zonas distintas, isto é, separadas por diferentes zonas de medição (Figura 3.2.).

Na zona I a medição foi realizada junto às máquinas de eletroerosão por penetração com elétrodos de grafite, na zona B a medição realizou-se numa sala com equipamentos de eletroerosão por fio.

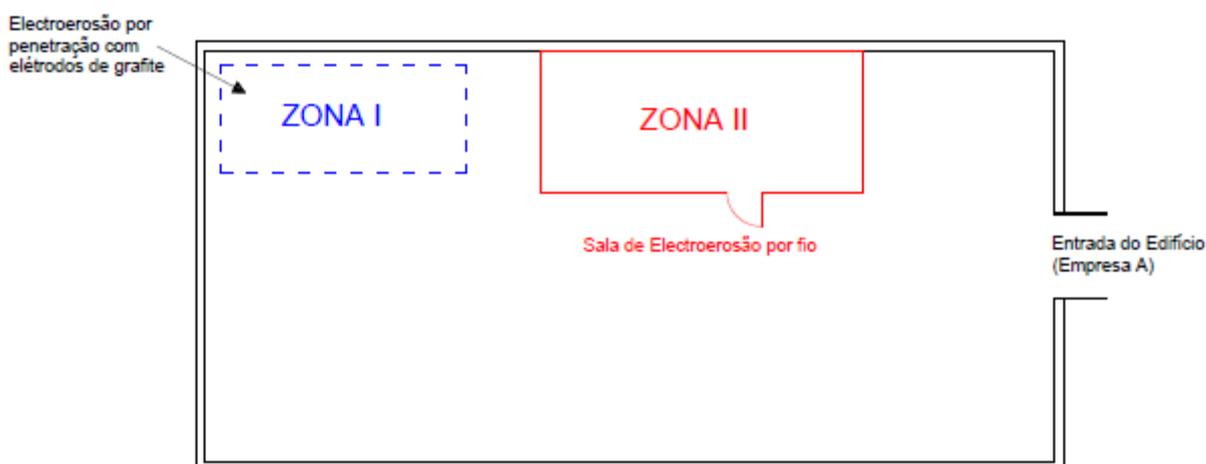


Figura 3.2 – Planta das zonas de medição na empresa A.

A empresa designada por B é caracterizada por fabricar moldes e ferramentas de grande dimensão. Tal como a empresa A, ambas efetuam a maquinagem de componentes de zonas moldantes por eletroerosão, por penetração com elétrodos de grafite, e eletroerosão por fio. As medições nesta empresa foram realizadas no mesmo edifício, mas também em duas zonas distintas (Figura 3.3). Na zona I, a medição foi executada próximo das máquinas de eletroerosão por penetração com elétrodos de grafite e na zona II foi junto às máquinas de eletroerosão por fio.

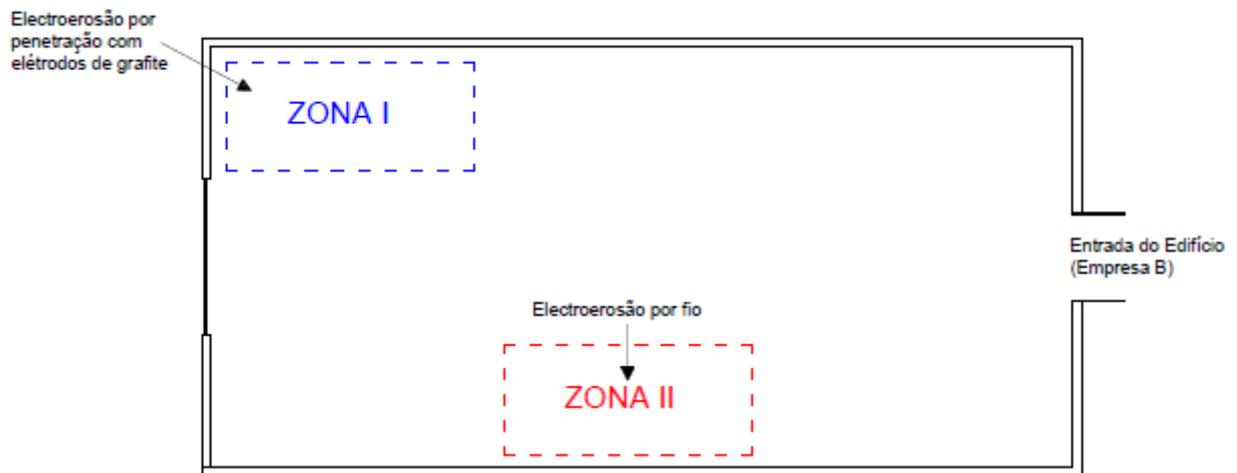


Figura 3.3 – Planta das zonas de medição da empresa B.

Finalmente, as últimas medições referentes ao processo EDM foram concretizadas na empresa designada por C, empresa bastante diversificada em técnicas de processamento quer de metais quer de polímeros. Fabricam moldes por diferentes técnicas. Esta empresa maquina os eléttodos de grafite que usa e fabrica componentes de moldes através de diversas técnicas, tais como eletroerosão por penetração com eléttodos de grafite, eletroerosão por fio e maquinação por laser. Neste caso, as medições foram realizadas em dois edifícios distintos. No Edifício I, foram efetuadas três medições, na zona I foi junto da máquina de eletroerosão por penetração com eléttodos de grafite, na zona II foi próximo da máquina de eletroerosão por fio e na zona III a medição foi junto da máquina de maquinação dos eléttodos de grafite (Figura 3.4).

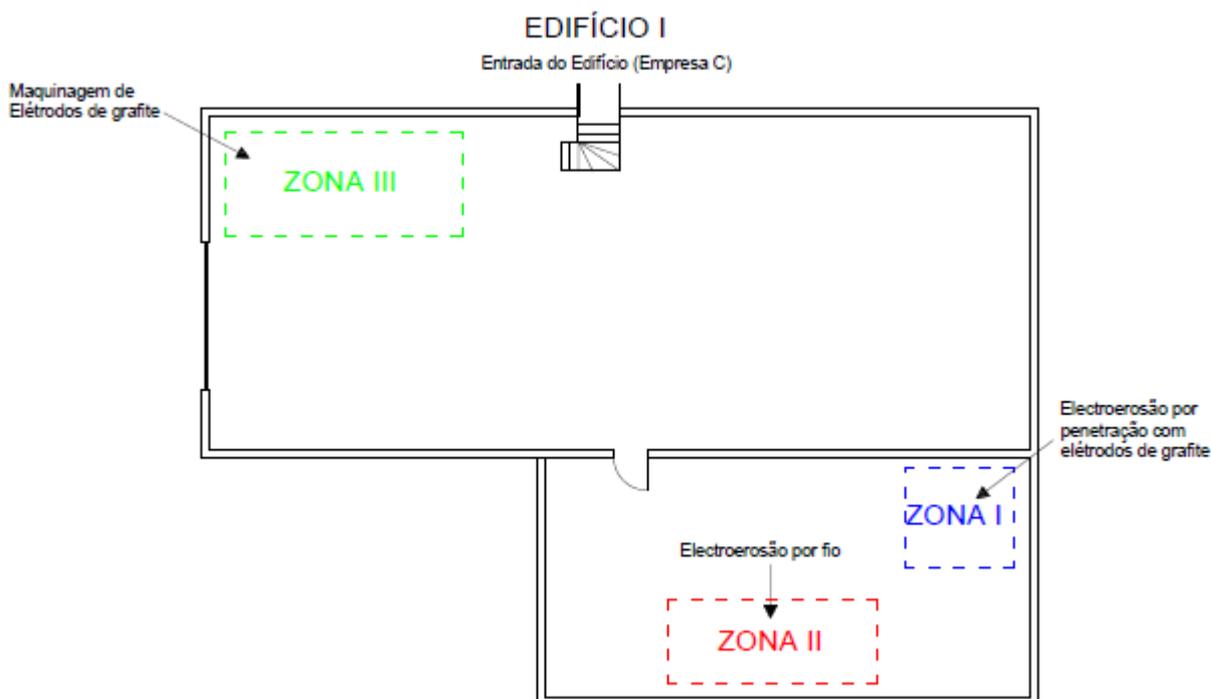


Figura 3.4 – Planta das zonas de medição da empresa C (Edifício I).

No edifício II, as medições foram realizadas no interior (zona IV), mais concretamente junto ao equipamento com laser e no exterior (zona V), onde o funcionário faz a limpeza dos filtros da máquina de fresagem por laser (Figura 3.5).

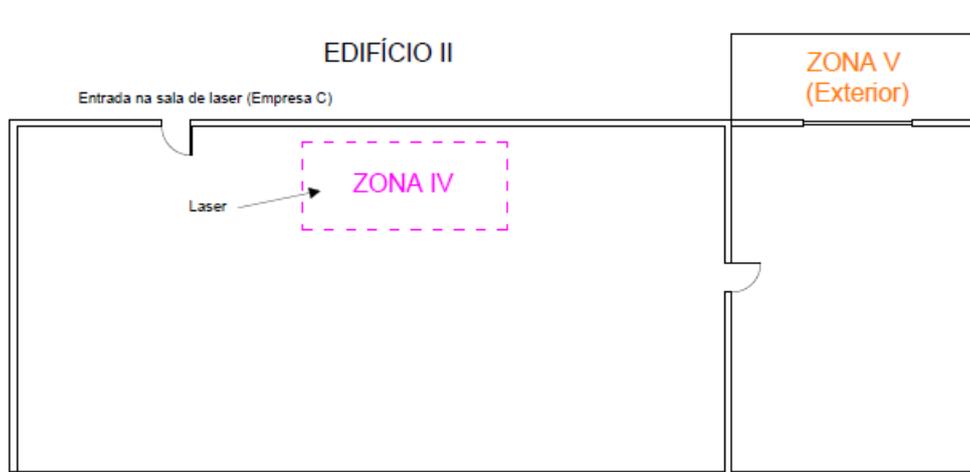


Figura 3.5 – Planta das zonas de medição da empresa C (Edifício II).

Os filtros utilizados, não têm qualquer referência sobre o seu tipo e classe, são aprovacionados pela empresa que forneceu o equipamento, que consultada por *email* não facultou qualquer informação. A sua capacidade de captação de nanopartículas pode ser posta em evidência durante as operações de limpeza a que são sujeitos regularmente. Idealmente os filtros deveriam ser substituídos por novos, porém, é prática da empresa proceder à limpeza

dos filtros pelo operador da máquina a laser, protegido com EPIs (Equipamentos de Proteção Individual). A limpeza destes filtros é realizada no exterior do edifício II, normalmente de 2 em 2 meses, com auxílio de ar comprimido (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Processo de limpeza dos filtros do equipamento de maquinagem por laser.

Como se pode observar na nas fotografias da Figura 3.6, o trabalhador para efetuar a limpeza está protegido com uma máscara (3M, 8812 PFF-1 (S)), luvas, bata, e uns óculos. Durante a limpeza foi usada uma pistola de ar comprimido de forma a que as partículas saíssem dos filtros e se dispersassem na atmosfera.

Em primeiro lugar foram limpos os filtros de porosidade maior, de seguida os de porosidade intermédia e por último os de menor porosidade (Figura 3.7).

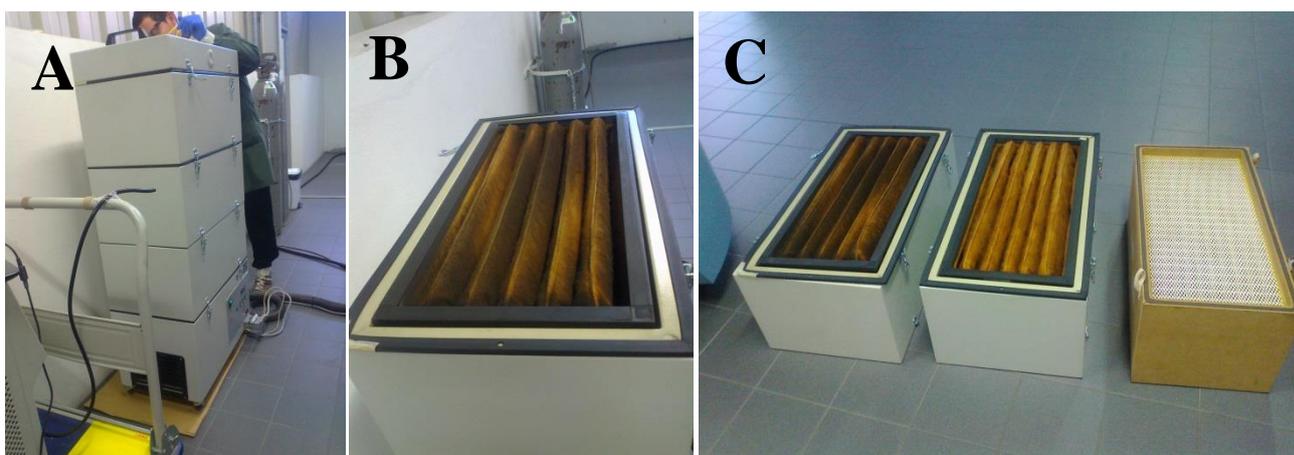


Figura 3.7 – Sistema de exaustão da máquina a laser (A), filtro de porosidade maior (B) e o filtro de porosidade maior junto dos filtros de porosidade intermédia e pequena (C).

3.2 Técnica de captação e medição de partículas

3.2.1 Equipamento

O equipamento usado nas medições efetuadas foi o denominado *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS Modelo TSI 3034) que tem capacidade para executar medições de nanopartículas com diâmetro na gama de 10 a 487 nm. A descrição detalhada deste equipamento encontra-se no Apêndice B. Contudo, é importante mencionar algumas características relativamente ao equipamento denominado por SMPS, tais como:

1. o equipamento efetua medições contínuas, fazendo a distribuição do tamanho das partículas em cada 3 minutos (registando após 3 varrimentos, ou seja, 9 min);
2. o fluxo de entrada das partículas é de 1 L/min;
3. também é capaz de medir a concentração de partículas no intervalo de 10^2 a 10^7 partículas/cm³ de ar (usando 54 canais) (TSI, I., 2003).

3.2.2 Análise estatística

O SMPS está conectado a um computador que possui o *software Aerosol Instrument Manager* (AIM), através do qual é possível guardar/gravar os dados das medições.

Depois das medições todos os valores foram compilados em *Excel* e calculados e posteriormente representados graficamente, o número de partículas libertadas (concentração total de partículas), a sua média aritmética e geométrica e desvio padrão função do diâmetro das partículas e do tempo de medida. A concentração total de partículas foi calculada durante o tempo total de medição, através do somatório das concentrações registadas em cada canal. Também foram calculados a média e desvio padrão, para o tempo total de medição. Todos os valores enunciados foram calculados de acordo com as equações da Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Expressões numéricas para caracterização do aerossol (AIM) (TSI, l., 2003).

	<i>Número</i>
Concentração total (N)	$N = \sum_1^u n$
Média aritmética ponderada do diâmetro (diâmetro médio) (\bar{x})	$\bar{x} = \frac{\sum_1^u n \times D_p}{N}$
Média geométrica dos diâmetros (\bar{x}_g)	$\bar{x}_g = \exp \left[\frac{\sum_1^u n \times \ln D_p}{N} \right]$
Desvio padrão geométrico dos diâmetros (σ_g)	$\sigma_g = \exp \sqrt{\frac{\sum_1^u n [\ln D_p - \ln \bar{x}_g]^2}{N}}$

em que

N - concentração total do número de partículas;

n - concentração ponderada do número de partículas para um determinado diâmetro/canal;

u – valor correspondente ao diâmetro máximo medido;

l - valor correspondente ao diâmetro mínimo medido;

D_p – diâmetro da partícula.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, para ambas as técnicas de fabrico selecionadas são analisados e discutidos os resultados medidos pelo SMPS 3034 (Apêndice B) relativos às partículas captadas. Como referido, estas são resultantes de operações de maquinagem por EDM (aço ferramenta por penetração e fio, e elétrodos de grafite), fresagem por laser (aço temperado). Além disso, particular atenção foi dada à limpeza dos filtros acoplados a este último equipamento.

Assim, foi possível determinar as concentrações totais e máximas do número de partículas em função dos seus diâmetros médios e do tempo de medição. Além disso, foi também exequível medir os diâmetros médios e as concentrações, no domínio verdadeiramente nanométrico.

Com o intuito de se realizar uma análise mais pormenorizada, foram aplicados os NRVs (valores de referência “nano” provisórios) (SER, 2012) de forma a se aquilatar do nível de exposição a que os trabalhadores estão expostos.

4.1 Branco (*Background*)

Idealmente deveria ser determinado o “branco” no interior das empresas no período não-laboral. Contudo, esta tarefa tornou-se difícil, uma vez que os equipamentos nas 3 empresas, trabalhavam 24 sobre 24 horas. Em alternativa, foram efetuadas medições do número de partículas numa sala das empresas, sem atividade industrial. Os resultados das medições foram considerados como correspondentes ao denominado branco. No entanto, estes resultados serão possivelmente inferiores aos que seriam medidos na empresa durante a não laboração.

Os resultados das contagens das partículas detetadas, após serem tratados em *Excel*, permitiram determinar os picos máximos do número de “NPs” libertadas em função do tempo de medição e os respetivos diâmetros médios.

i. Distribuição do número de partículas por tamanho e concentração

Dado não haver atividade industrial, e a medição ser realizada numa sala fechada, é de esperar que se obtenham valores baixos. O maior pico registou-se às 18:14 h com uma concentração de 87 partículas/cm³ e um diâmetro médio de $64,16 \pm 2,29$ nm (Figura 4.1).

De acordo com o gráfico da Figura 4.2 verifica-se que o intervalo onde se registou maior libertação de partículas é de 28 a 130 nm.

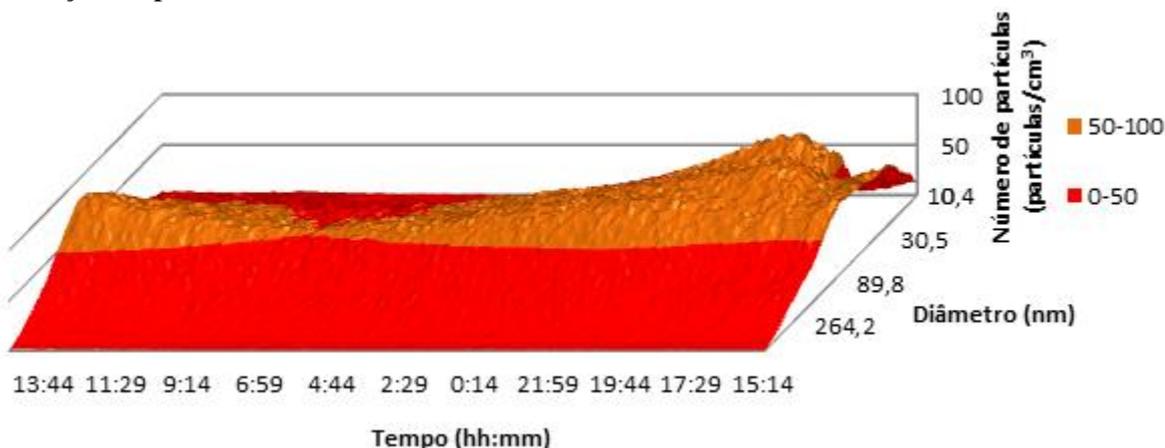


Figura 4.1 – Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (Branco).

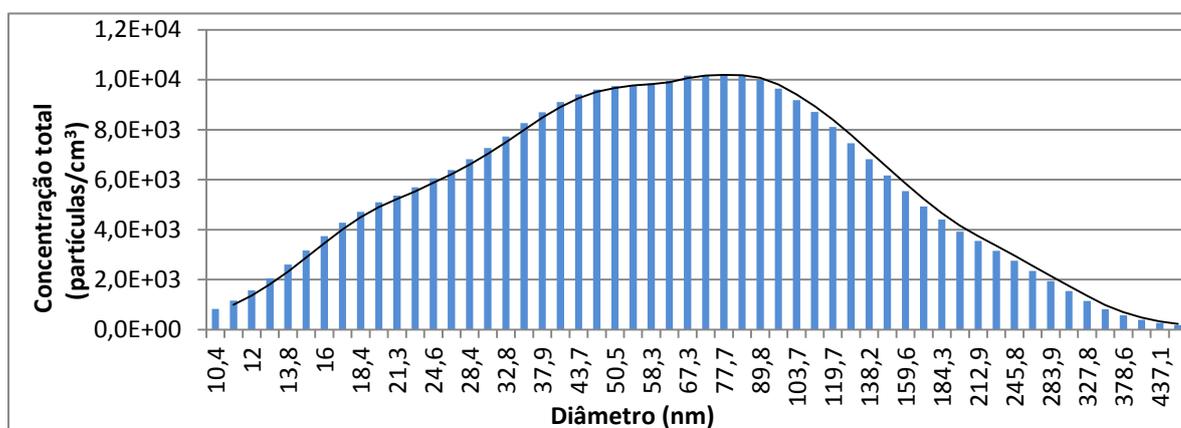


Figura 4.2 – Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Branco).

O equipamento SMPS fornece também a possibilidade de avaliar as concentrações totais durante o tempo total de medição. Através destes resultados, como foi referido no capítulo 3, foi possível determinar em função do tempo (horas) a concentração total de partículas que são libertadas, e posteriormente determinar os respetivos diâmetros médios e desvio padrão.

A Tabela 4.1, mostra que o número de partículas no ar na gama de medida, não é muito significativo. No entanto, os resultados revelaram uma concentração total de $3,03 \times 10^5$ partículas/cm³ durante 24 horas de medição. Em relação aos diâmetros, o valor médio medido foi de $83,34 \pm 2,12$ nm.

Tabela 4.1 – Concentrações de partículas, diâmetro médio e desvio padrão e o sistema de exaustão (Branco).

Branco	Concentração total (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Sistema de exaustão
Sala sem atividade	3,03×10 ⁵	86,90	83,34	2,12	Não

ii. Concentração total no intervalo nanométrico

Após o tratamento dos resultados fornecidos pelo equipamento SMPS foi possível adquirir as concentrações totais das partículas em dois intervalos distintos (Figura 4.3): no intervalo nanométrico (10-100 nm) e no intervalo submicrométrico (100 a 470 nm).

Então as percentagens de NPs libertadas para cada processo de maquinagem foram sempre calculadas a partir da equação (1). Esta equação foi aplicada aos dois intervalos distintos.

$$\% \text{ de NPs} = \frac{(\sum C_{TD}) \times 100}{C_{\text{Total}}} \quad (1)$$

Em que:

- C_{TD} corresponde à concentração total para cada diâmetro, para o tempo total de medição;
- C_{Total} diz respeito à concentração total para todos os diâmetros, no tempo total de medição.

Após a análise dos resultados constata-se que no intervalo nanométrico a concentração foi de $2,28 \times 10^5$ partículas/cm³ (75%), no entanto no intervalo dos 100 aos 470 nm havia apenas $7,47 \times 10^4$ partículas/cm³ (25%) (Figura 4.3). Assim, é possível considerar, de acordo com a definição de nanomaterial, que as partículas medidas *indoor*, correspondentes ao branco, podem ser consideradas nano.

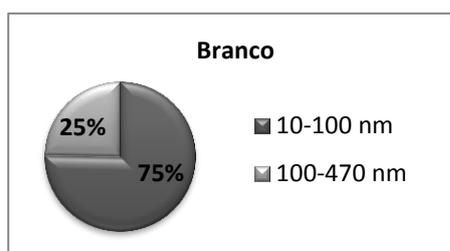


Figura 4.3 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total de partículas libertadas (Branco).

Os valores da concentração total de partículas são superiores aos típicos num ambiente não poluído (5×10^3 a 10^4 (nº de partículas/cm³)). Contudo, alguns autores que desenvolveram investigação em meio industrial, encontraram, ainda uma maior concentração total de partículas para o branco – $\times 10^6$, revelando grande poluição do local, mesmo no período não laboral (Park, J. *et al* 2009).

Dado o local selecionado no presente trabalho para a medição das características do branco não ser, por impossibilidade do processo de fabrico, o espaço laboral fora de horas de fabrico, é natural que os valores encontrados para o branco sejam mais baixos do que os reais. De realçar que 75% das partículas captadas possuíam diâmetros entre 10 e 100 nm.

4.2 Eletroerosão por penetração

Na eletroerosão por penetração as medições foram realizadas em três empresas distintas, junto aos equipamentos e durante 24 horas. Como foi mencionado anteriormente, este processo envolveu a maquinagem de um material: aço ferramenta, usado no fabrico de componentes dos moldes. Na maquinagem por EDM foram usados elétrodos de grafite.

Na Figura 4.4 pode-se observar a máquina que efetua eletroerosão por penetração, bem como o seu interior já preparado com o elétrodo previamente maquinado de grafite.



Figura 4.4 - Exterior (A) e interior (B) da máquina de eletroerosão por penetração.

i. Distribuição do número de partículas por tamanho e concentração total

Do mesmo modo que no “branco”, também neste caso as medições foram efetuadas recorrendo ao equipamento SMPS 3034. As aquisições ocorreram durante todo o dia, ou seja, no período em que havia trabalhadores na empresa e também durante a sua ausência.

No gráfico apresentado na Figura 4.5, relativo à empresa designada por A (zona I) o pico máximo de libertação de NPs ocorreu às 15:30 h (período onde há trabalhadores) atingindo o valor de $3,88 \times 10^3$ partículas/cm³ com um diâmetro médio de $66,03 \pm 2,22$ nm.

Da Figura 4.6 pode-se ainda verificar que no intervalo de 30 a 104 nm houve uma maior libertação de NPs (formando assim uma curva de Gauss).

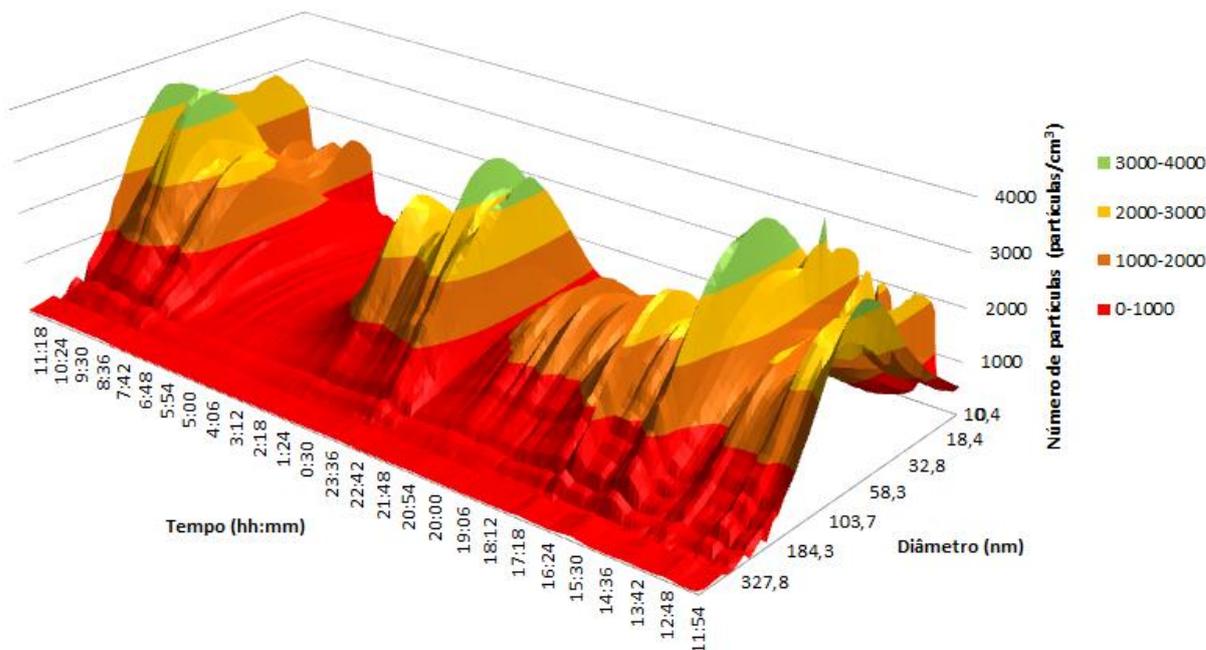


Figura 4.5 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por penetração) - empresa A.

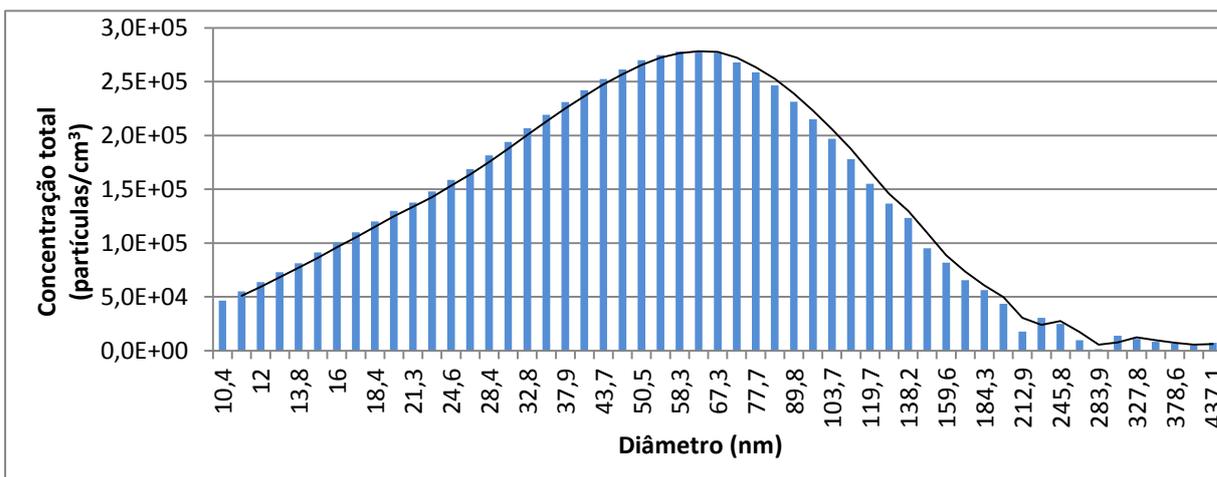


Figura 4.6 Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por penetração) - empresa A.

Por outro lado, na empresa B (zona I), o auge da libertação de NPs ocorreu às 17:21 h (ainda com trabalhadores na empresa) com uma concentração de $3,10 \times 10^3$ partículas/cm³ e um diâmetro médio de $37,59 \pm 1,93$ nm (Figura 4.7). Ainda, constata-se pelo gráfico da Figura 4.8, que os valores mais elevados de concentração de partículas se encontram no intervalo de 25 aos 68 nm.

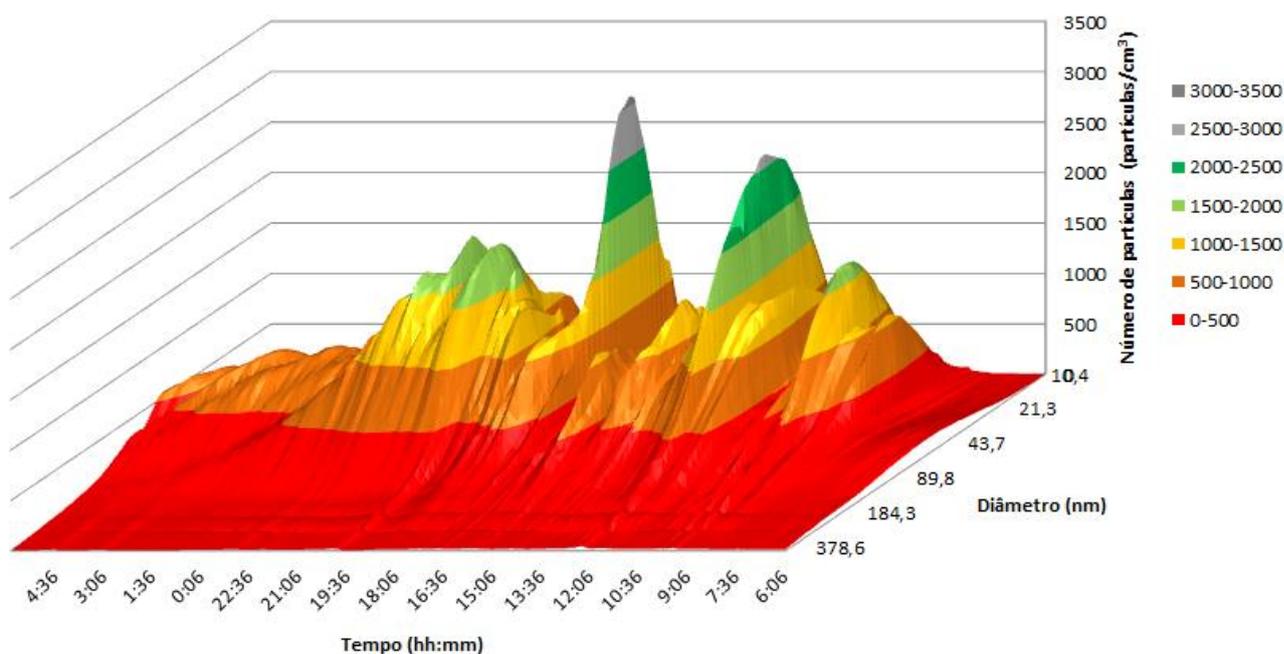


Figura 4.7 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por penetração) - empresa B.

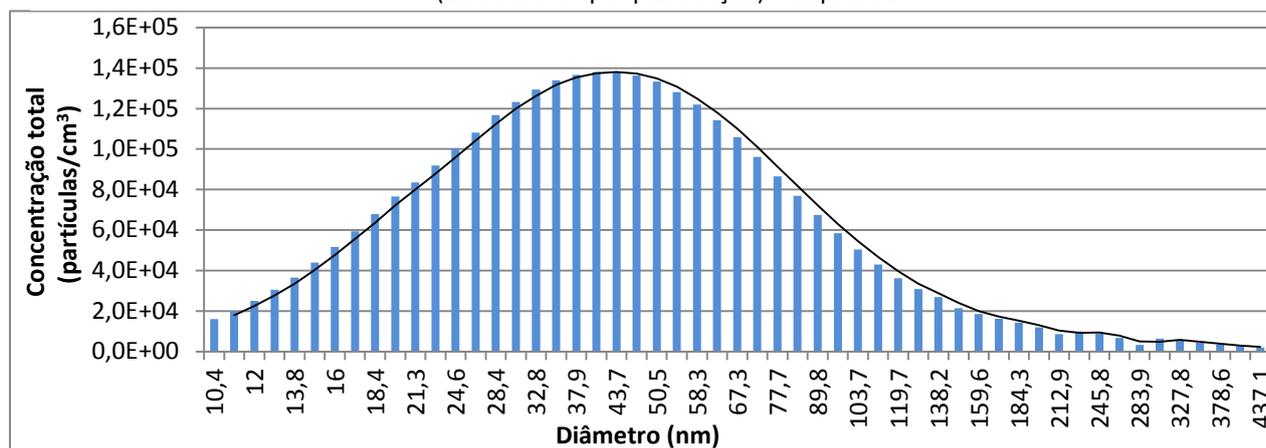


Figura 4.8 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por penetração) - empresa B.

Finalmente, a empresa C (Edifício I, zona I) foi onde se registaram os valores mais elevados, o pico máximo ocorreu às 18:34 h, a concentração de partículas foi de $1,78 \times 10^4$ partículas/cm³, com um diâmetro médio de $25,06 \pm 1,67$ nm (Figura 4.9). Contudo, a

tendência para os valores mais elevados situa-se nos diâmetros mais pequenos, mais precisamente no intervalo de 10 a 25 nm (Figura 4.10).

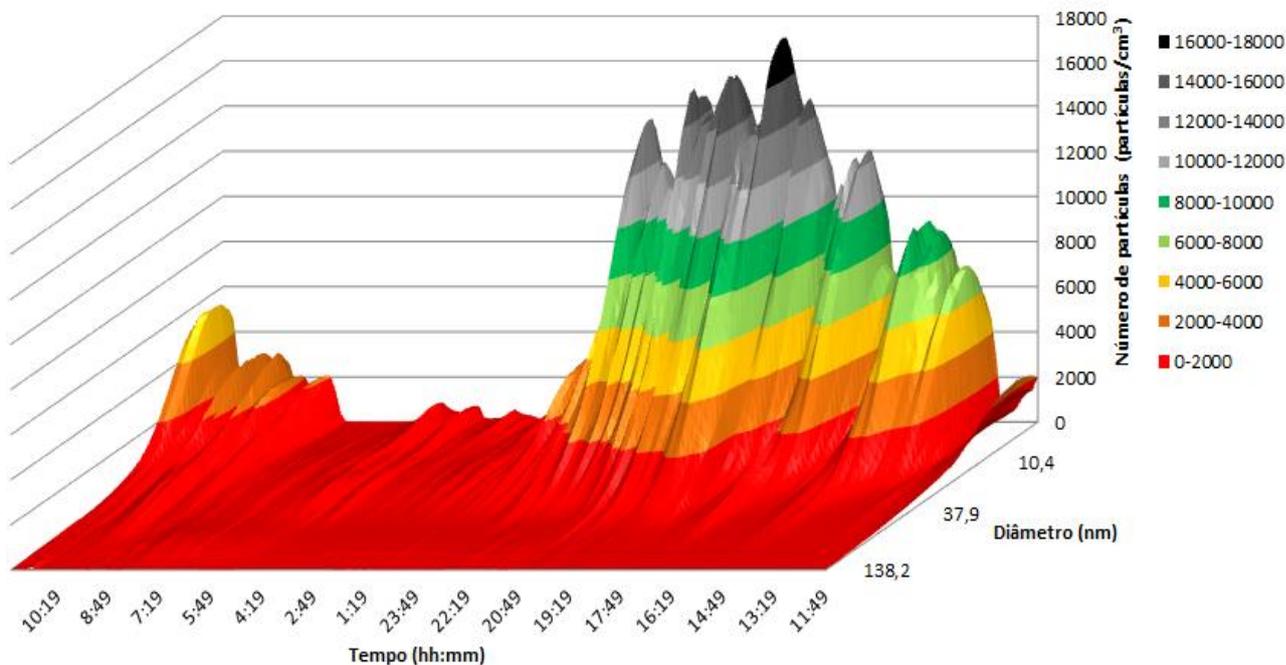


Figura 4.9 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por penetração) - empresa C.

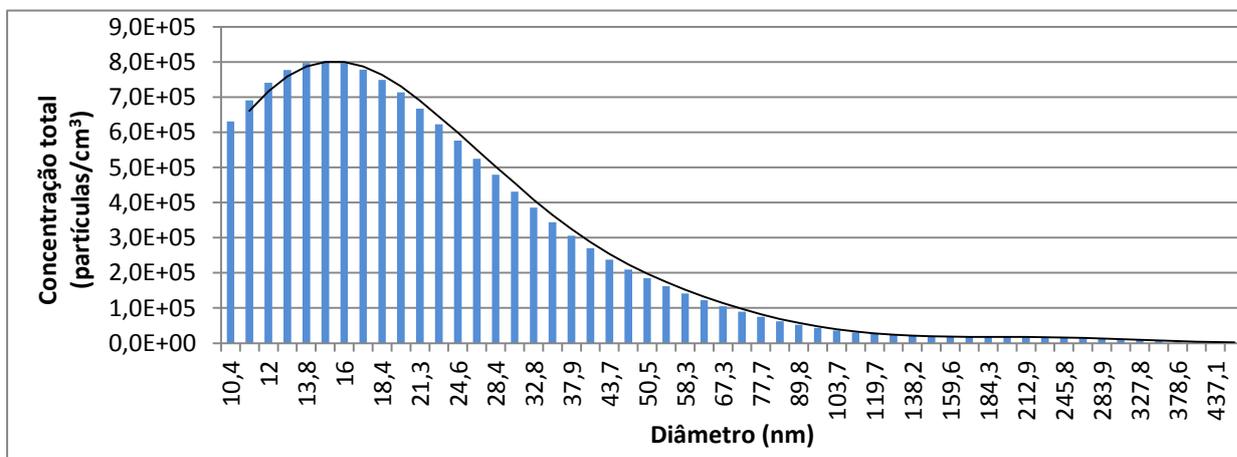


Figura 4.10 - Concentração total de partículas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por penetração) – empresa C.

Das três empresas, segundo a Figura 4.11, é a empresa C a que liberta o maior número de NPs, neste tipo de maquinagem. Além disso, a percentagem de NPs com diâmetro médio muito baixo é maior do que nos outros dois casos. Visto que é na empresa C que também ocorre a maior percentagem de NPs com menores diâmetros do que no caso das empresas A e

B, se as nanopartículas libertadas tiverem algum grau de perigosidade, será nesta empresa que a inalação das NPs é facilitada e a sua toxicidade incrementada.

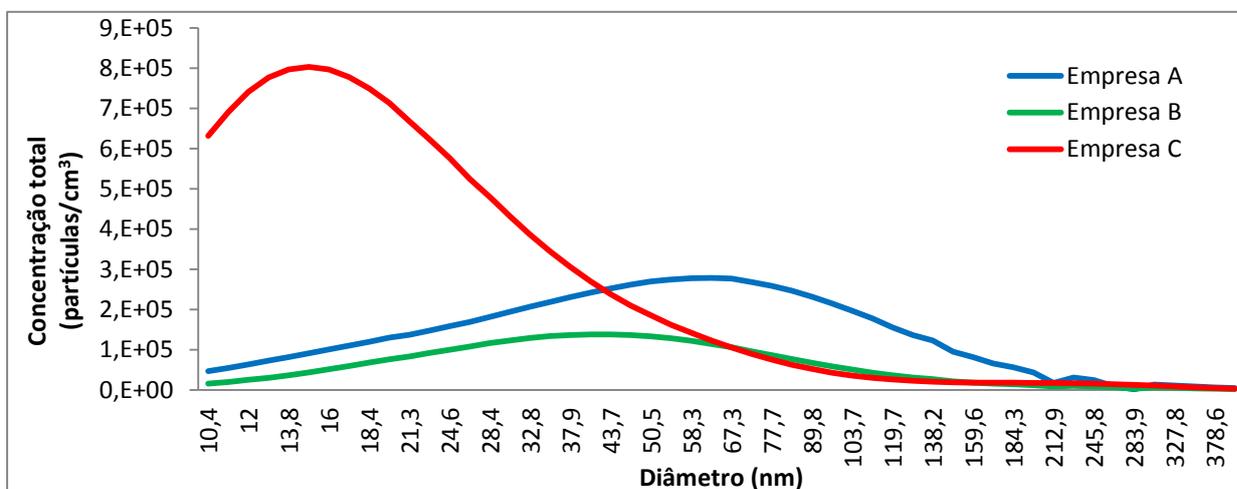


Figura 4.11 - Comparação das concentrações totais de partículas função do diâmetro nas três empresas (Eletroerosão por penetração).

De acordo com a Tabela 4.2, a empresa C foi a que libertou maior número de NPs para o ambiente, salientando que estas tinham diâmetros médios mais pequenos em relação aos das outras empresas, que tinham valores similares. No entanto, foi a empresa B a que apresentou, em relação à A, menores valores quer de concentração total e máxima, quer de diâmetro médio.

Tabela 4.2 - Concentrações de partículas, diâmetros médios e desvio padrão e sistema de exaustão (Eletroerosão por penetração).

Empresa	Concentração total (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Sistema de exaustão
A	$7,26 \times 10^6$	$3,88 \times 10^3$	75,73	2,10	Sim
B	$3,20 \times 10^6$	$3,10 \times 10^3$	61,77	1,96	Não
C	$1,39 \times 10^7$	$1,78 \times 10^4$	42,46	2,01	Sim

ii. Concentração total no intervalo nanométrico

De acordo com a equação (1) usada no caso do branco para determinar a percentagem de NPs, foi a empresa C a que libertava maior número de partículas no intervalo nanométrico, isto é, cerca de $1,36 \times 10^7$ partículas/cm³ (98%), enquanto no intervalo dos 100 aos 470 nm apenas libertava $3,06 \times 10^5$ partículas/cm³ (2%). A empresa A é das três empresas a que

libertava menos quantidade, $6,07 \times 10^6$ partículas/cm³ (84%) no intervalo nanométrico e $1,20 \times 10^6$ partículas/cm³ (16%) no intervalo dos 100 aos 470 nm (Figura 4.12).

É também importante referir que das três empresas, a empresa B **neste tipo de processo** é a única que não possui um sistema de exaustão e portanto era a que libertava uma grande percentagem de partículas (91%) no intervalo nanométrico ($2,90 \times 10^6$ partículas/cm³), porém no outro intervalo liberta somente 9% ($2,92 \times 10^5$ partículas/cm³).



Figura 4.12 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total de partículas libertadas (Eletroerosão por penetração).

iii. Aplicação dos NRVs provisórios para 8h-TWA

Para se aplicar os NRVs provisórios foi necessário determinar previamente as concentrações ponderadas para 8h-TWA, a concentração corrigida (C_{cb}), através do branco (Tabela 4.3) e ainda definir os tipos de classes a que pertencem as NPs libertadas.

✓ A C_{cb} foi calculada através da Equação 2, em que $C_{Total,b, 8h-TWA}$ corresponde à concentração total do branco ponderada para 8 horas de trabalho e $C_{Total,8h-TWA}$ é concentração total de partículas libertadas no processo/empresa ponderada para 8 horas de trabalho.

$$C_{cb} = C_{Total,8h-TWA} - C_{Total,b,8h-TWA} \quad (2)$$

✓ Para definir o tipo de classes foi necessário ter em consideração o tipo de materiais que são provenientes dos processos usados nas empresas. Como se trata de eletroerosão por penetração com eléctrodos de grafite e de moldes de aço, possivelmente a maior parte das NPs presentes no ambiente ocupacional eram compostas essencialmente por carbono e ferro. Tal obriga ao uso de dois tipos de classes: a classe 2 (ver Tabela 2.4 do Capítulo 2.5) que abrange o ferro; e a classe 3 (ver Tabela 2.5 do Capítulo 2.5) onde se inclui o carbono. Assim, o PCR é um valor entre as classes 2 e 3.

✓ O valor de PCR foi calculado segundo a Equação 3, tendo em consideração que os NRVs para a classe 2 correspondem a 20 000 partículas/cm³, no entanto para a classe 3 já são de 40 000 partículas/cm³ e finalmente C_{cb} é a concentração corrigida com o branco.

$$PCR = \frac{C_{cb}}{NRV} \quad (3)$$

Tabela 4.3 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição, concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{cb} para as 3 empresas (Eletroerosão por penetração).

Concentração de NPs (partículas/cm ³)	Empresa A	Empresa B	Empresa C	Branco
Concentração total para 24 h de medição (10 a 100 nm)	6,07×10 ⁶	2,90×10 ⁶	1,36×10 ⁷	2,28×10 ⁵
Concentração ponderada para 8h de trabalho (8h-TWA)	2,02×10 ⁶	9,68×10 ⁵	4,54×10 ⁶	7,76×10 ⁴
Concentração corrigida com o branco (C _{cb})	1,94×10 ⁶	8,90×10 ⁵	4,46×10 ⁶	

Segundo o SER (2012), os valores de PCRs devem ser inferiores ao valor máximo recomendado, que corresponde ao valor 1.

Todas as empresas em questão excediam o valor de PCRs de forma exagerada (Figura 4.13). De acordo com a Figura 4.13, a empresa C foi a que apresentou o maior valor de PCR (222,9 a 111,4), que é justificado pela libertação de uma grande concentração de NPs, seguida da empresa A (97,24 a 48,62) e depois da B (44,5 a 22,3). É importante referir que a empresa B foi a que apresentou o PCR mais baixo, contudo como já referido, não possuía nenhum sistema de exaustão. Porém, neste caso o volume de peças produzidas era também muito menor do que nas outras empresas, logo o volume de partículas libertadas seria menor. Contudo, é importante mencionar que **se as outras empresas não possuíssem** qualquer sistema de exaustão seriam contabilizadas ainda mais partículas, logo apresentariam um PCR mais elevado.

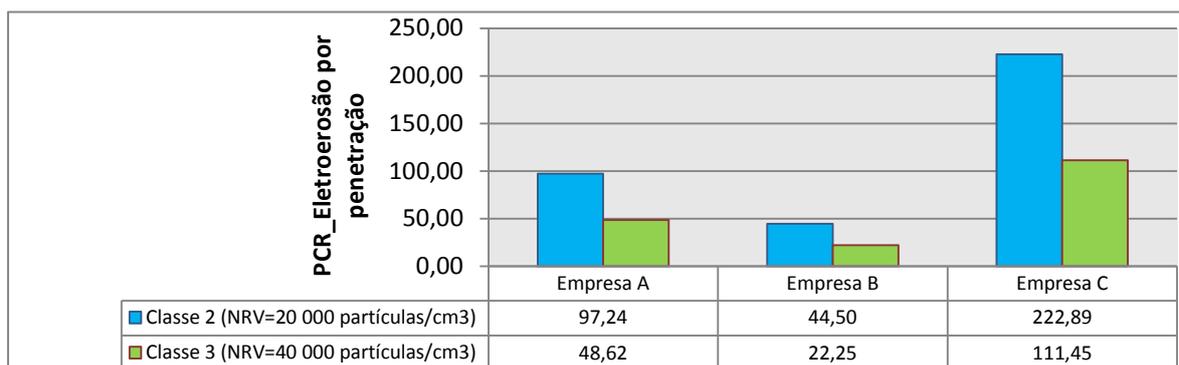


Figura 4.13 - Níveis de referência "nano" aplicados e o rácio da caracterização de precaução nas 3 empresas (Eletoerosão por penetração).

4.3 Eletoerosão por fio

Em relação à eletoerosão por fio, as medições também foram realizadas junto das máquinas (Figura 4.14) nas 3 empresas, e também durante 24 horas de medição.

O processo de maquinagem é análogo ao anterior, diferindo apenas no material do eléctrodo usado para maquinar o molde aço, que neste caso é o fio de latão, em vez de grafite.

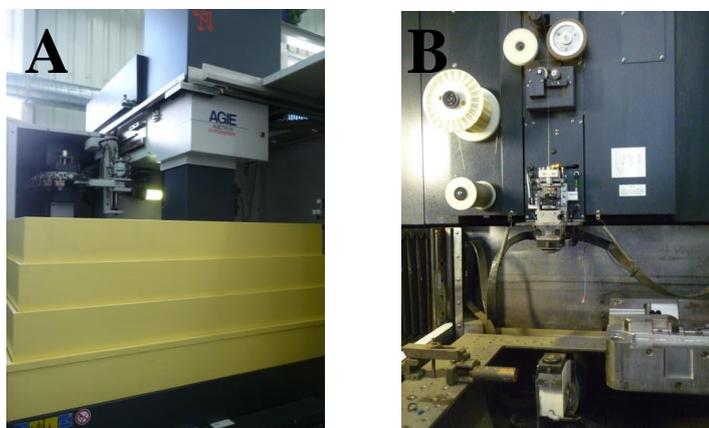


Figura 4.14 - Exterior (A) e interior (B) da máquina de eletoerosão por fio.

i. Distribuição do número de partículas por tamanho e concentração total

Os resultados adquiridos e o seu posterior tratamento foram realizados usando a mesma metodologia do caso anterior.

As concentrações, total e máxima, na eletoerosão por fio conduziram, em todas as empresas envolvidas, a valores mais elevados do que na eletoerosão por penetração. Na empresa A (zona II) o pico máximo ocorreu às 23:03 h (período em que não havia

trabalhadores no local) libertando cerca $4,46 \times 10^3$ partículas/cm³ com um diâmetro médio de $27,33 \pm 1,89$ nm (Figura 4.15). Os valores mais elevados em termos de concentração encontram-se nos diâmetros menores, isto é, no intervalo de 10 a 30 nm (Figura 4.16). Contudo, há 3 picos de libertação de partículas que se salientam, quase todos quando não havia trabalhadores na empresa, e para os quais não se encontra nenhuma justificação. Provavelmente poderão estar relacionados com algum programa de maquinagem, mas resta a sua demonstração. De notar que neste caso o equipamento possui sistema de exaustão.

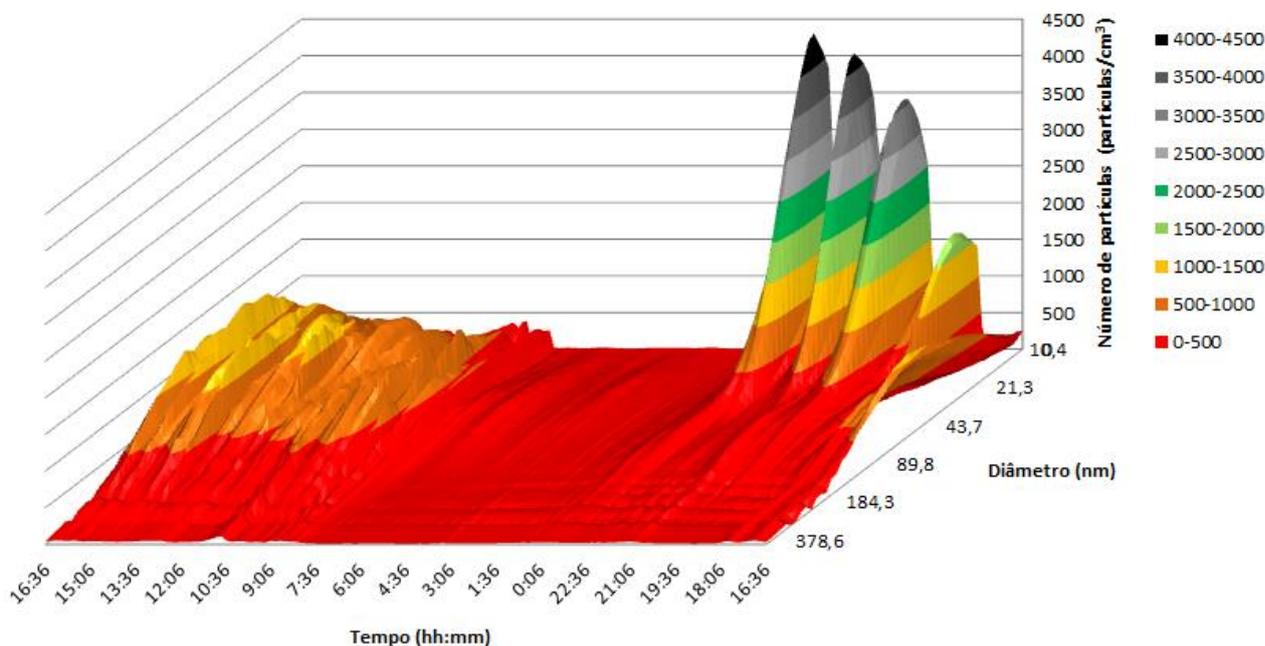


Figura 4.15 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por fio) - empresa A.

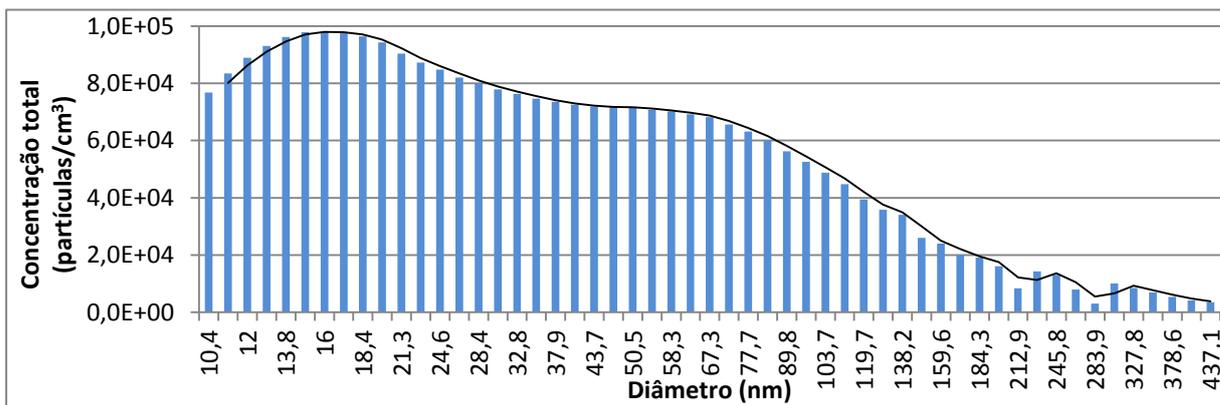


Figura 4.16 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por fio) - empresa A.

A empresa B (zona II) exibiu um pico anormal em altura, registado às 16:58 h (ainda com trabalhadores na empresa) assumindo um valor de $1,43 \times 10^4$ partículas/cm³ e com um

diâmetro médio de $38,17 \pm 1,67$ nm (Figura 4.17). Nota-se ainda, que o pico máximo de concentração foi bastante superior a qualquer concentração que ocorre durante as 24 horas. No entanto, tendo em consideração a hora a que este pico surgiu, pode resultar do simples facto dos trabalhadores procederem à limpeza dos seus fatos de trabalho (Cortez, D., 2012).

É importante frisar que, segundo a Figura 4.18 as concentrações mais elevadas ocorreram no intervalo dos 35 a 160 nm, representando as partículas com diâmetros entre 10 e 100 nm, 71% do total (Figura 4.18).

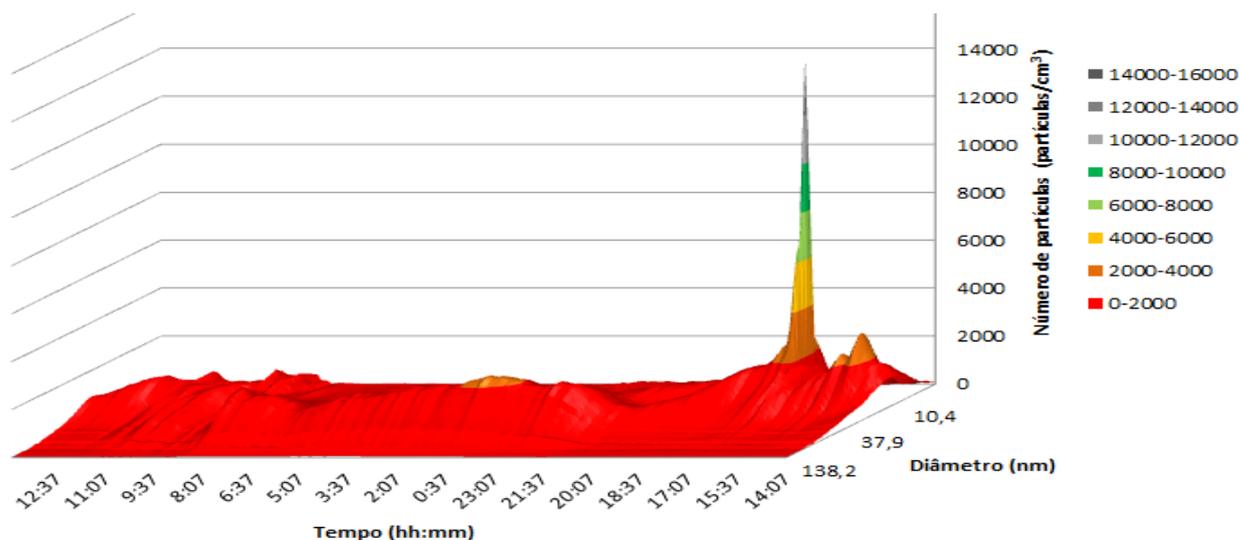


Figura 4.17 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por fio) - empresa B.

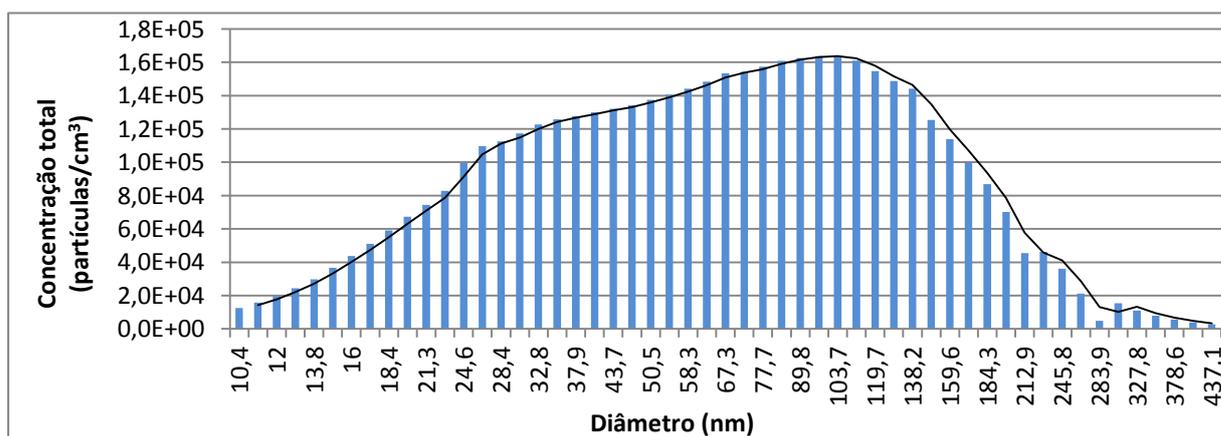


Figura 4.18 - Concentração total de partículas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por fio) - empresa B.

Em comparação com as outras duas empresas (A e B), a empresa C (medição realizada no Edifício I, zona II) foi mais uma vez aquela que apresentou o pico mais elevado, libertou

cerca de $4,79 \times 10^4$ partículas/cm³ às 22:46 h (sem trabalhadores no local de medição) além de possuir um diâmetro de partícula menor ($17,36 \pm 1,46$ nm) (Figura 4.19).

A Figura 4.20 mostra claramente que foi nos diâmetros inferiores (intervalo dos 10 aos 20 nm) que se encontram concentrações mais elevadas de NPs. Destaca-se ainda o facto de a empresa não possuir nenhum sistema de exaustão junto das máquinas de eletroerosão por fio.

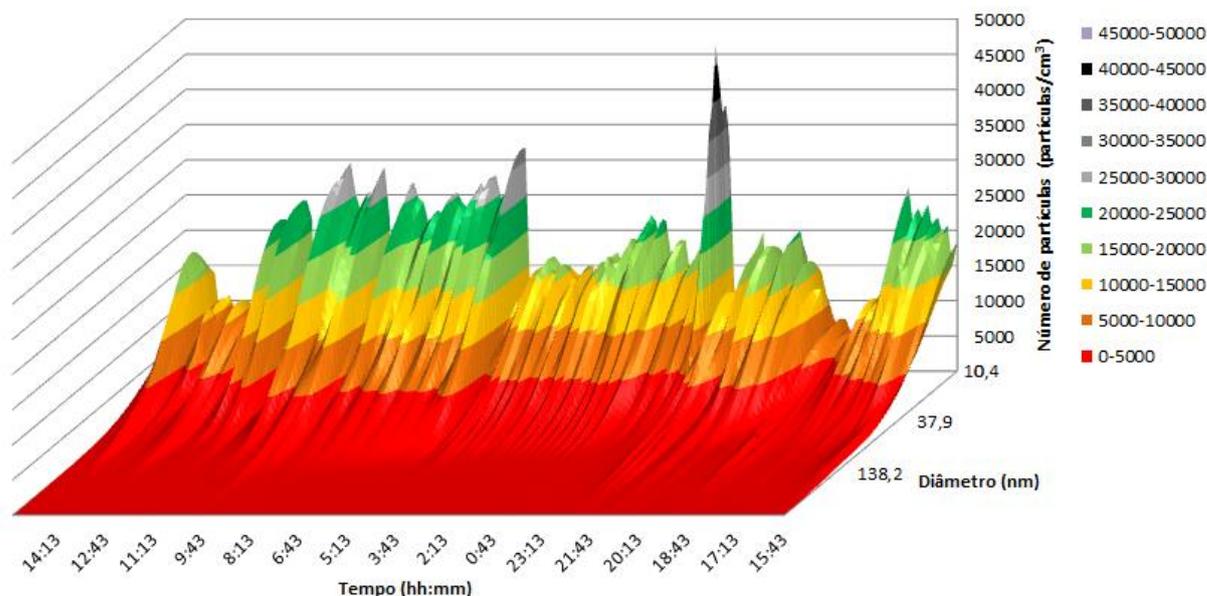


Figura 4.19 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Eletroerosão por fio) - empresa C.

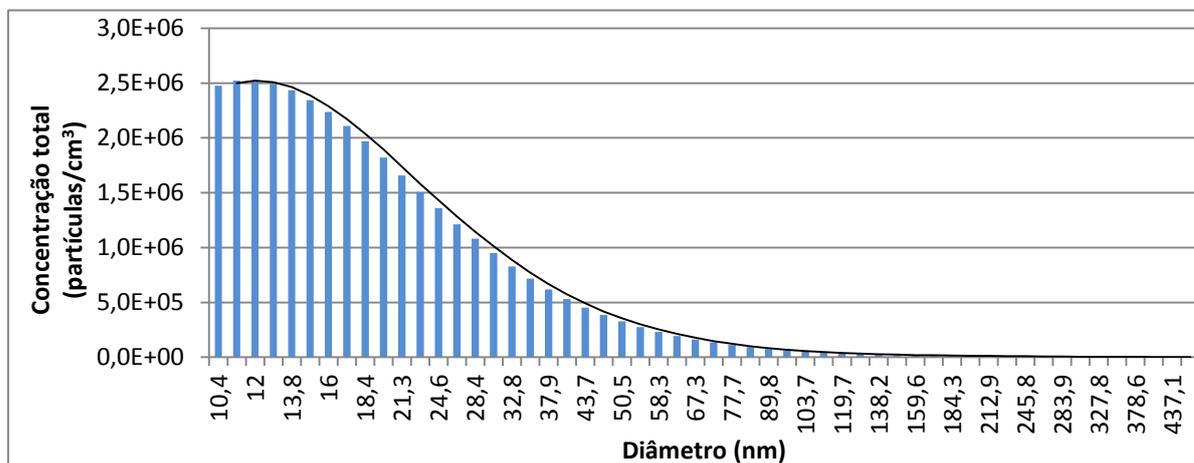


Figura 4.20 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Eletroerosão por fio) - empresa C.

Em semelhança ao processo da eletroerosão por penetração, a empresa C foi novamente a que apresentou os valores mais elevados, em termos de concentrações totais de partículas e diâmetros médios mais pequenos (Figura 4.21).

Em virtude do que foi referido anteriormente, neste caso a situação é mais prejudicial para os trabalhadores, as partículas eram maioritariamente nanométricas e a inalação das NPs por parte dos trabalhadores será ainda maior e portanto com um acréscimo de toxicidade.

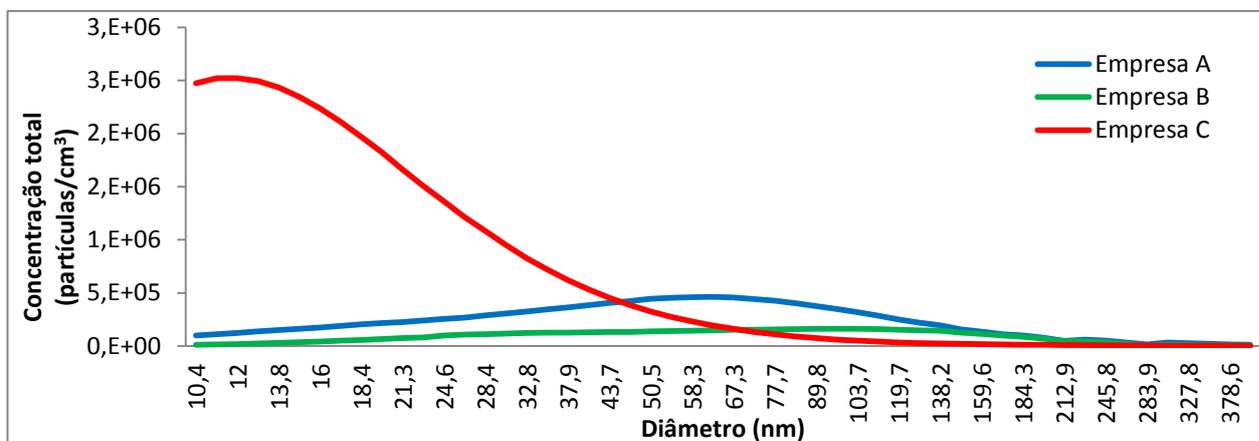


Figura 4.21 - Comparação das concentrações totais de partículas função do diâmetro nas três empresas (Eletroerosão por fio).

Os resultados comparativos entre as empresas mostram (Tabela 4.4) que foi a empresa C a que tinha a mais elevada concentração total de partículas ($3,62 \times 10^7$ partículas/cm³) e também a que apresentava diâmetros menores.

Tabela 4.4 - Concentrações de partículas, diâmetros médios e desvio padrão e sistema de exaustão (Eletroerosão por fio).

Empresa	Concentração total (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Sistema de exaustão
A	$2,95 \times 10^6$	$4,46 \times 10^3$	71,44	2,35	Sim
B	$4,79 \times 10^6$	$1,43 \times 10^4$	87,54	1,96	Não
C	$3,62 \times 10^7$	$4,79 \times 10^4$	22,88	1,66	Não

ii. Concentração total no intervalo nanométrico

A empresa C foi a que libertava o maior número de partículas no intervalo nanométrico, cerca de $3,59 \times 10^7$ partículas/cm³ (99%), enquanto no intervalo dos 100 aos 470 nm libertava apenas $2,66 \times 10^5$ partículas/cm³ (1%) (Figura 4.22). A empresa A libertava uma concentração na ordem das $2,50 \times 10^6$ partículas/cm³ (87%) no intervalo nanométrico e no intervalo dos 100 aos 470 nm, $4,20 \times 10^5$ partículas/cm³ (14%). Por último, temos a empresa B, que foi a que contribuía para o ambiente com o menor número de partículas, cerca de $3,41 \times 10^6$

partículas/cm³ (71%) no intervalo nanométrico e $1,37 \times 10^6$ partículas/cm³ (29%) no intervalo dos 100 aos 470 nm.

É de salientar que das três empresas, a empresa A é a única que possui neste processo um sistema de exaustão.

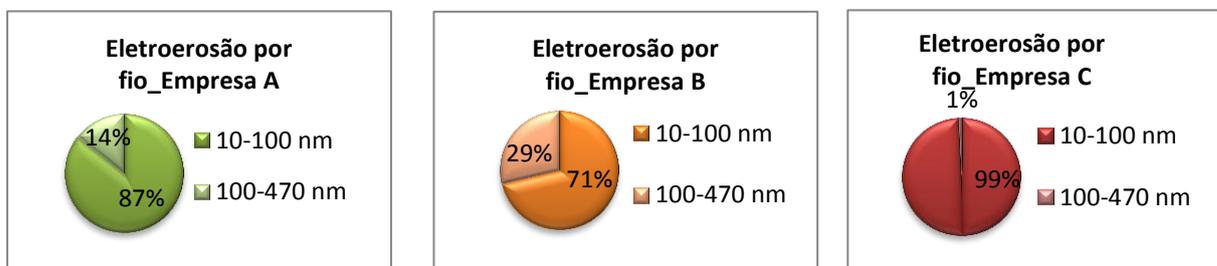


Figura 4.22 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total de partículas libertadas (Eletroerosão por fio).

iii. Aplicação nos NRVs provisórios para 8h-TWA

Na eletroerosão por fio, os materiais usados foram o fio de latão, que é composto fundamentalmente por cobre e zinco, e os componentes do molde de aço. Assim, as NPs presentes na atmosfera eram essencialmente compostas por ferro, carbono, cobre e zinco.

Visto que o elemento cobre não consta na Tabela 2.5 (Capítulo 2.5), não se pode definir nenhuma classe para este tipo de elemento. Sendo assim, são consideradas as mesmas classes, 2 e 3, que foram usadas na eletroerosão por penetração. De realçar que não foi tomado em consideração a decomposição do líquido do dielétrico durante o processo de maquinagem por EDM. Da mesma forma que na eletroerosão por penetração, neste caso foram também medidos e calculados os valores das concentrações ponderadas para 8h-TWA, e a concentração corrigida (C_{cb}) através do branco (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição, concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{cb} para as 3 empresas (Eletroerosão por fio).

Concentração de NPs (partículas/cm ³)	Empresa A	Empresa B	Empresa C	Branco
Concentração total para 24 h de medição (10 a 100 nm)	$2,56 \times 10^6$	$3,41 \times 10^6$	$3,59 \times 10^7$	$2,28 \times 10^5$
Concentração ponderada para 8h de trabalho (8h-TWA)	$8,54 \times 10^5$	$1,14 \times 10^6$	$1,20 \times 10^7$	$7,76 \times 10^4$
Concentração corrigida com o branco (C_{cb})	$7,77 \times 10^5$	$1,06 \times 10^6$	$1,19 \times 10^7$	

Da análise da Figura 4.23, apura-se que é novamente a empresa C que tinha os valores de PCR's mais elevados e sempre bastante superiores ao máximo recomendado. Em comparação com a eletroerosão por penetração, na empresa C os valores de PCR's, foram bastante mais elevados. De notar mais uma vez, que a empresa C não possui nenhum sistema de exaustão.

Em relação à empresa B, esta encontra-se na segunda posição, onde os valores de PCR's foram superiores aos registados na eletroerosão por penetração e por conseguinte, superiores a 1. Ao contrário do sucedido no caso da eletroerosão por penetração, os valores de PCR's registados na eletroerosão por fio na empresa A foram bastante mais baixos do que no processo referido anteriormente, continuando a ser superiores a 1.

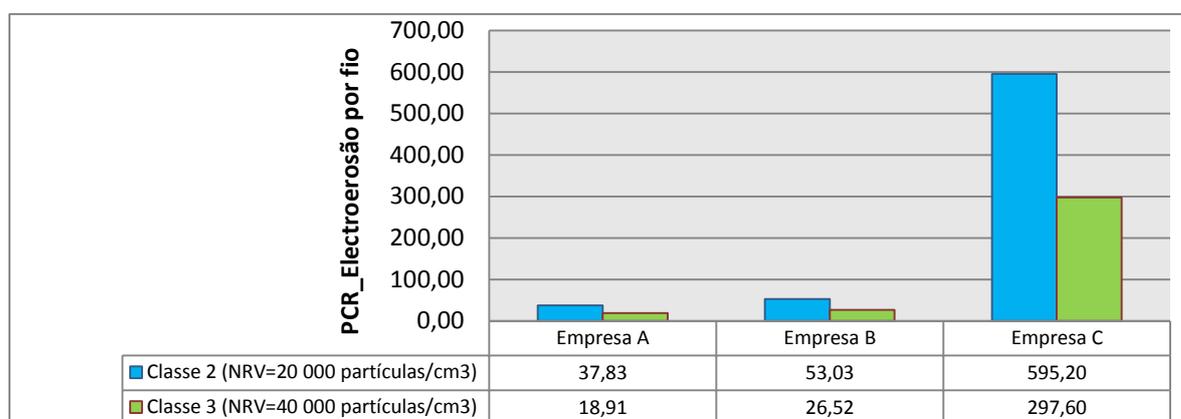


Figura 4.23 - Níveis de referência “nano” aplicados e o rácio da caracterização de precaução nas 3 empresas (Eletroerosão por fio).

4.4 Maquinagem dos eléctrodos

O processo de maquinagem de eléctrodos, neste caso de grafite, é somente executado pela empresa C (Edifício I, Zona III), para posteriormente estes serem usados na eletroerosão por penetração.

As medições foram realizadas junto dos aparelhos que efetuam a maquinagem dos eléctrodos de grafite, à semelhança dos casos anteriores (Figura 4.24).

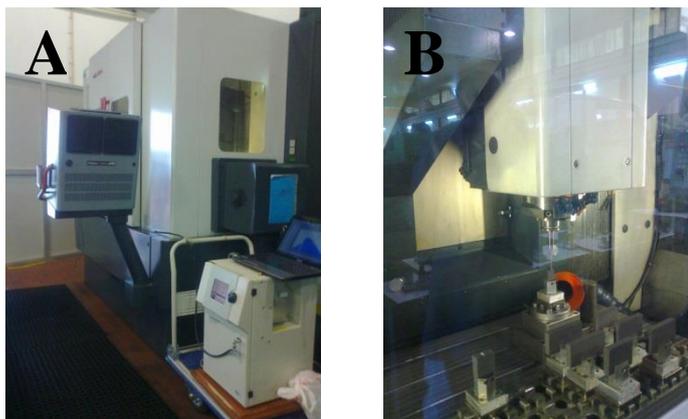


Figura 4.24 - Exterior (A) e interior (B) da máquina que efetua a maquinagem dos eléttodos (Empresa C).

i. Distribuição do número de partículas por tamanho e concentração total

Da medição realizada junto dos aparelhos de maquinagem dos eléttodos de grafite, o maior pico foi registado na parte da manhã, às 08:27 h, libertando cerca de $4,81 \times 10^3$ partículas/cm³ com um diâmetro médio de $34,19 \pm 1,83$ nm. De acordo com a Figura 4.25, verifica-se que houve uma diminuição da libertação de partículas durante a noite, o que pode ser justificado pelo facto de não se ter efetuado a maquinagem dos eléttodos neste período de tempo, ou pela agitação ambiental resultante da entrada dos trabalhadores para o novo ciclo laboral. A maior quantidade de NPs encontrava-se no intervalo dos 16 aos 60 nm, intervalo este evidentemente nanométrico (Figura 4.26).

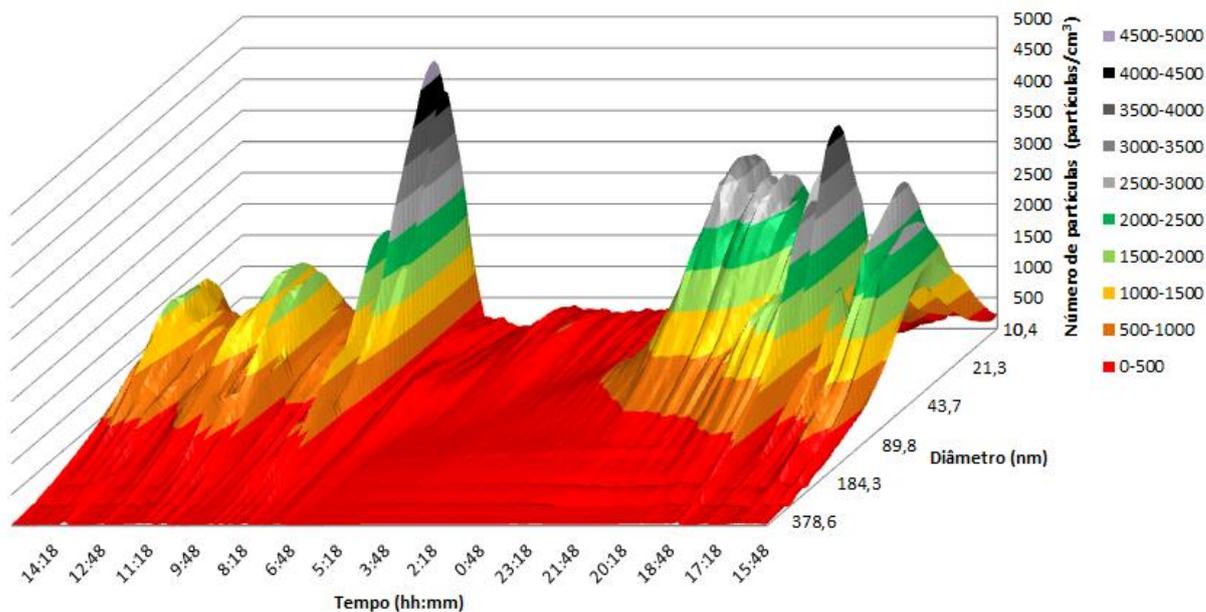


Figura 4.25 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Maquinagem dos elétrodos) - empresa C.

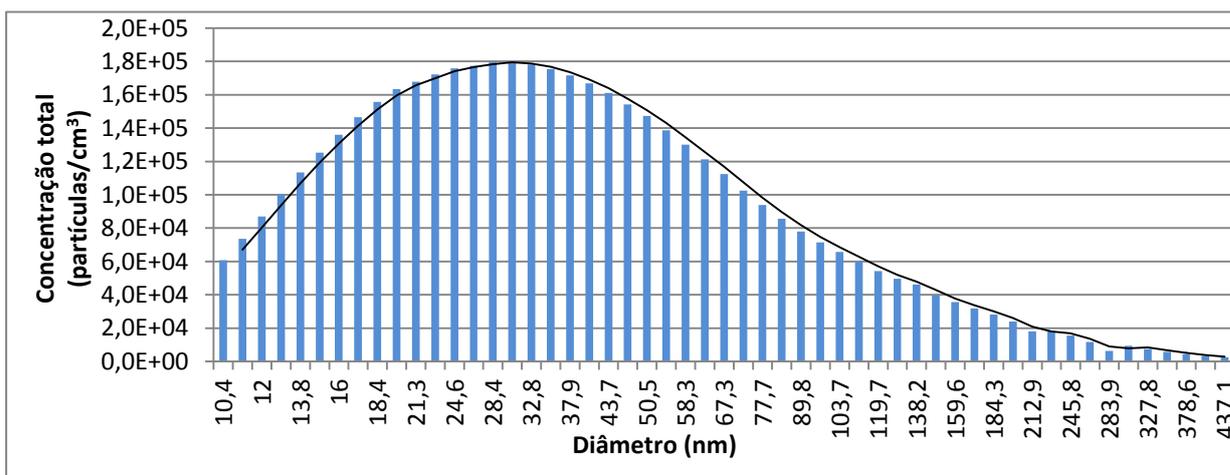


Figura 4.26 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Maquinagem dos elétrodos) - empresa C.

A concentração total de partículas registada durante 24 h de medição foi de $4,86 \times 10^6$ partículas/cm³, apresentando um diâmetro médio de $56,39 \pm 2,16$ nm que foi um pouco mais elevado do que ocorria nos outros processos de maquinagem da empresa C (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Concentrações de partículas, diâmetro médio e desvio padrão e sistema de exaustão (Maquinagem dos elétrodos).

Empresa	Concentração total (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Sistema de exaustão
C	4,86×10 ⁶	4,81×10 ³	56,39	2,16	Sim

ii. Concentração total no intervalo nanométrico

O processo em estudo libertava maioritariamente partículas nanométricas, cerca de 4,37×10⁶ partículas/cm³ no intervalo nanométrico (90%). Em contrapartida, no intervalo não nanométrico libertava apenas 4,87×10⁵ partículas/cm³ (10%), como se pode constatar na Figura 4.27.

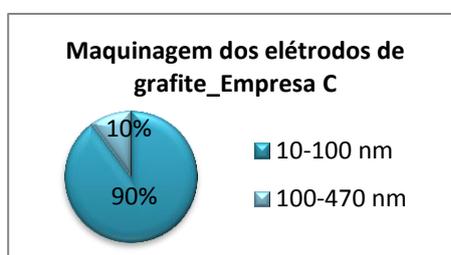


Figura 4.27 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total de partículas libertada (Maquinagem dos elétrodos).

iii. Aplicação nos NRVs provisórios para 8h-TWA

A aplicação dos NRVs provisórios neste processo é diferente, uma vez que apenas se aplica a classe 3, visto que neste caso o material usado era apenas a grafite, essencialmente composto por carbono. Após se calcular a concentração total para 24 horas de medição e convertê-las em 8h-TWA conhecendo-se o C_{cb} (Tabela 4.7) determinou-se um PCR de 34,46, que foi evidentemente superior ao máximo recomendado.

Tabela 4.7 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição, concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{cb} para as 3 empresas (Maquinagem dos elétrodos).

Concentração de NPs (partículas/cm ³)	Empresa C	Branco
Concentração total para 24 h de medição (10 a 100 nm)	4,37×10 ⁶	2,28×10 ⁵
Concentração ponderada para 8h de trabalho (8h-TWA)	1,46×10 ⁶	7,76×10 ⁴
Concentração corrigida com o branco (C _{cb})	1,38×10 ⁶	

4.5 Laser

A maquinagem por laser conduziu a valores relativamente baixos, em comparação com os outros processos, que se justifica pelo facto de se tratar de um equipamento completamente blindado e com um sistema de exaustão mais complexo e estruturado.

4.5.1 Fresagem a laser

A medição foi realizada na empresa C junto da máquina a laser (Edifício II, zona IV) (Figura 4.28).



Figura 4.28 - Máquina a laser (DMG/Mori Seiki).

i. Distribuição do número de partículas e concentração total

Após a análise da Figura 4.29, constata-se que o maior pico correspondente à maior libertação de partículas ocorreu às 13:38 h, apresentando uma concentração de $7,8 \times 10^2$ partículas/cm³ e um diâmetro médio de $33,44 \pm 1,90$ nm. Em comparação com os outros processos da empresa C, este foi o que libertou menor número de partículas para o ambiente ocupacional, tal como seria de esperar.

A maior libertação de NPs, neste processo ocorreu entre os 30 e os 60 nm (Figura 4.30), enquanto os outros processos da empresa C apresentaram intervalos relativamente mais baixos em termos das concentrações libertadas nos respetivos diâmetros.

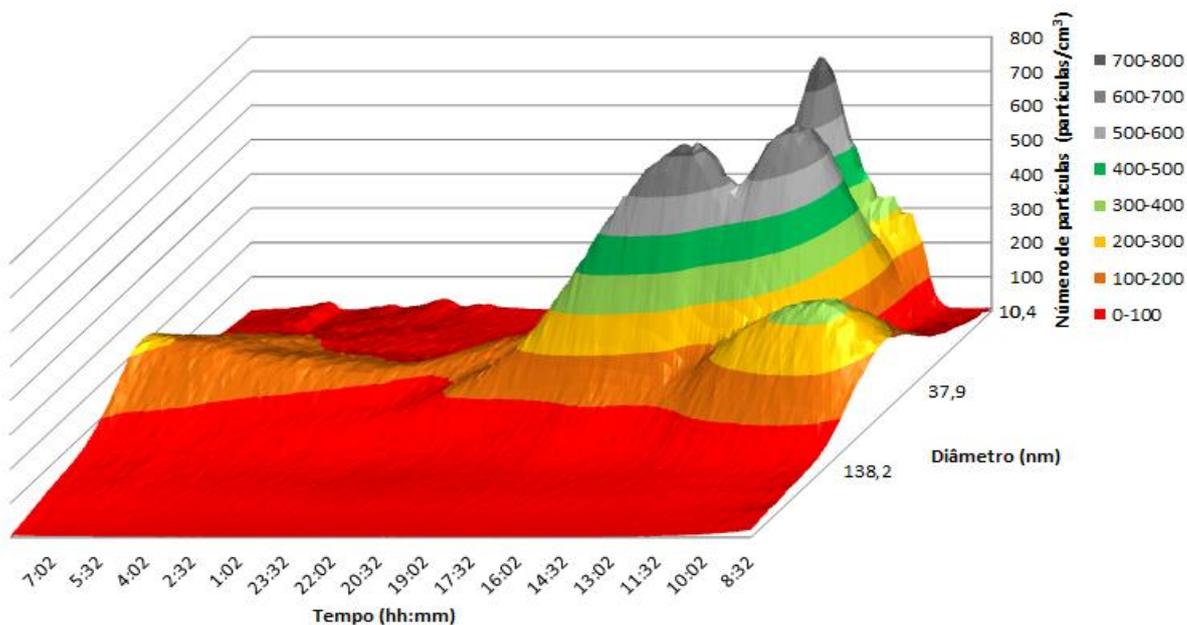


Figura 4.29 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (24 h) (Laser) - empresa C.

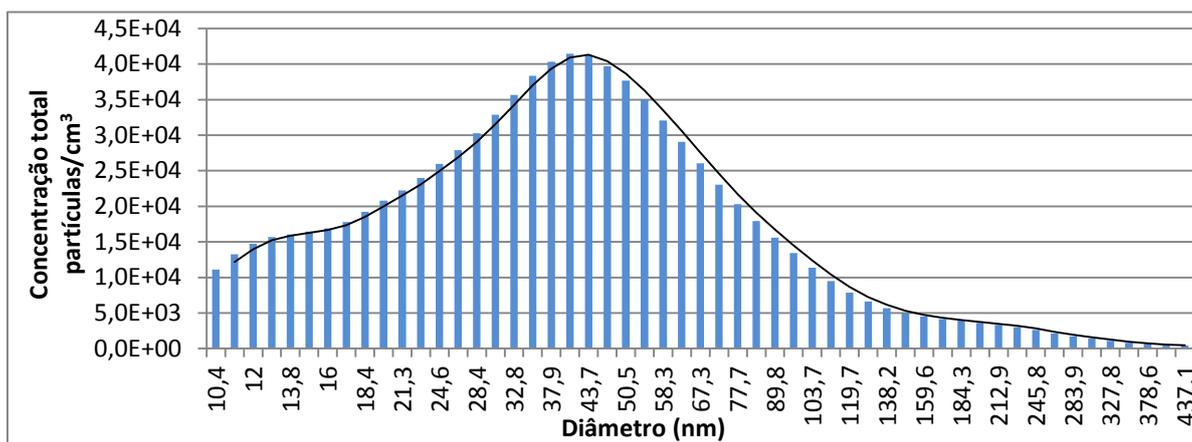


Figura 4.30 - Concentração total de partículas libertadas ao longo de 24 h função do diâmetro (Laser) - empresa C.

Durante a medição registou-se uma concentração total de $8,92 \times 10^5$ partículas/cm³ com um diâmetro médio de $57,75 \pm 1,91$ nm (Tabela 4.8).

Em comparação com os outros processos da empresa C, este foi novamente o que tinha menores valores em termos de concentrações totais de partículas e o diâmetro médio mais elevado, contudo ainda no intervalo nanométrico.

Tabela 4.8 - Concentrações de partículas; diâmetro médio e desvio padrão e sistema de exaustão (Laser).

Empresa	Concentração total (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Sistema de exaustão
C	$8,92 \times 10^5$	$7,80 \times 10^2$	57,75	1,91	Sim

ii. Concentração total no intervalo nanométrico

A concentração no intervalo nanométrico na maquinagem por laser não diferiu muito dos outros processos da empresa C, embora na eletroerosão por penetração e por fio foi detetada uma percentagem de quase 100% de libertação de NPs no intervalo nanométrico. Porém, a maquinagem a laser libertava cerca de $8,23 \times 10^5$ partículas/cm³ (92%) no intervalo nanométrico e no outro libertava $6,90 \times 10^4$ partículas/cm³ (8%) (Figura 4.31).

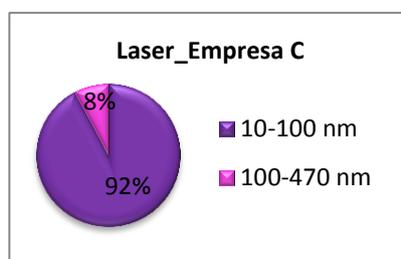


Figura 4.31 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total libertada (Laser).

iii. Aplicação nos NRVs provisórios para 8h-TWA

Neste tipo de fresagem o material maquinado durante o tempo de medição foi unicamente aço temperado e revenido. Desta forma, foram igualmente consideradas as classes 2 e 3 como nos processos de eletroerosão por penetração e por fio.

O valor de PCR calculado encontra-se entre 9,84 e 4,92 (Tabela 4.9). Este foi o processo que apresentou valores de PCRs mais baixos em comparação com todas as medições realizadas durante o trabalho experimental, apesar de mesmo assim exceder o limite máximo aconselhado (1). Com efeito, estes resultados de PCRs baixos podiam também ser influenciados pelo facto de a sua produtividade ser inferior à dos outros processos estudados.

Tabela 4.9 - Concentrações totais de NPs para 24 h de medição; concentrações corrigidas para 8h-TWA e as C_{cb} para as 3 empresas (Laser).

Concentração de NPs (partículas/cm ³)	Empresa C	Branco
Concentração total para 24 h de medição (10 a 100 nm)	$8,23 \times 10^5$	$2,28 \times 10^5$
Concentração ponderada para 8h de trabalho (8h-TWA)	$2,74 \times 10^5$	$7,76 \times 10^4$
Concentração corrigida com o branco (C_{cb})	$1,97 \times 10^5$	

4.5.2 Limpeza dos filtros da máquina a laser

Os resultados anteriores poder-se-iam atribuir a uma parca formação de nanopartículas durante o processo de fresagem por laser. Uma das maneiras de testar esta hipótese é analisar o conteúdo dos diversos filtros aquando da sua limpeza. O único problema era se filtros não possuíssem capacidade de retenção de nanopartículas. Com efeito, no mercado ainda não existem filtros dedicados à retenção deste tipo de partículas. No entanto, diversos autores/fornecedores asseguram que os filtros não tecidos, para as classes de filtros mais altas (0,1 a 0,2 μm), podem também reter, quantidades significativas de NPs, por tensão de superfície ou por ligações químicas secundárias entre as fibras e as partículas.

Como a limpeza dos filtros se trata de um trabalho esporádico que normalmente dura cerca de 1 hora, não foi possível aplicar os NRVs provisórios (8h-TWA), dado que o trabalhador não está exposto 8 horas às partículas libertadas durante este processo de limpeza. As medições efetuadas dividem-se em 2 fases distintas, antes da limpeza dos filtros (no interior do edifício II junto à máquina a laser) e durante a limpeza dos filtros (no exterior do edifício II).

i. Distribuição do número de partículas por tamanho e concentração total

Antes de se removerem os filtros para posteriormente serem limpos foi realizada uma medição (Edifício II, zona IV) de 30 min junto da máquina a laser, com o objetivo de posteriormente se efetuar uma comparação dos resultados relativamente ao antes e durante a limpeza dos filtros. Visto que as medições foram realizadas durante intervalos de tempo discrepantes, calculou-se as concentrações médias antes da limpeza dos filtros. Durante a limpeza dos filtros foram calculadas as concentrações máximas, dado que durante a medição

havia momentos em que havia muita libertação de partículas (altura em que estava a usar a pistola de ar comprimido para limpar o filtro) que alternavam com outros onde não havia tanta libertação (mudança do filtro, rodagem do filtro, influência do vento...).

O maior pico de libertação de partículas, antes da limpeza dos filtros, registou-se às 12:16h com uma concentração de $3,67 \times 10^2$ partículas/cm³, cujo diâmetro era de $59,00 \pm 1,96$ nm (Figura 4.32).

O intervalo onde ocorria a maior libertação de NPs era de 28 a 70 nm, sendo as NPs claramente nanométricas como se pode observar na Figura 4.33.

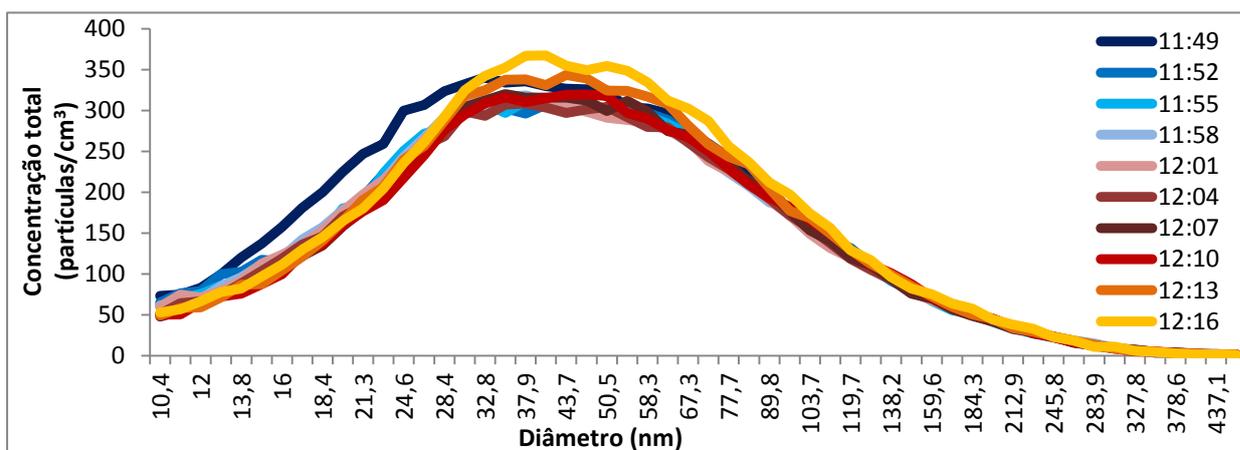


Figura 4.32 - Concentração total de partículas libertadas função do diâmetro e do tempo (30 min) (Antes da limpeza dos filtros) - empresa C.

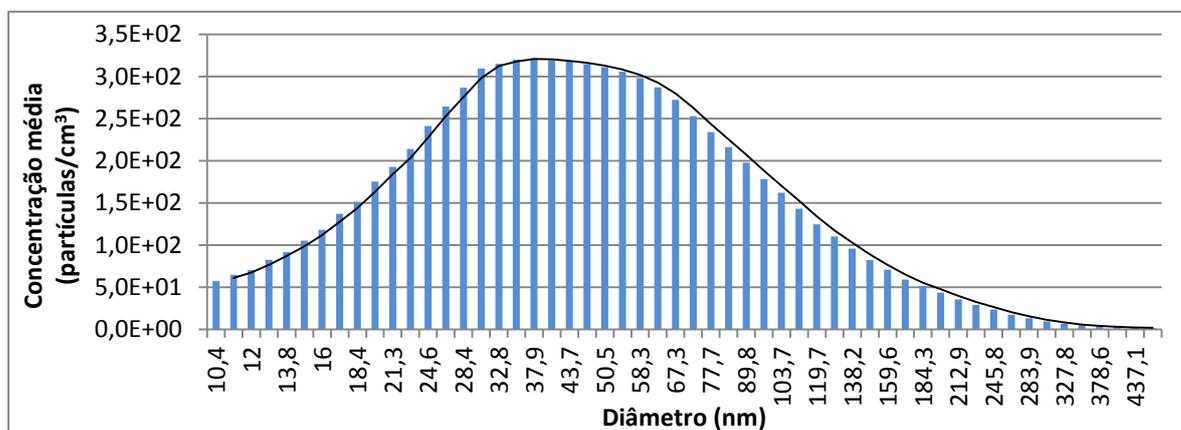


Figura 4.33 - Concentração média de partículas libertadas ao longo de 30 min função do diâmetro (Antes da limpeza dos filtros na empresa C).

Durante a limpeza dos filtros, que durou cerca de 40 min, com início às 12:24 h, no exterior do edifício (Edifício II, zona V), o maior pico de libertação de NPs sucedeu às 12:39h

com uma concentração máxima de $1,86 \times 10^4$ partículas/cm³ e um diâmetro médio de $51,67 \pm 1,51$ nm (Figura 4.34).

Em relação ao intervalo onde se libertava maior número de NPs, neste caso foi um pouco mais difícil de se determinar, visto que ocorriam diversos picos de libertação. Como a libertação de NPs não era homogênea, é apresentado um gráfico que mostra os intervalos máximos de libertação de partículas durante a limpeza (Figura 4.35). No entanto, constata-se que o intervalo de diâmetros onde ocorreu maior libertação de NPs está entre 44 e os 58 nm.

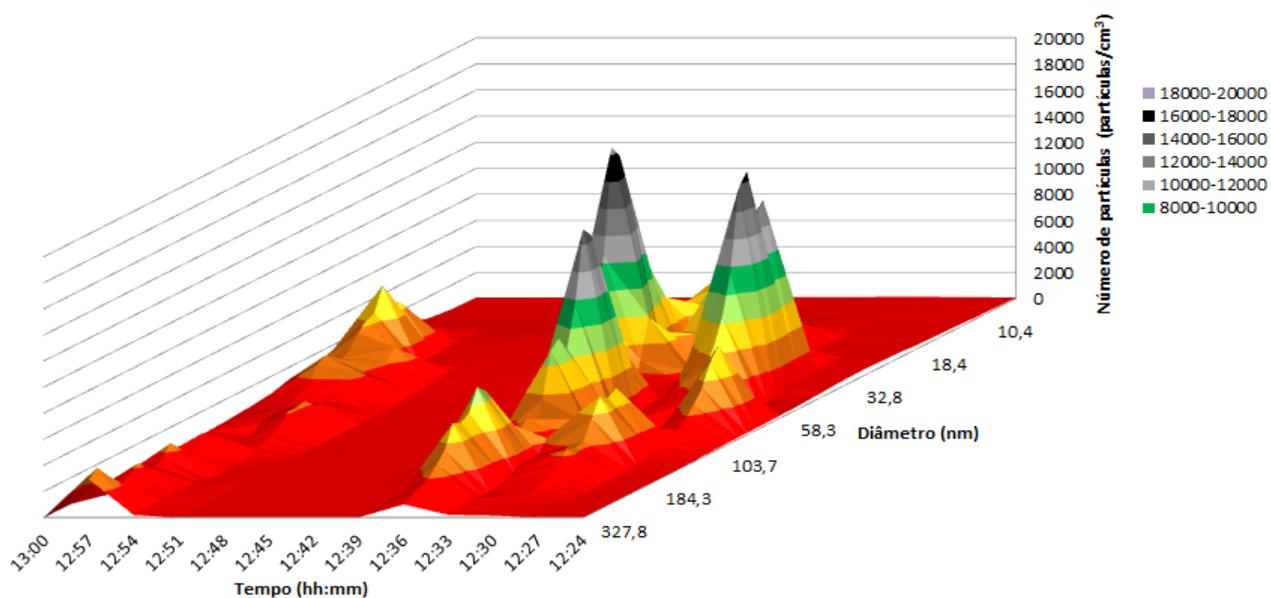


Figura 4.34 - Concentração de partículas libertadas função do diâmetro e tempo (40 min)
(Durante a limpeza dos filtros) - empresa C.

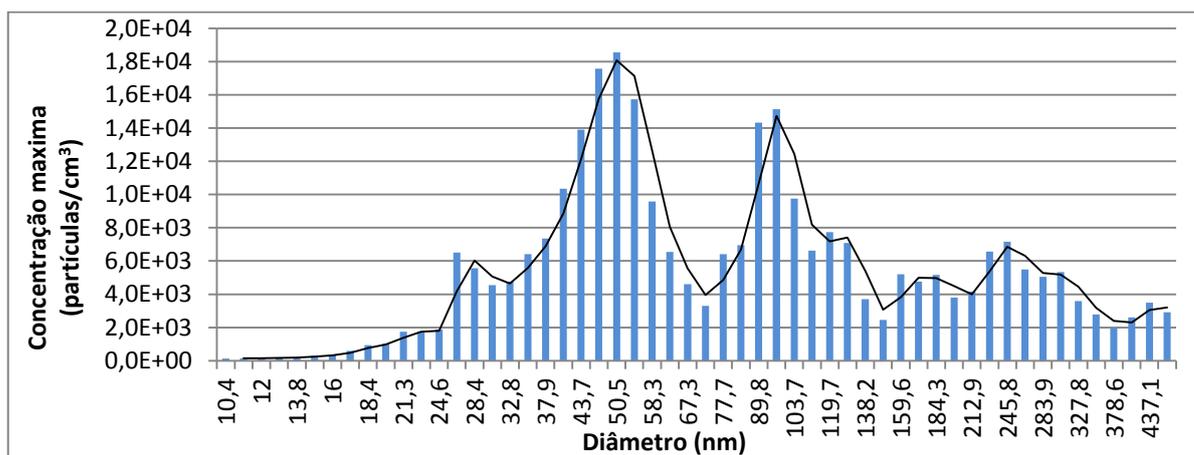


Figura 4.35 - Concentração máxima de partículas libertadas ao longo de 40 min função do diâmetro
(Durante a limpeza dos filtros) - empresa C.

Na Figura 4.36, pode-se observar a grande diferença relativamente à libertação de NPs antes e durante a limpeza dos filtros. Consta-se que, antes da limpeza dos filtros em comparação com o durante, existe uma menor concentração média de partículas.

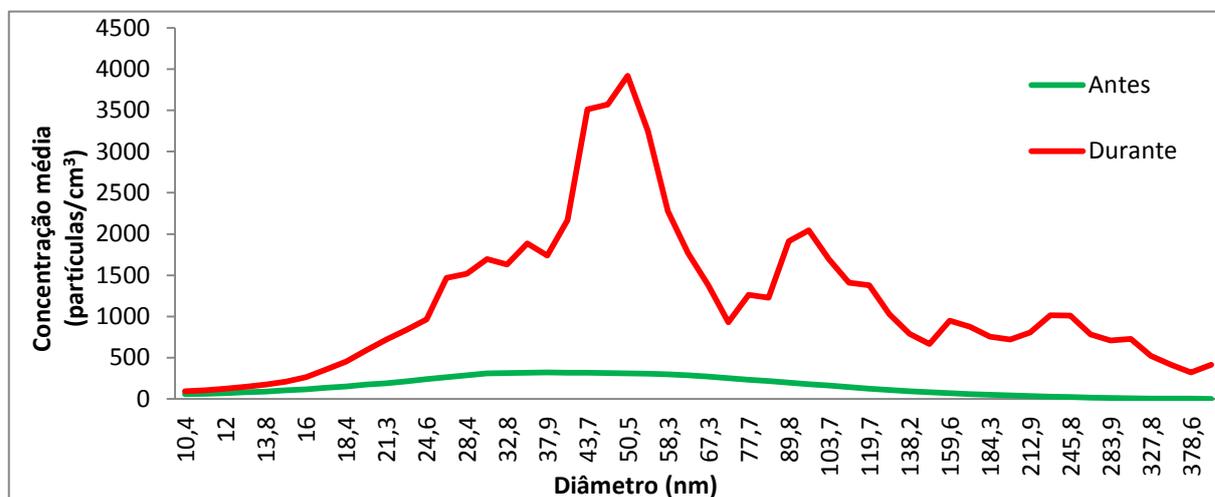


Figura 4.36 - Comparação das concentrações médias de partículas em relação aos diâmetros antes e durante a limpeza dos filtros na empresa C.

Na Tabela 4.10, está patente que foi durante a limpeza dos filtros que houve maior libertação de NPs, cerca de $6,03 \times 10^4$ partículas/cm³, cujo diâmetro médio é de $75,06 \pm 1,99$ nm.

Tabela 4.10 - Concentrações de partículas; diâmetros médios e desvio padrão e sistema de exaustão (Limpeza dos filtros).

Empresa C	Concentração média (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Sistema de exaustão
Antes	$8,11 \times 10^3$	$3,67 \times 10^2$	58,22	1,99	Sim
Durante	$6,03 \times 10^4$	$1,86 \times 10^4$	75,06	1,99	Exterior

ii. Concentração total no intervalo nanométrico

De acordo com a Figura 4.37, foi antes da limpeza dos filtros que se libertaram maior percentagem de partículas nanométricas, $7,19 \times 10^4$ partículas/cm³ (89%). Porém, no intervalo dos 100 aos 470 nm houve apenas uma libertação de $9,28 \times 10^3$ partículas/cm³ (11%). Apesar de se libertar uma maior concentração de partículas durante a limpeza, foi neste caso que se encontrou a menor percentagem de NPs, sendo libertadas cerca de $5,86 \times 10^5$ partículas/cm³ (75%) no intervalo nanométrico e no outro intervalo cerca de $1,99 \times 10^5$ partículas/cm³ (25%).

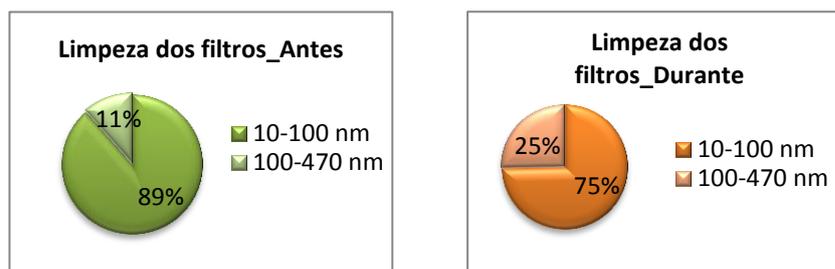


Figura 4.37 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total de partículas libertadas (Limpeza dos filtros).

4.6 Comparação global de resultados entre as 3 empresas

Com o intuito de se realizar uma análise global e comparar as 3 empresas em todos os processos de maquinagem e também com o branco, foram efetuadas várias comparações. As quais dizem respeito à concentração total de partículas durante 24 horas, aos diâmetros médios, à percentagem das partículas para os dois intervalos estipulados anteriormente (nanométrico e não nanométrico) e por último os valores de PCRs.

Na Figura 4.38, estão expressas as concentrações totais com os respetivos diâmetros, dos resultados nas 3 empresas qualquer que seja o processo de maquinagem.

Da análise da Tabela 4.11 pode concluir-se, como seria de esperar, que o branco apresenta concentrações muito mais baixas do que o ambiente próximo de todos os outros processos de EDM e laser analisados. Contudo, o processo que mais se aproxima deste é a maquinagem por laser. Porém, nota-se que a eletroerosão por fio na empresa C tinha valores mais elevados em relação aos outros processos e também abrangia valores mais elevados em termos de concentração nos diâmetros mais pequenos, os nanométricos.

De realçar que é a maquinagem por laser que tinha o valor máximo de partículas mais baixo (durante 24 h de medição), libertando somente $7,80 \times 10^2$ partículas/cm³ para o ambiente ocupacional.

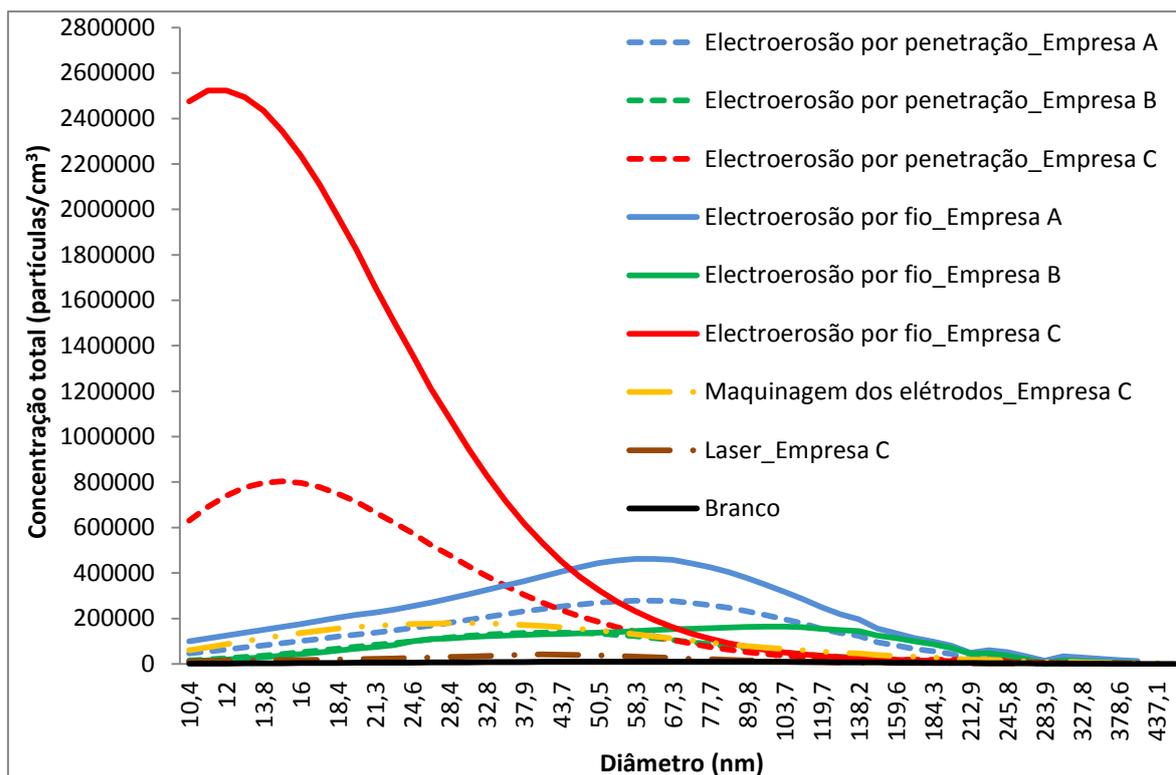


Figura 4.38 - Comparação da concentração total de partículas libertadas função do diâmetro.

Tabela 4.11 - Concentrações totais e máximas das 3 empresas e respetivos processos de maquinação.

Processo	Empresa	Concentração total (partículas/cm ³)	Concentração máxima (partículas/cm ³)	Tempo de medição	Sistema de exaustão
Electroerosão por penetração	A	$7,26 \times 10^6$	$3,88 \times 10^3$	24h	Sim
	B	$3,20 \times 10^6$	$3,10 \times 10^3$		Não
	C	$1,39 \times 10^7$	$1,78 \times 10^4$		Sim
Electroerosão por fio	A	$2,95 \times 10^6$	$4,46 \times 10^3$		Sim
	B	$4,79 \times 10^6$	$1,43 \times 10^4$		Não
	C	$3,62 \times 10^7$	$4,79 \times 10^4$		Não
Maquinagem dos elétrodos	C	$4,86 \times 10^6$	$4,81 \times 10^3$		Sim
Laser	C	$8,92 \times 10^5$	$7,80 \times 10^2$	Sim	
Limpeza dos filtros da máquina a laser (empresa C)	Antes	$8,11 \times 10^4$	$3,67 \times 10^2$	30min	Sim
	Durante	$7,84 \times 10^5$	$1,86 \times 10^4$	39min	Exterior
Branco	Sala	$3,03 \times 10^5$	87	24 h	Não

De acordo com a Figura 4.39, constata-se que no geral a empresa A era a que apresentava diâmetros médios maiores (exceto na eletroerosão por fio na empresa B), mas continuam a estar na gama nanométrica. É de salientar também que esta empresa tem sistemas de exaustão em todos os processos de maquinagem (eletroerosão por penetração e fio). Porém, a empresa B apresentou o diâmetro médio mais elevado (na eletroerosão por fio um diâmetro médio de 87,54 nm), que se aproxima bastante do diâmetro médio do branco (83,34 nm), mas em contrapartida é ainda importante realçar que a empresa B não possui qualquer sistema de exaustão.

Na empresa C foi a eletroerosão por fio que conduziu a partículas nanométricas de menor dimensão, seguida da eletroerosão por penetração. No entanto, neste último caso, a empresa C possui sistema de exaustão, ao contrário do que ocorre na eletroerosão por fio.

Finalizando este item, a empresa C era a que ostentava os casos mais críticos para a saúde dos trabalhadores. Como foi mencionado no Capítulo 2, quanto menor for o tamanho da partícula mais facilmente ela tem a capacidade de atravessar os pulmões até ao sistema circulatório e linfático, ou atingir o cérebro através do nervo olfatório ou poderão atingir órgãos e tecidos do corpo humano, deteriorando a saúde dos trabalhadores.

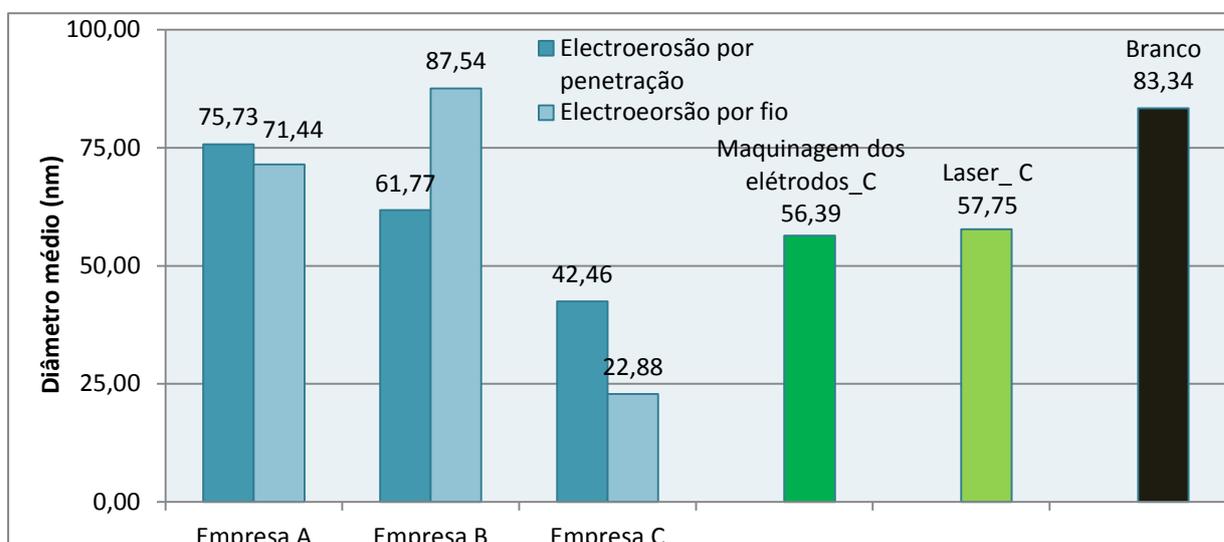


Figura 4.39 - Diâmetro médio das partículas para todos os processos de maquinagem nas 3 empresas e o branco.

No contexto das concentrações nanométricas, conclui-se que foi novamente a empresa C o caso mais crítico (Figura 4.40). Durante a medição na eletroerosão por fio registou-se quase 100% de partículas como sendo nanométricas.

Na verdade foi a empresa B (eletroerosão por fio) a que mais se aproximou das percentagens do branco, embora esta não possuísse nenhum sistema de exaustão. Na

eletroerosão por fio e penetração na empresa A, as percentagens de partícula nanométricas eram relativamente próximas, no entanto apresentavam percentagens bastante elevadas. Contudo, a exposição às NPs seria de certa forma amenizada, visto que a empresa possui sistemas de exaustão em todos os processos.

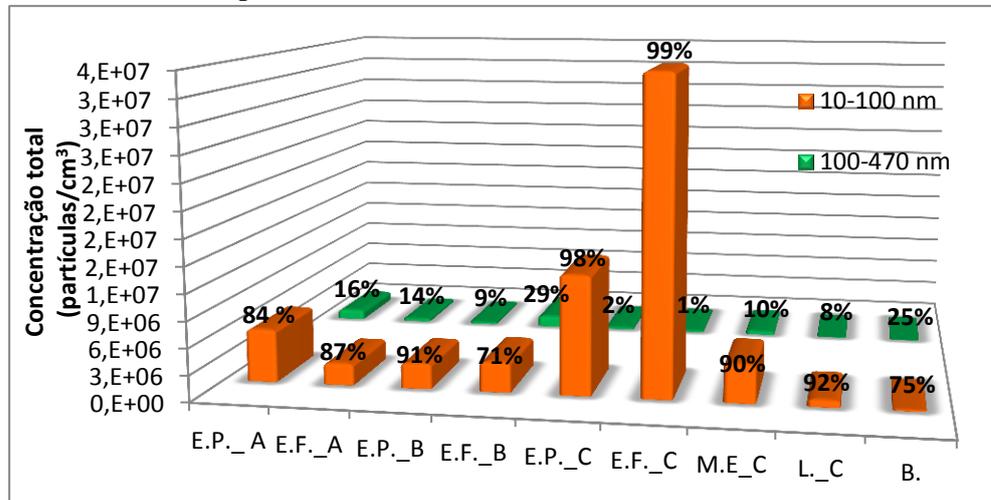


Figura 4.40 - Percentagem de partículas para os dois intervalos de diâmetros (10-100 nm e dos 100-470 nm) em relação à concentração total de partículas libertada para todos os processos de maquinagem nas 3 empresas e branco.

Por último, avaliando os PCRs das 3 empresas (Figura 4.41) chega-se à conclusão que foi a empresa C que apresentou o PCR mais elevado (eletroerosão por fio) e que ultrapassou excessivamente o valor máximo recomendado (1), quer na eletroerosão por penetração, quer por fio.

Foi na maquinagem por laser que se verificou valores de PCR mais baixos, no entanto também ultrapassando o valor 1. A empresa B ultrapassou o máximo recomendado, embora os valores de PCR na eletroerosão por penetração e fio fossem relativamente próximos.

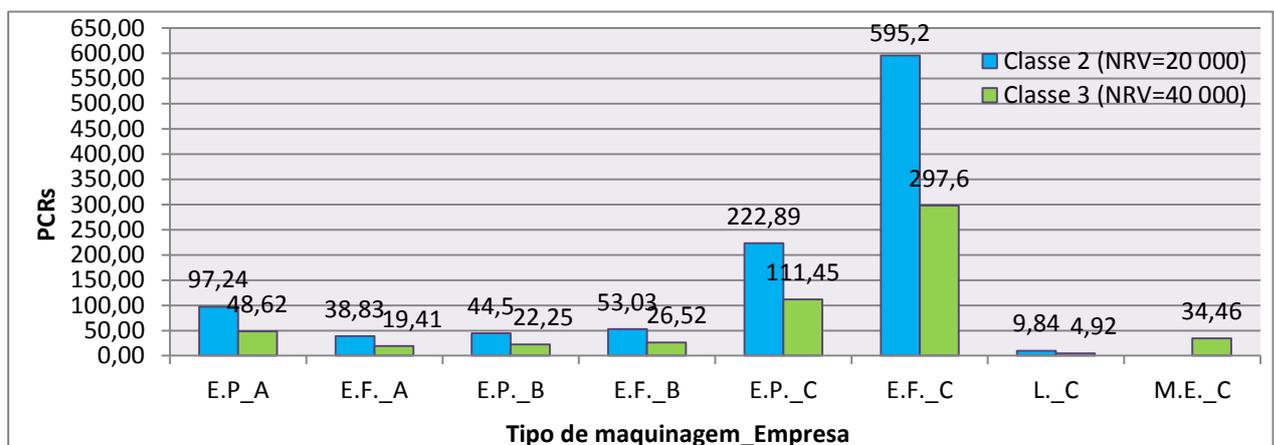


Figura 4.41 - Níveis de referência "nano" aplicados e o rácio da caracterização de precaução para todos os processos de maquinagem nas 3 empresas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente capítulo são sintetizadas as principais conclusões do estudo realizado, de acordo com os objetivos propostos. Alguns aspetos a ter em conta para futuros estudos são postos em evidência, que derivam da experiência adquirida no desenvolvimento desta dissertação.

As medições realizadas nas empresas tiveram como objetivo o estudo da libertação de NPs (durante 24 h) em ambientes ocupacionais, resultante de operações subtrativas realizadas por EDM por penetração e fio e fresagem por laser (incluindo a limpeza dos filtros da máquina a laser). Em segundo lugar, pretendia-se analisar as percentagens de partículas nanométricas libertadas para o ambiente durante 24 hora de processamento.

Posteriormente, era importante confrontar os resultados com os limites de exposição ocupacional (aplicação nos NRVs provisórios para 8h-TWA).

Os parâmetros considerados neste trabalho foram a concentração total e máxima de partículas libertadas para o ar (junto dos respetivos processos de maquinagem), os diâmetros médios e desvio padrão das partículas, bem como as percentagens de partículas nanométricas.

É importante realçar, que existem muitos estudos acerca da libertação de NPs e o efeito das mesmas na saúde humana e ambiental, porém no sector industrial não se encontram muitos estudos realizados acerca da problemática das NPs nestes ambientes ocupacionais.

5.1 Principais Conclusões

Através dos resultados conseguidos ao longo deste estudo, conclui-se que todas as empresas libertam uma grande quantidade de NPs para o ambiente, nomeadamente a empresa C é a que apresenta concentrações mais elevadas.

As diferentes medições realizadas nos distintos processos de maquinagem em análise evidenciam que o processo de eletroerosão por fio (empresa C) que origina valores mais elevados (em termos de concentração total e máxima), encontrando-se de seguida a empresa B e A. No entanto, é importante realçar que a empresa B e C neste processo de maquinagem não possuem qualquer sistema de exaustão, pondo assim em causa a exposição dos

trabalhadores às NPs. Contudo relativamente aos diâmetros médios medidos, conclui-se que é novamente a empresa C que tinha predominância de partículas com os diâmetros mais pequenos, maioritariamente nanométricos. É importante realçar, que no processo de eletroerosão por fio na empresa C foram registados grandes libertações de NPs para o ar, cerca de 99% das partículas libertadas são nanométricas. Neste caso há uma grande exposição abnormal dos trabalhadores às NPs, pondo assim em risco a sua saúde.

Após o confronto dos resultados adquiridos durante a parte experimental com os valores referência “nano” provisórios (NRVs) conclui-se que, os valores das concentrações nanométricas corrigidas com o branco para 8h - TWA das 3 empresas são sempre superiores aos NRVs. Consequentemente, os respetivos PCRs calculados para todos os processos de maquinagem eram superiores ao máximo recomendado (1), independentemente de ser classe 2 ou 3. É de salientar que a maquinagem a laser é a que apresenta o PCR mais baixo.

5.2 Desenvolvimentos futuros

Com os conhecimentos adquiridos e a experiência alcançada no desenvolvimento desta dissertação, é possível sugerir algumas recomendações para trabalhos futuros. É importante dar continuidade a esta investigação visto ter sido a primeira vez que se estuda a libertação de NPs em processos de maquinagem de eletroerosão (por penetração e fio) e laser. Assim, seria bastante importante efetuar uma caracterização detalhada das NPs provenientes destes processos.

Propõe-se para os próximos estudos, a análise da libertação e caracterização detalhada de NPs noutros tipos de maquinagem e noutros sectores industriais, como por exemplo em centrais térmicas, cimenteiras entre outros.

Se possível, era fundamental contribuir para desenvolver normas de gestão do risco relativamente à exposição de NPs e estipular limites de exposição às mesmas e ainda desenvolver equipamentos de proteção adequados para as pessoas que estão expostas regularmente a NPs, como por exemplos máscaras de proteção individual apropriadas para uma retenção eficaz de NPs.

Sobretudo, é fundamental desenvolver planos de sensibilização relativamente aos perigos e riscos de exposição às NPs, nas empresas e trabalhadores.

Contudo, seria uma mais valia dar formação específica sobre o manuseamento de materiais que libertem em grande quantidade NPs e que estas sejam nocivas para o homem e ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEP (2011). “Manual de Produção + Limpa da Industria Metalomecânica

Broekhuizen, P., Broekhuizen, v. F., Conelissen, R. *et al* (2012). “Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoreference values in times of uncertain risks”. University of Amsterdam, Amsterdam.

Brun, E., Beeck, R., Herpe, S. *et al* - EU-OSHA. (2009). “Expert forecast on emerging chemical risks related to occupational safety and health”. Bélgica.

BSI, B. S. (2007). “Guide to Safe Handling and Disposal of Manufactured Nanomaterials”. BSI PD6699-2.

Bunker, K., Willis, R., Casuccio, G., Grulke, E. *et al* (2013) “Physiochemical characterization of generated by combustion of Ce-doped diesel fuel”, EMAS 2013, 13th European Workshop en Modern Development and Applications in Microbeam Analysis, Porto, Portugal.

Buzea, C., Blandino, I. and Robbie, K. (2007). "Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and toxicity". Queen's University, Kingston.

Cortês, D. (2012) “Análise detalhada da libertação de nanopartículas em processos de tratamento de superfícies”. Universidade de Coimbra, Coimbra.

Demircan, A., Okumus, V., Asik, S. “Electrical Discharge Machining, Materials Science and Technology II Presentation”, Department of Chemical Engineering.

DMG/Mori Seiki imagem consultada em:

http://mfgnewsweb.com/archives/lasers/aug09/dmg_laser.htm

European Commission (2012), Commissions Staff Working Paper, “Types and uses of nanomaterials, including safety aspects”. Brussels.

Grassian, V. H. *et al* (2007). “Inflammatory response of mice to manufactured titanium dioxide nanoparticles: comparison of size effects through different exposure routes, Nanotoxicology”.

- Hogrefe, O., Lala, G., Frank, B. *et al* (2006). “Field evaluation of a TSI Model 3034 Scanning Mobility Particle Sizer in the New York City: winter 2004 Intensive Campaign”, Aerosol Science and Tecnology. USA.
- IFA, I. f. (2009). “Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures”.
- ISO (2007). ISSO/TR 27628: “Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosol – Inhalation exposure characterization and assessment”.
- ISO (2008) ISO/TS 27687: “Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects-Nanoparticles, nanofibre and nanoplate”.
- Kaluza, S., Balderhaar, J., Orthen, B. *et al* - EU-OSHA. (2009) “Workplace exposure to nanoparticles”. Spain
- Klaine, S., Koelmans, H., Carley, S. *et al*. (2012). “Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials”.
- Matos, L., Santos, P. e Barbosa, F. (2011). "As Nanopartículas em ambientes ocupacionais ". Laboratório do LNEG, S. Mamede de Infesta.
- NIOSH, (2009). “ Approaches to Safe Nanotecnology – Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials”.
- NIOSH, N. I. (2011). “Occupational Exposure to Titanium Dioxide”. Current Intelligence Bulletin , 63, 1-119.
- Oberdörster, G. (2000). Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 358, 2719-2740 . London.
- Oberdörster, G., Atudorei, Z., Gelein, A. *et al* (2004). “Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain”. *Inhalation Toxicol*”.Rochester, N.Y.
- Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K. *et al* (2005). "Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy". Particle anf Fibre Toxicology, Rochester.
- OECD, O. f.-o. (2008). “Working Party on Manufactured Nanomaterials: List of Manufactured Nanomaterials ans List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing” Programme ENV/JM/MONO. 13. Paris.

- O'Shaughnessy, P. T. (2012). "Occupational health risk to nanoparticulate exposure". The University of Iowa, Iowa, USA.
- Park, J., Kwak, B., Bae, E. *et al* (2009). "Characterization of exposure to silver nanoparticles in a manufacturing facility". Korea.
- Paschoalino, M., Marcone, G. e Jardim, W. (2010). "Os Nanomateriais e a questão ambiental". Universidade Estadual de Campinas, Brasil.
- Piotrowska, G., Golimowski, J., Urban, P. (2009). "Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management". University of Warsaw, Warsaw.
- Ricaud, M, and Witschger, O. (2009). "Nanomaterials – Definitions, toxicological risk, characterisation of occupational exposure and prevention measures", Institut National de Recherche et de Sécurité. Paris, France.
- Sakharova, N. (2011/2012). "Processos de maquinagem", apontamentos teóricos da cadeira de Tecnologia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- SCENIHR, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. (2007). Opinion on the scientific aspects of the existing and proposed definitions relating to products of nanoscience and nanotechnologies. Brussels.
- Schmidt, I., Sabo, S. (2008). "Usinagem por eletroerosão", Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Schulte, P., Murashov, V., Zumwalde, R. *et al* (2010). "Occupational exposure limits for nanomaterials: state of the art". USA
- Selada, A., (2009-2010). "Manual de Eletroerosão", Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria. Leiria.
- SER, Sociaal Economische Raad. (2012).
www.ser.nl/en/publications/publications/2012/2012_01.aspx.
- Sivapirakasam, S., Mathew, J., Surianarayanan, M. (2011). "Constituent analysis of aerosol generated from die sinking electrical discharge machining process". India

Tinkle S., Antonini J., Rich B. *et al* (2003). “Skin as a Route of Exposure and Sensitization in Chronic Beryllium Disease”. USA.

Toma, H. (2009). “Mundo Nanométrico, O. “A dimensão do Novo Século”, Universidade de São Paulo, São Paulo.

TSI, I. (2003). Model 3034 SMPS Scanning Mobility Particle Sizer. Operation and Service Manual. USA

Yah, C., Simate, G., and Iyuke, E., (2012). “Review- Nanoparticles toxicity and their routes of exposures”. South Africa

APÊNPICE

A. Breve descrição dos processos subtrativos

Processo de maquinagem por Eletroerosão (EDM – Maquinagem por Descarga Elétrica)

EDM é o processo de maquinagem de materiais condutores elétricos, normalmente usado para a fabricação de algumas partes dos moldes e para a produção de eletrodos. O processo é realizado através de descargas elétricas devidamente controladas, que ocorrem entre o eletrodo e a peça de trabalho, na presença de um líquido dielétrico, composto por hidrocarbonetos. Essas descargas originam a remoção de pequenas partículas de acordo com a geometria pretendida. A Figura A 1 ilustra os fundamentos do processo, bem como os principais agentes que contribuem para o processo de maquinagem por EDM.

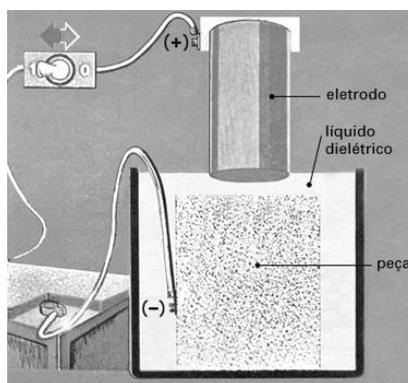


Figura A 1 - Componentes do processo de EDM. (Schmidt, I., Sabo, S., 2008).

O processo consiste em 4 fases distintas (Figura A 2). Numa primeira fase, há a ionização do dielétrico e a criação de um campo elétrico, entre o eletrodo e a peça. Numa segunda fase, a ionização do líquido dielétrico permite que ocorra a descarga elétrica que vai desencadear a terceira fase, isto é, levará à fusão e vaporização do eletrodo e da peça. Na última fase, há a remoção dos materiais fundidos, isto é, a vaporização e degradação do líquido dielétrico que origina bolhas de gás e de resíduos carbonosos (Selada, A., 2009-2010).

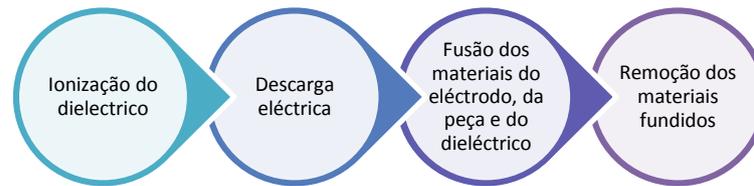


Figura A 2 - Fases do processo de eletroerosão (adaptado de Selada, A., 2009-2010).

O processo é usualmente aplicado quando a forma pretendida (no interior da peça) é difícil de maquinar através de outros processos; pode ser aplicado em peças de grandes dimensões e de pequenas dimensões. Porém, a eletroerosão pode ser realizada de três formas distintas: a eletroerosão por fio, a eletroerosão por penetração e a eletroerosão por furação rápida. Apenas os dois primeiros foram estudados no presente estudo relativamente à libertação de NPs. De realçar que não foi tomado em consideração a decomposição do líquido do dielétrico durante o processo de maquinação por EDM.

(a) Eletroerosão por penetração

É um processo de maquinação com a finalidade de remover o material por fusão e vaporização através de descargas elétricas. A formação dessas descargas elétricas ocorre segundo uma frequência controlada de corrente contínua entre o eléctrodo (+) e a peça e a ferramenta (-) (Figura A 3). Este processo geralmente aplica-se a materiais de elevada dureza e por isso de difícil maquinação.

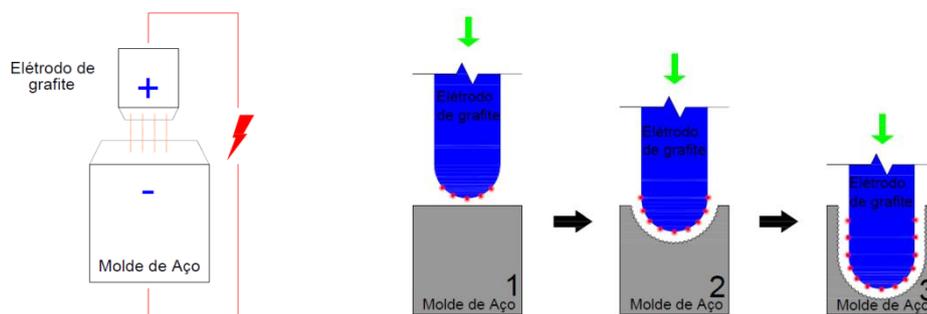


Figura A 3 - Esquema de montagem (A) e etapas do processo de eletroerosão por penetração (B).

A produção dos eléctrodos (Figura A 4) exige que se selecione o tipo de material para o eléctrodo. Este é escolhido de acordo capacidade de remoção do material, a sua resistência ao

desgaste, a precisão de acabamentos, a sua maquinabilidade e o custo. (Selada, A., 2009-2010).

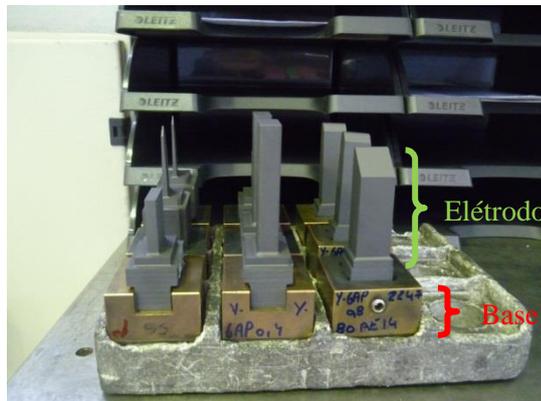


Figura A 4 - Eléctrodo de grafite.

(b) Eletroerosão por fio

A eletroerosão por fio é bastante utilizada principalmente em peças com formas complexas (Schmidt, I., Sabo, S., 2008). Porém, este tipo de maquinagem é muito semelhante à eletroerosão por penetração, a única diferença é no eléctrodo, que neste caso é um fio metálico.

O fio de latão eletricamente carregado tem como finalidade atravessar a peça submersa num fluido dieléctrico, gerando assim descargas eléctricas entre o fio e a peça com a função de cortar o material (Figura A 5).

Para que o fio atravessasse a peça é necessário fazer um pequeno orifício no material a ser maquinado. O fio ao atravessar a peça realiza a maquinagem pretendida (Schmidt, I., Sabo, S., 2008).

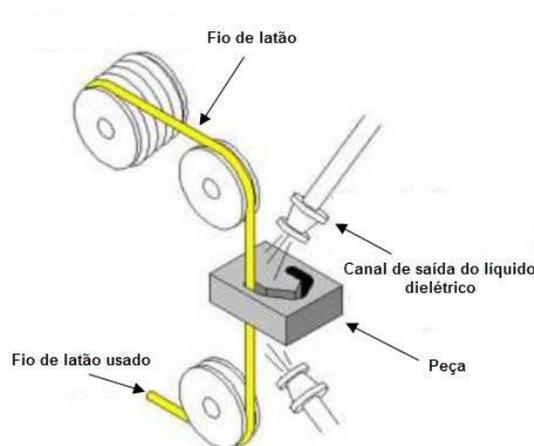


Figura A 5 - Processo de eletroerosão por fio (adaptado de Demircan, A. *et al*).

(c) Processo de fresagem a laser

Neste processo o laser é a ferramenta, do tipo de laser usado e da distância da peça a maquinar ao foco do feixe laser, depende, no essencial, a sua eficiência e precisão de corte (Figura A 6) (AEP, 2011). Neste processo de fresagem o laser o mais usado é o Nd-YAG.

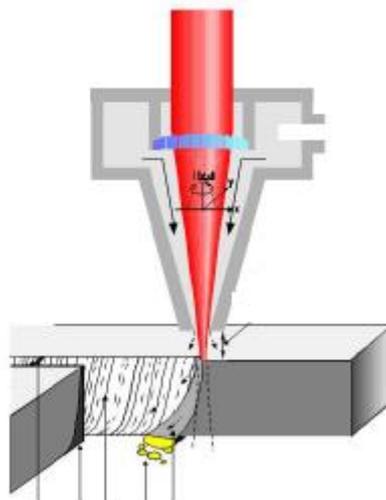


Figura A 6 - Laser (Sakharova, N., 2011/2012).

No âmbito do presente trabalho, o equipamento de fresagem a laser possuía um sistema de exaustão complexo composto por três filtros. Estes têm como função reter as partículas consoante os seus tamanhos, ou seja, as partículas de maiores dimensões ficam retidas no primeiro filtro (filtro de porosidade maior), passando para as partículas de tamanho intermédio que ficam retidas num segundo filtro (filtro de porosidade intermédia) e por fim é

esperado que as partículas mais pequenas (NPs ?) fiquem retidas num terceiro filtro (filtro de porosidade pequena).

B. Descrição do processo de medição do tamanho de partículas

Medidor da mobilidade das partículas de varrimento (*Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS*)

No analisador de tamanhos por mobilidade elétrica (*Differential Mobility Size Analyzer, DMA*) as partículas são separadas por tamanhos através da relação entre a dimensão da partícula e a força do campo elétrico criado. Assim é determinado o seu diâmetro de mobilidade elétrica.

O equipamento SMPS (Modelo TSI 3034) (Figura B 1) tem a capacidade de executar medições do diâmetro de nanopartículas na gama de 10 a 487 nm. O equipamento cria em cada 3 minutos uma distribuição de tamanhos de partículas e o fluxo de entrada é 1L/min. É também capaz de medir a sua concentração total no intervalo de 10^2 a 10^7 partículas/cm³ de ar (usando 54 canais) (TSI, I., 2003).



Figura B 1 - *Scanning Mobility Particle Sizer* (TSI, I. (2003).

A contagem das partículas após separação é efetuada pela sua passagem através de um feixe laser. A difração da luz é localizada usando um foto detetor. Após as partículas passarem por um saturador com butanol, são arrefecidas, conduzindo ao processo de condensação do álcool sobre as partículas, aumentando-as para um tamanho detetável.

A contagem é feita através de um contador de partículas com condensação (*Condensation Particle Counter, CPC*) (Figura B 2).

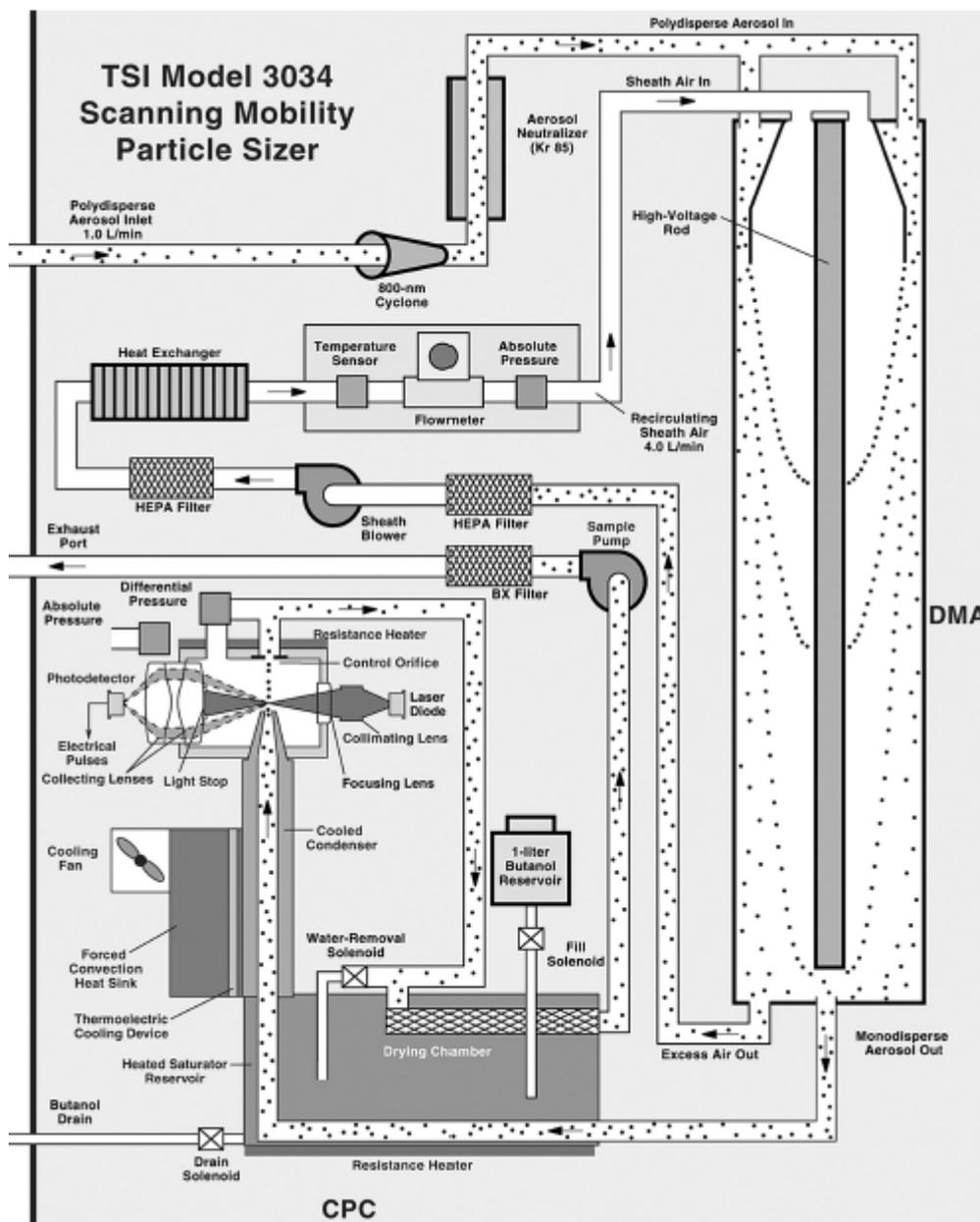


Figura B 2 - Diagrama esquemático do equipamento SMPS (TSI SMPS modelo 3034) (Hogrefe, O., et al (2006).

É de referir que o equipamento está ligado a um computador preparado com um *software Aerosol Instrument Manager (AIM)*. É deste modo possível armazenar os valores medidos, efetuando de seguida uma análise estatística dos mesmos.

Nota final

De modo a prevenir algumas das situações mencionadas ao longo dos capítulos anteriores (como por exemplo exposição dos trabalhadores às NPs durante o seu período de trabalho) foi elaborado e entregue nas empresas um desdobrável.

A finalidade do desdobrável foi, sensibilizar a entidade empregadora e os trabalhadores dos pressupostos riscos/perigos a que estão expostos, bem como sobre algumas medidas que devem ser tomadas de maneira a prevenir tal situação. No entanto, também explica de forma simples e clara o que são NPs, como são libertadas e os possíveis efeitos na saúde humana.