

Exposição dos trabalhadores aos pós de metais-duros: riscos à saúde e medidas preventivas – uma revisão

Exposure of workers to hard-metals powders: health risks and preventive measures - a review

Exposición de los trabajadores aos pós de metais-duros: riesgos de salud y preventivas – una revisión de las medidas

Fabio Miranda

Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade de São Paulo (USP)

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM)

Endereço: São Paulo, São Paulo, Brasil

E-mail: fabio.miranda.1976@gmail.com

Kelly Pereira Cardoso Franco

Graduada em Farmácia pela Universidade Paulista (UNIP)

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM)

Endereço: São Paulo, São Paulo, Brasil

E-mail: kellykorn@gmail.com

Glacy Sabra Vieira

Especialização em Medicina do Trabalho pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM)

Endereço: São Paulo, São Paulo, Brasil

E-mail: glacy.sabra@gmail.com

Jesualdo Luiz Rossi

Doutor em Materials Science and Engineering pela University of Manchester

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM)

Endereço: São Paulo, São Paulo, Brasil

E-mail: jelrossi@gmail.com

RESUMO

Introdução: A exposição ocupacional ao pó de metais-duros (WC-Co), utilizado em processos como metalurgia do pó, usinagem e afiação, representa riscos à saúde dos trabalhadores. A inalação ou o contato cutâneo com essas partículas pode causar danos, lesões físicas, exigindo maior atenção após a revisão dos limites de exposição. Objetivos: Este artigo descreve, de forma sucinta, a fabricação de metais-duros, destacando os riscos ocupacionais do WC-Co, doenças respiratórias, dermatites e carcinogenicidade e discutir as medidas preventivas conforme normas de segurança do trabalho. Métodos: Este estudo está embasado em revisão bibliográfica e relato de experiência sobre aerodispersóides de WC-Co, analisando seus efeitos à saúde, limites de exposição e controles preventivos, com abordagem multidisciplinar e

embasado em normas nacionais e internacionais, incluindo padrões ACGIH, NIOSH e OSHA. Discussão: A inalação de pós de WC-Co pode causar pneumoconioses, fibrose pulmonar e potencial carcinogenicidade, e dermatites. Embora existam novos limites de exposição, muitos setores ainda não adotam adequadamente controles técnicos e EPI's, exigindo alinhamento urgente com padrões internacionais. Conclusão: A exposição aos pós de WC-Co requer medidas urgentes: monitoramento ambiental, treinamento de trabalhadores e controle na exposição. É crucial alinhar as normas brasileiras aos padrões internacionais para garantir a segurança ocupacional.

Palavras-chave: metais-duros, aerodispersóides, exposição dos trabalhadores, doenças e prevenção.

ABSTRACT

Introduction: Occupational exposure to hard-metal powders (WC-Co), used in processes such as powder metallurgy, machining and grinding, poses health risks to workers. Inhalation or skin contact with these particles can cause harm, physical injuries, requiring greater attention after review of exposure limits. **Objectives:** This article briefly describes the manufacturing of hard metals, highlighting the occupational risks of WC-Co, respiratory diseases, dermatitis and carcinogenicity and discussing preventive measures in accordance with occupational safety standards. **Methods:** This study is based on a literature review and experience report on WC-Co aerosols, analyzing their health effects, exposure limits and preventive controls, with a multidisciplinary approach and based on national and international standards, including ACGIH, NIOSH and OSHA standards. **Discussion:** Inhalation of WC-Co powders can cause pneumoconiosis, pulmonary fibrosis and potential carcinogenicity, and dermal contact can cause dermatitis. Although there are new exposure limits, many sectors still do not adequately adopt technical controls and PPE, requiring urgent alignment with international standards. **Conclusion:** Exposure to WC-Co powders requires urgent measures: environmental monitoring, worker training and exposure limits. It is crucial to align Brazilian standards with international standards to ensure occupational safety.

Keywords: hard-metals, aerodispersoids, worker exposure, diseases and prevention.

RESUMEN

Introducción: A exposição ocupacional ao pó de metais-duros (WC-Co), utilizado em processos como metalurgia do pó, usinagem e afiação, representa riscos à saúde dos trabalhadores. La conexión o el contacto con esas partículas puede causar daños y lesiones físicas, exigiendo mayor atención después de la revisión de los límites de exposición. **Objetivos:** Este artículo describe, de forma sucinta, a fabricação de metais-duros, destacando os riscos ocupacionais do WC-Co, doenças respiratórias, dermatites e carcinogenicidade y discutir as medidas preventivas conforme a normas de seguridad del trabajo. **Métodos:** Este estudio está embasado en revisión bibliográfica y relato de experiencia sobre aerodispersóides de WC-Co, analizando sus efectos en salud, límites de exposición y controles preventivos, con abordaje multidisciplinar y embasado en normas nacionales e internacionales, incluyendo padrones ACGIH, NIOSH y OSHA. **Discusión:** La inalação de pós de WC-Co puede causar pneumoconiosis, fibrosis pulmonar y potencial carcinogenicidad, y dermatitis. Embora existam novos limites de exposição, muitos setores ainda não adotam adequadamente controles técnicos e EPI's, exigindo alinhamento urgente com padrões internacionais. **Conclusión:** A exposição aos pós de WC-Co requer medidas urgentes: monitoramento ambiental, treinamento de trabalhadores e controle na exposição. Es crucial cumplir con las normas brasileñas y padrões internacionales para garantizar la seguridad ocupacional.

Palavras-chave: metais-duros, aerodispersóides, exposição dos trabalhadores, doenças e prevenção.

1 INTRODUÇÃO

A liga metal-duro (WC-Co), compósito a base de carboneto de tungstênio (WC) e cobalto (Co), foi desenvolvida na Alemanha nos anos 1920: criada por Karl Schröter (patente 1923-1942), a "Osram" iniciou pesquisas e a "Krupp" lançou comercialmente em 1926 como "Widia". Durante a II Guerra, expandiu-se para aplicações bélicas (Upadhyaya, 1998). Após 1945, difundiu-se globalmente, com a General Electric produzindo nos EUA como "Carboloy" (Schwarzkopf; Kieffer, 1953; Schroter, 1923, Brookes, 1996). Esses progressos tecnológicos permitiram a incorporação de outros carbonetos - como titânio (TiC), tântalo (TaC) e cromo (Cr_2C_3) - às ligas, melhorando substancialmente a resistência ao desgaste e à corrosão dos produtos (Upadhyaya, 1998; Chiaverini, 2001).

Na década de 1950, a metalurgia do pó foi introduzida no Brasil, impulsionando a produção de metais-duros. Hoje, as ligas WC-Co são amplamente empregadas em setores como mineração, construção civil e eletrônicos devido à sua resistência ao desgaste e corrosão (Miranda *et al.*; 2021a). Suas aplicações abrangem desde ferramentas de corte: insertos ou pastilhas, Fig. 1(A), brocas de Widia para construção civil, Fig. 1(B), discos de cortes para madeira, Fig. 1(C) (Chiappino, 2004); e até fresas odontológicas e componentes como pontas de canetas (Brookes, 1996; Chiaverini, 2001); todos esses produtos envolvem o processo de retificação, afiação e polimento das arestas de cortes (Miranda *et al.*; 2021b).

Figura 1. (A) Insertos ou pastilhas de metais-duros; (B) Broca de Widia para perfuração de paredes; e (C) serra de corte com pastilhas de metais-duros soldada no disco de aço.



Fonte: Chiappino (2004)

Com o crescimento da indústria metalúrgica, especializadas na fabricação de metais-duros, começaram a surgir muitos relatos de doenças relacionadas à exposição a poeiras de metais-duros; a partir de 1964, incluindo asma ocupacional, doença intersticial e alveolite alérgica (Moreira *et al.*, 2010); mas os primeiros registros sobre a Doença Pulmonar por Metal-Duro (DPMD), da tradução do inglês de Hard-Metal Lung Disease (HMDL), foi reconhecida e descrita em 1940 (Akira; Suganuma, 2024). Numerosos estudos têm buscado alternativas para substituir o WC e o Co em metais-duros, motivados tanto pelo alto

custo comercial desses materiais quanto pelos riscos ocupacionais associados à exposição a aerodispersóides de cobalto, que podem causar diversas doenças profissionais (Miranda *et al.*, 2022); que é o DPMD, uma doença pulmonar intersticial ocupacional incomum e ainda um tanto misteriosa que afeta pessoas expostas à poeira de peças, ou produtos, em metal-duro (Nemery; Abraham, 2007); esses dois componentes WC-Co podem ser responsáveis por efeitos fibrogênicos e carcinogênicos (Kraus *et al.*, 2001). A IARC - Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer classificou o Co e seus compostos inorgânicos como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B), destacando a necessidade de cautela no manejo desses materiais; e para o Co metálico com WC, grupo 2A (IARC, 2006).

A DPMD abrange uma coleção de doenças pulmonares intersticiais causadas por aerodispersóides de metais-duros, particulados de WC e Co. O Co e o WC têm vários usos industriais, mas nem todos são conhecidos por causar DPMD, pois, acredita-se que o Co, em vez do WC, seja o agente responsável pela DPMD (Nemery, 1990). As populações, de maior risco para obtenção da DPMD, incluem os trabalhadores operacionais de equipamentos das indústrias de ferramentas de metal-duro e diamantes (Adams, *et al.*, 2017). Essas profissões, em específico, são os retificadores, afiadores e polidores de ferramentas de metais-duros e diamantadas (Lahaye *et al.*, 1984; Demedts *et al.*, 1984).

No Brasil, a exposição ocupacional a poeiras de WC-Co é pouco investigada (Bezerra *et al.*, 2009), pois poucas empresas nacionais fabricam esses produtos – a maioria é importada da China. O pó de Co, o componente mais crítico do metal-duro, representa risco à saúde, podendo causar DPMD em trabalhadores expostos durante produção, usinagem ou outras atividades (Cugell, 1992). No manuseio ou uso de retíficas e afiadoras de WC-Co, a exposição a pós é menor que na fabricação, graças aos óleos solúveis em água. Porém, na afiação, liberam-se partículas de WC-Co em concentrações de centenas de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mosconi *et al.*, 1994). O termo 'metal duro' não se relaciona com metais pesados como chumbo, cádmio e mercúrio. Embora todos compartilhem alta densidade ($>8,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), os metais pesados citados fundem-se abaixo de 500°C , enquanto o Co e o W, componentes do metal-duro, apresentam pontos de fusão elevados (acima de 1.450°C e 3.450°C , respectivamente) (Chiaverini, 2001; Nemery; Abraham, 2007). O termo “metal duro” (sem hífen) pode gerar ambiguidade, pois o adjetivo “duro” pode ser interpretado como "metal resistente" — aplicável a diversos materiais, como alumínio ou cobre (em oposição a "metal mole"). No entanto, o termo correto é “metal-duro” (com hífen), classificado como um substantivo composto por justaposição, cujos elementos formam uma unidade semântica específica. Essa grafia diferencia o produto da metalurgia do pó — composto por carbono (C) combinado com o tungstênio (W), formando em WC (carboneto de tungstênio) e misturado com Co (cobalto), ou com outros ligantes alternativos (Fe, Ni). O hífen também reflete a tradução do termo inglês “hard-metal” (comum nas Américas), enquanto na Europa utiliza-se predominantemente “cemented carbide” (Chiaverini, 2001).

O objetivo deste artigo é analisar as questões legais e normativas sobre os produtos cancerígenos ocupacionais, do processo da metalurgia do pó, com foco na fabricação de metais-duros. Além de contribuir para a pesquisa científica, busca fornecer conhecimentos técnicos a profissionais de saúde e segurança do trabalho, facilitando a compreensão donexo causal entre a exposição a aerodispersóides de metais-duros e os riscos à saúde do trabalhador.

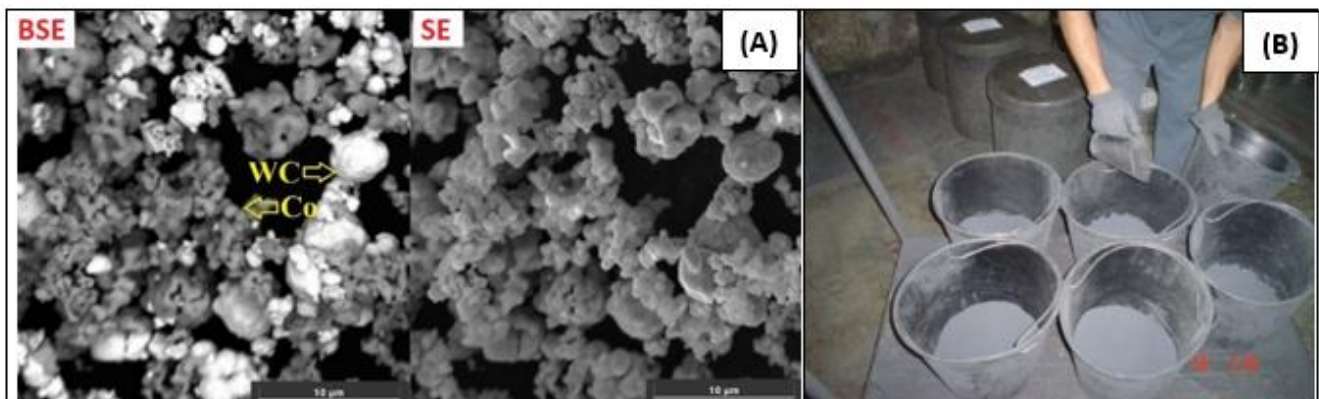
2 DESENVOLVIMENTO

Este relato descreve uma inspeção em uma metalúrgica que produz peças em metais-duros, na qual os trabalhadores ficam expostos a aerodispersóides de WC-Co.

2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PRODUTOS EM METAIS-DUROS

Tradicionalmente, os metais-duros são produzidos por um processo convencional da metalurgia do pó e são classificados como compósitos cerâmicos; sendo desenvolvido primeiramente como insertos de usinagem (Chiaverini, 2001; Moreira *et al.*, 2010). Também é conhecido como um metalocerâmico podendo ser acrescentados outros elementos químicos como o Ni, Fe, Cr, Nb, Ti, Ta, Mo, entre outros, para melhorar as propriedades mecânicas dos produtos em metal-duro, como: a dureza a quente e a resistência ao desgaste (Roulon; Missiaen; Lay, 2019). Na fabricação de produtos em metais-duros, inicia-se primeiramente na preparação da mistura manual dos pós de WC e Co (Chiaverini, 2001), conforme apresentado na Figura 2, que para a maioria dos lotes são preparados por moinho Atritor.

Figura 2. (A) Imagem MEV-BSE-SE da mistura em pó de metal-duro, 70% de WC e 30% de Co, em massa; (B) Manipulação e mistura dos pós de WC e Co.



Fonte: (A) Imagem obtida no MEV, do Instituto Mauá de Tecnologia; e (B) Miranda *et al.*, (2021b)

A Figura 2(A) (imagem BSE) revela a sensibilidade ao número atômico (maior número = maior brilho), enquanto a imagem SE detalha a morfologia dos particulados de WC-Co (<math><10\ \mu\text{m}</math> - tamanho inalável com penetração torácica/alveolar). Os tamanhos dos particulados de WC-Co, são superfinos e podem variar 0,1 a 20 μm . A Figura 2(A), apresenta duas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV por elétrons retroespalhados elétrons (BSE) e por elétrons retroespalhados secundários (SE), da mistura com uma composição química de 70% de WC e 30% de Co, em massa. Na comparação, de BSE-SE, Figura 2(A), fica clara a identificação do Co, partículas mais escuras (densidade 8,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e para o BSE-SE, em destaque para WC, partículas mais claras (densidade 15,6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

O metal-duro WC-Co possui composição variável (3-35% em massa de Co, balanceado com WC) e sua etapa inicial é a mistura manual, Figura 2 (B); e homogeneização e misturados a base de solventes aromáticos (Miranda *et al.*, 2021b). Após a secagem das misturas dos pós de WC-Co, são compactados uniaxialmente, para facilitar a compactação, é adicionado parafina, ou monoetileno glicol, Figura 3 (A), denominadas como “peças à verdes”, para manipulação (Miranda *et al.*, 2021b). Produtos como cilindros, brocas e fresas usam a técnica de extrusão; outras geometrias complexas empregam moldagem por injeção de pó (Yang *et al.*, 2020). As peças à verdes compactadas são pré-sinterizadas para remoção dos aglomerantes parafínicos e, em seguida, usinadas em torno mecânicos, Figuras 3 (B), e em discos de cortes, Figura 3 (C), gerando pó durante no ambiente de trabalho. Após a usinagem, as peças à verde são sinterizadas em fornos a vácuo a 1.350 –1.500°C (Brookes, 1996; Chiaverini, 2001).

Figura 3. (A) Compactação da mistura de WC-Co; (B) Processo de usinagem da peça a verde (compactado); e (C) manipulação do produto a verde, sem uso do EPI.



Fonte: Miranda *et al.*, (2021b)

Após a etapa de sinterização, os produtos em metais-duros densificados, passam para o processo de retificação (Rodrigues *et al.*, 20021), como: máquinas cilíndricas, planas e afiadoras, Figuras 4 (A), 4 (B) e 4 (C) com a utilização óleos lubrificantes solúveis em água. Durante a retificação ocorre a liberação de particulados de WC-Co no ambiente de trabalho, na forma de aerodispersóides, ou melhor, numa

combinação híbrida (líquidos mais sólidos, na forma de névoas), entre o fluido de retificação e os particulados de WC-Co; isto é confirmado pela sujidade dos equipamentos, ventiladores e a presença da poeira no piso fabril (Miranda *et al.*, 2021b).

Figura 4. Processo de retificação com refrigeração: (A) retífica plana; e (B) retífica cilíndrica externa; e (C) retífica cilíndrica interna, com uso de óleo solúvel em água (refrigerante).



Fonte: Miranda *et al.*, (2021b)

As concentrações de pós WC-Co são maiores no meio ambiente de trabalho, durante a retificação, pois estão dissolvidos no meio aquoso; e, portanto, um maior potencial de exposição ao Co iônico (Einarsson *et al.*, 1979). Essas névoas de óleos lubrificantes com particulados de WC-Co no meio ambiente de trabalho; 60% do Co estão na forma dissolvida e o WC em suspensão (Stebbins *et al.*, 1992); essas concentrações de aerodispersóides de Co, são maiores do que processo de afiação à seco (Imbrogno; Alborghetti, 1994). A absorção cutânea de pós de WC-Co pode explicar a maior ocorrência de asma e DPMD em metalúrgicos em áreas úmidas do que em áreas secas (Akira; Suganuma, 2024).

3 DISCUSSÕES

3.1 LIMITES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL PARA METAIS-DUROS

Os limites de tolerância para exposição ocupacional aos pós de metais-duros (WC-Co), começaram a ser estabelecidos no início do século XX, à medida que a industrialização avançava e os efeitos nocivos dessas substâncias à saúde dos trabalhadores se tornavam mais evidentes (Kraus *et al.*, 2001). A ACGIH (2024), *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*, fundada em 1938, foi uma das primeiras organizações a publicar limites de exposição ocupacional (Godinho *et al.*, 2019). Em 1943, a ACGIH, incluiu os limites de tolerâncias para 148 substâncias químicas (Godinho *et al.*, 2019). No entanto, os limites específicos para WC e Co, ainda não estavam definidos. Somente em 1956, que surge TLV's -

Threshold Limit Values, o termo “limite de exposição permissível”; e a primeira documentação dos TLV’s foi publicada em 1962 (Godinho *et al.*, 2019); onde incluiu a exposição para o Co, com $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$; mas o TLV para WC (insolúvel) não estava definido.

Durante muitos anos, estudos epidemiológicos de trabalhadores em fábricas de metais-duros confirmaram a relação entre a exposição ao Co e doenças pulmonares, levando à revisão dos limites de tolerância. Em 1986, a ACGIH revisou o TLV-TWA, que significa Média Ponderada pelo Tempo (*Time-Weighted Average*), para o Co, reduzindo-o para $0,05 \text{ mg.m}^{-3}$ (ACGIH, 2024). O PEL - Limite de Exposição Permissível, da OSHA - *Occupational Safety and Health Administration*, manteve em $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$; ambos os limites são TWA’s com base em uma exposição de 8 horas (Godinho *et al.*, 2019). Anteriormente, o padrão recomendado pela NIOSH - *National Institute for Occupational Safety and Health* (1977) exigia que a exposição ocupacional ao W insolúvel e ao W solúvel seja controlada para que os funcionários não fossem expostos a concentrações maiores que 5 mg.m^{-3} e 1 mg.m^{-3} , respectivamente, como uma concentração de média ponderada no tempo (TWA) para um turno de até 10 horas em uma semana de 40 horas. Para o WC, o TLV-TWA foi estabelecido em 5 mg.m^{-3} para poeiras respiráveis, considerando seus efeitos menos tóxicos em comparação com o Co (NIOSH, 1977).

O REL - Limite de Exposição Recomendado, da NIOSH (1977), apresenta um TWA de 10 horas para WC-Co, contendo $>2\%$ em massa de Co, é de $0,05 \text{ mg.m}^{-3}$; o PEL aplicável da OSHA é de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ (TWA de 8 horas). A NIOSH (1977), considerou em 2018, que o metal-duro a base de WC contendo Ni, na forma de pó, como um potencial carcinógeno ocupacional. Pois há, ligas de metais-duros a base de Ni (WC-Ni), como substituto do Co; e recomenda-se um REL de $0,015 \text{ mg.m}^{-3}$ de Ni (TWA de 10 horas). O PEL da OSHA para Ni insolúvel (ou seja, um TWA de 8 horas de 1 mg.m^{-3} de Ni) se aplica a misturas de WC e Ni (NIOSH, 1977). Muitos profissionais por dúvidas, ou por falta de conhecimento de informações de segurança dos produtos de metais-duros, classificavam a exposição como PNOS (Particulados Não-Ocupacionais Significativos), definição dada pela ACGIH (2024); que estabeleceu que quando não há limites de tolerância específicos estabelecidos para exposição de aerodispersóides, determinava os limites PNOS (como uma referência adicional) para partículas respiráveis de 3 mg.m^{-3} e para partículas inaláveis de 10 mg.m^{-3} , desde que sejam insolúveis ou fracamente solúvel em água (ACGIH, 2024); no entanto, o WC não é solúvel em água e nem dissolvido facilmente em ácidos.

Os níveis recomendados para exposição ocupacional à poeira de WC contendo mais de 2% em massa de Co ou mais de 0,3% em massa de Ni, são estabelecidos, respectivamente, em $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ e 15 mg.m^{-3} de ar contaminado, determinado como uma concentração de TWA para um turno de até 10 horas em uma semana de 40 horas. Recomendações também são feitas para amostragem e análise, vigilância

médica e aconselhamento, controles de engenharia, práticas de trabalho e roupas e equipamentos de proteção individual (NIOSH, 1977).

Em 1977, o artigo 190 da CLT atribuiu ao MTE a regulamentação das atividades insalubres (Brasil, 1977), resultando na NR 15 – Operações e atividades insalubres (Brasil, 1978). Essa norma estabelece critérios de insalubridade, limites de tolerância (LT-NR 15), ou limites de exposição ocupacional (incluindo metais como o cobalto) e medidas de proteção, baseando-se nos valores de TLV-TWA da ACGIH da década de 1970. Os limites LT-NR 15 foram ajustados matematicamente para a jornada de 48 horas semanais vigente à época, tais parâmetros permanecem desatualizados (Godinho *et al.*, 2019). No entanto, a NR 09 (Brasil, 1978), antes intitulada com “Programa de Prevenção de Riscos Ambientais” (PPRA), descrevia que na ausência de LT-NR 15, deveriam ser utilizados como referência para a adoção de medidas de prevenção aqueles previstos normas internacionais (Brasil, 1978). Com a nova alteração da NR 09, em 2020, agora intitulada como “Avaliação e Controle das Exposições Ocupacionais a Agentes Físicos, Químicos e Biológicos (Brasil, 2020), foi inserida nesta NR 09 uma disposição provisória, similar à que fora prevista na versão anterior (2019), estabelecendo a definição de nível de ação (50% do LT) e de aplicação subsidiária dos critérios e limites de tolerância constantes na NR 15 e seus anexos e, na sua ausência dos LT’s, daqueles previstos pela ACGIH (ACGIH, 2024; Brasil, 2020).

Dos elementos químicos das ligas de metais-duros descritos na NR 15 do Ministério do Trabalho e Emprego, em específico no anexo 11 da NR 15, tem-se somente a informação do Ni carbonila, ou Ni tetracarbonila, com limite de tolerância igual a $0,28 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,04 ppm) para uma jornada de 48 horas por semana, caracterizado com insalubridade de grau máximo (Brasil, 1978). O TLV para partículas respiráveis de W ($19,20 \text{ g.cm}^{-3}$), que é diferente do WC ($15,6 \text{ g.cm}^{-3}$), apresentava antes de 2016, o valor igual a 5 mg.m^{-3} para uma jornada de 8 horas por dia (40 horas semanais); e para 2024, o TLV-TWA reduziu para 3 mg.m^{-3} . No caso do Co permanece em $0,02 \text{ mg.m}^{-3}$, revisado em 2016; e para o metal-duro (combinação de WC-Co), o TLV-TWA igual a $0,005 \text{ mg.m}^{-3}$, incluso a partir de 2016 (ACGIH, 2024).

Os TLV’s para Co, Ni e W são periodicamente revisados pela ACGIH com base em novas evidências (ACGIH, 2024). No entanto, sua adequação na prevenção da DPMD permanece questionável, pois onexo causal em doenças por hipersensibilidade ainda não é plenamente compreendido (Chiappino, 2004). Trabalhadores da indústria de metais-duros, que manipulam ligas a base de WC e Co apresentam maior risco de desenvolver câncer de pulmão (Moulin *et al.*, 1998). A substituição do Co por metais como Ni, Fe, Al; e entre outros, para produtos de metais-duros (Rodrigues *et al.*, 2022), tem sido investigada como alternativa menos nociva à saúde humana e ao meio ambiente (Miranda *et al.*, 2021b). Pesquisas indicam que o uso desses metais reduz o risco ocupacional em comparação ao Co, diminuindo a exposição a agentes agressivos e o potencial de doenças relacionadas à fabricação desses materiais (Miranda *et al.*,

2021). A Tabela 1 apresenta os limites de tolerâncias (TWA e STEL) da ACGIH (2024), recomendados para análise dos componentes principais (WC, Co e Ni), com suas respectivas notações de TLV Base.

Tabela 1. Valores de Limites de Tolerância (TLV-TWA) para composição dos metais-duros.

Substância	TWA (mg.m ⁻³)	STEL (ppm)	Notação	MW	TLV Base
Cobalto [7440-48-4] e compostos inorgânicos, como Co (2019)	0,02 ^(I)	-	DSEN; RSEN; A3; BEI	58,93 variável	Disfunções pulmonar
Carbonila de cobalto [10210-68-1], como Co (1983)	0,1	-	-	341,94	Edema Pulmonar; Alterações do Baço.
Hidrocarbonil de cobalto [16842-03-8], como Co (1983)	0,1	-	-	171,98	Edema Pulmonar; Insuficiência Respiratória
Metal-duro contendo Co e WC, com Co (2016)	0,005 ^(T)	-	RSEN; A2	-	Pneumoconiose
Níquel [7440-02-0] e compostos inorgânicos, incluindo subsulfeto de níquel, como Ni (1998)					
- Elementar [7440-02-0]	1,5 ^(I)	-	A5; BEI	58,71	Dermatites; pneumoconiose
- Compostos inorgânicos solúveis (NOS)	0,1 ^(I)	-	A4; BEI	variável	Insuficiência Respiratória; Câncer nasal.
- Compostos inorgânicos insolúveis (NOS)	0,2 ^(I)	-	A1; BEI	variável	Câncer pulmonar
- Subsulfeto de níquel [12035-72-2], como Ni	0,1 ^(I)	-	A1; BEI	240,19	Câncer pulmonar
Níquel Carbonila [13463-39-3], como Ni (2014)	-	C 0,05	A3	170,73	Irritação pulmonar
Tungstênio [7440-33-7] e compostos na ausência de cobalto, como W (2017)	3 ^(R)	-	-	183,84 variável	Insuficiência Respiratória

Fonte: adaptado de ACGIH (2024). Na Tabela 1, onde se lê: TLV-TWA (*Time-Weighted Average*), para efeitos crônicos, e TLV-STEL (*Short-Term Exposure Limit*) e TLV-C (*Ceiling*), para efeitos agudos. MV: peso molecular; (T): Torácica; (I): Inalável; (R): Respirável; DSEN: Sensibilizante dérmico; RSEN: Sensibilizante respiratório; BEI: substância para a qual existe Índice Biológico de Exposição; A1: carcinogênico humano confirmado; A2: carcinogênico humano suspeito; A3: carcinogênico animal confirmado com relevância desconhecida em seres humanos; A4: não classificável como carcinogênico humano; A5: não suspeito como carcinogênico humano.

Percebe-se que na Tabela 1, requer maior atenção com a interpretação dos dados sobre manipulação de pós metálicos. O Co e o Ni, por exemplo, podem ser obtidos por diferentes processos - atomização, decomposição de carbonila ou deposição eletrolítica - o que reforça a necessidade de consultar a Ficha de Dados de Segurança (FDS) para classificação correta dos TLV's. Outro ponto crítico diz respeito à classificação de metais-duros; antes de 2016, quando a ACGIH, estabeleceu um TLV específico, era comum classificar a liga a base de W (Imbrogno; Alborghetti, 1994), o que tecnicamente não está incorreto, já que contém mais de 90% em massa desse elemento. No entanto, é essencial considerar que o W está combinado com carbono (via processo carbotérmico), formando carboneto de tungstênio (WC) com 6,14% em massa de carbono - resultando em densidades distintas (WC = 15,6 g.cm⁻³ versus W = 19,2 g.cm⁻³).

3.2 RISCOS À SAÚDE ASSOCIADOS AOS PÓS DE METAIS-DUROS

Os riscos à saúde após a exposição ocupacional aos metais-duros estão ligados principalmente ao sistema respiratório e à pele. O contato com as partículas ricas em Co é feito pelo trato respiratório, digestório (Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016) e pela pele (Akira; Suganuma, 2024). Estudos têm demonstrado que da liga de metais duros, composta por WC (90%) e Co (10%) (Mizutani *et al.*, 2016), o principal responsável pelos efeitos patológicos é o Co (Davis, 2006) e estudos mostraram que o W tem efeito sinérgico quando combinado com o Co (Mizutani *et al.*, 2016). Nas ligas, outros metais também foram encontrados em pouca quantidade, como o TaC, TiC, NbC e Cr₂C₃ e Ni (Moreira *et al.*, 2010; Mizutani *et al.*, 2016).

No sistema respiratório, pode causar rinites alérgicas, rinites crônicas e faringites crônicas (Brasil, 2006) e nos pulmões pode desencadear um processo inflamatório intersticial levando à DPMD - Doença Pulmonar do Metal-duro. A DPMD é uma pneumoconiose rara que ocorre quase que exclusivamente por exposição ao WC e ao Co no ambiente de trabalho, não se constituindo em patologia que ocorra na população geral (Davis, 2006). No Brasil, a Portaria N° 1.999 de 27 de novembro de 2023 classifica esta pneumoconiose como doença relacionada ao trabalho (Brasil, 2023). A DPMD acomete pequeno número de trabalhadores e o mecanismo de lesão associado à resposta inflamatória individual parece ser a causa, mais do que a lesão provocada diretamente pelo Co (Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016).

A fisiopatologia da DPMD permanece desconhecida, mas acredita-se no desenvolvimento de uma reação de hipersensibilidade ao Co na qual a susceptibilidade genética tem um papel importante (Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016), pois a resposta inflamatória varia entre os indivíduos no contato com o Co (Davis, 2006). A variante supratípica do HLA-DP que codifica o glutamato na posição 69 no complexo principal de histocompatibilidade de classe II responsável pela apresentação do antígeno identifica pacientes com a DPMD; enquanto, que em trabalhadores não responsivos esta variante é pouco comum (Akira; Suganuma, 2024; Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016). A reação inflamatória é associada a anticorpos do tipo IgE contra o Co e pode envolver uma resposta mediada por linfócitos “T” (Davis, 2006).

O quadro patológico pode variar dependendo da fase de evolução da doença. Nas fases agudas pode se observar pneumonite por hipersensibilidade ou alveolite do tipo alérgica (Moreira *et al.*, 2010; Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016). Nesta fase a lesão é reversível (Moreira *et al.*, 2010). A lesão pulmonar também poderá se manifestar como doença pulmonar intersticial não específica ou pneumonite interalveolar de células gigantes que poderá se manifestar na fase aguda ou subaguda. A pneumonite interalveolar de células gigantes é o quadro patológico mais característico desta pneumoconiose (Nemery; Abraham, 2007; Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016), e seu quadro histopatológico se caracteriza por infil-

trado de células mononucleares, predominantemente em região peribronquiolar e acúmulo de macrófagos e células gigantes multinucleadas no interior dos alvéolos (Moreira *et al.*, 2010; Mizutani *et al.*, 2016), com espessamento das paredes alveolares. Se houver exposição prolongada, o quadro inflamatório evoluirá com fibrose e desarquitectura do tecido pulmonar, levando a lesão pulmonar irreversível (Moreira *et al.*, 2010; Akira; Suganuma, 2024; Mizutani *et al.*, 2016). Em estudo realizado, observou-se presença de W nas lesões fibróticas centrolobulares, circundadas por linfócitos CD 8 e monócitos-macrófagos CD 163, mostrando que o W pode estar envolvido nas lesões fibróticas desta pneumoconiose (Moriyama *et al.*, 2007).

Em fases avançadas pode ocorrer o faveolamento (Moreira *et al.*, 2010), mas não é o aspecto mais comum (Akira; Suganuma, 2024). Os sintomas, frequentemente, aparecem semanas ou meses após a exposição (Davis, 2006). O indivíduo desenvolve um quadro de asma brônquica com falta de ar aos esforços, hipoxemia, tosse, perda de peso, fadiga, sibilos e estertores (Moreira *et al.*, 2010; Davis, 2006). Em fases mais avançadas, a fibrose pulmonar leva à dispneia severa e acometimento cardíaco (Moreira *et al.*, 2010). Faz parte do tratamento o afastamento do trabalhador da exposição, podendo haver cessação do quadro com ou sem uso de corticoides (Mizutani *et al.*, 2016; Chiba *et al.*, 2019).

O diagnóstico é feito com base na história clínica e ocupacional, na tomografia computadorizada de tórax e com o encontro das células gigantes multinucleadas, presença de linfócitos e macrófagos no lavado brônquico ou na biópsia pulmonar (Davis, 2006; Mizutani *et al.*, 2016). Os exames subsidiários podem ou não detectar presença de partículas de Co (Davis, 2006), pois o Co é relativamente solúvel e é excretado pela urina (Mizutani *et al.*, 2016). O tratamento é medicamentoso e o prognóstico, em casos avançados, é reservado e o transplante pulmonar poderá ser indicado (Mizutani *et al.*, 2016).

O contato com o Co também poderá aumentar a probabilidade de desenvolver câncer pulmonar. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer concluiu que a associação entre câncer e exposição ao Co apresenta evidência suficiente em animais e que o Co com W é provavelmente carcinogênico em humanos. O Co metálico sozinho apresentou evidência insuficiente. O WC-Co é considerado provavelmente cancerígeno em humanos, Grupo 2A, enquanto o Co metálico e os sais de Co são considerados provavelmente cancerígenos em humanos, Grupo 2B (Davis, 2006; Sauni *et al.*, 2017). Em 2020 a Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA) reclassificou o Co metálico como cancerígeno de classe 1B (presume-se que tenha potencial cancerígeno). Os estudos epidemiológicos apresentaram resultados contraditórios e esparsos sobre a associação entre câncer e exposição ocupacional ao Co (Sauni *et al.*, 2017). Estudo de Cohort, ou Coorte, com trabalhadores de uma empresa na França acompanhados de 1956 a 1989 mostrou aumento da razão de mortalidade padronizada para câncer de pulmão com 10 casos (Las-fargues *et al.*, 1994).

Outro estudo de Coorte de trabalhadores franceses acompanhada no período de 1968 a 1991 mostrou aumento das razões de mortalidade padronizadas para câncer de pulmão com adição do tabagismo, relacionado à duração e intensidade da exposição (Moulin *et al.*, 1998; Davis, 2006; Sauni *et al.*, 2017).

Um estudo caso controle sobre câncer de pulmão entre 874 mulheres dinamarquesas com exposição ocupacional ao Co e 520 não expostas, mostrou taxas semelhantes entre os grupos (Davis, 2006). Um estudo de Coorte com 995 homens com exposição ocupacional ao Co, no período de 1968 a 2003, na Finlândia não mostrou associação entre exposição ao Co e incidência de câncer de pulmão, mas havia poucos casos. Porém, houve aumento na incidência de câncer de língua com 3 casos em trabalhadores fumantes (Sauni *et al.*, 2017).

No Reino Unido, a coorte de 1.538 trabalhadores não mostrou associação entre mortalidade por todas as neoplasias malignas e por câncer de pulmão com exposição ao metal duro, mas entre os trabalhadores da manutenção houve associação estatisticamente significativa (McElvenny *et al.*, 2017).

Em um estudo de coorte de 3.000 trabalhadores suecos expostos ao Co não houve aumento estatisticamente significativa de mortalidade por câncer de pulmão em toda a coorte, mas houve aumento da mortalidade por câncer de pulmão em trabalhadores com 10 anos de emprego e que faleceram após 10 anos ou mais do término da exposição (Sauni *et al.*, 2017).

A coorte sueca que acompanhou 16.999 trabalhadores de indústria com trabalho com metal duro de 1952 a 2012 mostrou que não houve associação entre mortalidade por câncer de pulmão e exposição ao Co, Ni e W (Westberg *et al.*, 2017), bem como a coorte norte-americana (Marsh *et al.*, 2017). A incidência de câncer de pulmão entre 3.713 trabalhadores suecos acompanhados entre 1958 e 2011 mostrou associação com exposição ao metal-duro, WC-Co, mas a comparação interna não mostrou associação (Svartengren *et al.*, 2017), mostrando que outros fatores podem ter sido responsáveis por aquele aumento.

O quadro dermatológico se caracteriza por uma dermatite alérgica de contato provocada pelo Co. A prevalência varia entre os países. Na Finlândia, foram registrados 41 (1,6%) casos entre 1991 e 1997. Na Polônia foram registrados 332 (39%) casos entre 1990 e 1994; na Arábia Saudita 31% dos casos de dermatite de contato foram associados à exposição por Co e na Suíça, esta associação foi comum em 5.565 pacientes (Davis, 2006). O diagnóstico pode ser feito por teste cutâneo de hipersensibilidade (Akira; Sukanuma, 2024). Este teste também pode ser útil no diagnóstico etiológico da asma brônquica, mas não para a DPMD (Akira; Sukanuma, 2024).

3.3 DOENÇAS CATALOGADAS EM ATIVIDADES DE TRABALHO COM METAIS-DUROS

Em 2006, o Ministério da Saúde (Brasil, 2006), disponibilizou um manual técnico para os profissionais da área da saúde e classificou os efeitos da exposição aos pós de WC-Co como “pneumoconiose por metal-duro”, considerando: “um mecanismo da doença envolve reação inflamatória desencadeada pela liga metálica, que se manifesta por meio de mecanismos imunológicos celular e humoral, apresentando quadros subagudos de alveolite ou evoluindo insidiosamente para fibrose intersticial, com presença de células gigantes bizarras que ocupam os espaços alveolares e o interstício, convivendo as fases de pneumonia intersticial descamativa e de fibrose crônica” (Brasil, 2006), grifo do(s) autor(es).

O Ministério da Saúde atualizou a Lista de Doenças Relacionadas ao Trabalho (LDRT), atualizada em 2023, para orientar o uso clínico-epidemiológico sobre os agentes e/ou fatores de risco com respectivas doenças relacionadas ao trabalho e facilitar o estudo da relação entre o adoecimento e o trabalho, nexos causal (Brasil, 2023). Para a exposição de aerodispersóides de metais-duros, tem-se os agentes no-civis, Na Tabela 2, a descrição do código CID10 e as doenças relacionadas ao trabalho (Brasil, 2023).

Antes da atualização da lista LDRT, pela Portaria GM/MS Nº 1.999, de 27 de novembro de 2023 (Brasil, 2023); os fatores de risco de natureza ocupacional eram designados somente como: bronquiolite obliterante crônica, enfisema crônico difuso, fibrose pulmonar crônica (J68.4), pneumoconiose devida a outras poeiras inorgânicas especificadas (J68.3) e outras rinites alérgicas (J30.3) (Brasil, 2023).

Tabela 2. Agentes e/ou Fatores de Risco Físicos versus Doença Relacionada ao Trabalho.

Agentes e/ou Fatores de Risco Físicos	CID10	Doença Relacionada ao Trabalho
Carbonetos metálicos de tungstênio sintetizados em atividades de trabalho	J30.3	Rinites Alérgicas, outras
	J31.0	Rinite Crônica
	J31.2	Faringite Crônica
	J45	Asma
	J63.8	Pneumoconiose devida a outras poeiras inorgânicas especificadas
Carbonetos de metais duros em atividades de trabalho	C34	Neoplasia maligna dos brônquios e dos pulmões
	J30.3	Rinites Alérgicas, outras
	J31.0	Rinite Crônica
	J31.2	Faringite Crônica
	J45	Asma
	J68.4	Afecções respiratórias crônicas devidas a produtos químicos, gases, fumaças e vapores
Poeiras de metais duros em atividades de trabalho	J63	Pneumoconiose devida a outras poeiras inorgânicas
Cobalto em atividades de trabalho	I49	Arritmias cardíacas, outras
	J84	Doenças pulmonares intersticiais, outras

Fonte: adaptado de Portaria GM/MS 1.999/2023 (Brasil, 2023).

3.4 MEDIDAS DE PREVENÇÃO E CONTROLE DE EXPOSIÇÃO AOS PÓS DE WC-Co

O artigo 190 da CLT (Brasil, 1977), estabelece normas para proteção contra aerodispersóides tóxicos. Para reduzir os riscos da exposição ao WC-Co, são necessárias medidas preventivas coletivas e individuais (Chiappino, 2004). A instalação de sistemas de ventilação local exaustora (VLE) em áreas onde os pós são gerados é uma das medidas mais eficazes para reduzir a concentração de partículas de WC-Co no ar, proteção coletiva (Torloni *et al.*, 2016). Além disso, o uso de enclausuramentos e processos úmidos pode minimizar a liberação de poeiras de WC-Co (Miranda *et al.*, 2021b). O uso de equipamento de proteção respiratória (EPR), conforme Programa de Proteção Respiratória (PPR) (Torloni *et al.*, 2016), como respiradores PFF2/PFF3, ou com filtros adequados P2/P3, luvas resistentes a produtos químicos e roupas de proteção, é fundamental para evitar a inalação e o contato cutâneo com os pós de WC-Co (Miranda *et al.*, 2021b).

No PPR não específica qual é a melhor opção para respiradores purificadores de ar com filtro químico com relação aos aerodispersóides de WC, Co e Ni; estes últimos como pós eletrolíticos, se faz necessário o cálculo do Fator de Proteção Mínima Requerida ideal (Torloni *et al.*, 2016), ou seja, a escolha do EPR está em função da concentração do ar contaminado por poeiras de metais-duros (Miranda *et al.*, 2021). O que o PPR, recomenda são os respiradores de adução de ar em vez de respiradores com filtro químico (Miranda *et al.*, 2021b); para os pós metálicos de Co e Ni carbonila, substâncias com fracas propriedades de alerta (Torloni *et al.*, 2016). Antes da adoção do TLV-TWA da ACGIH (2024) para metais-duros, a exposição era classificada como PNOS (Godinho *et al.*, 2019). Caso excedesse os limites de PNOS (3 mg.m^{-3} para partículas respiráveis e 10 mg.m^{-3} para inaláveis), medidas de controle como EPR ou ajustes no processo de fabricação, são necessárias (Miranda *et al.*, 2021b). Atualmente, o TLV-TWA para pós de metais-duros é de $0,005 \text{ mg.m}^{-3}$, representando um limite 2.000 vezes mais rigoroso que o anterior (ACGIH, 2024).

A Norma Regulamentadora N. 7 – Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional (PCM-SO) complementa a NR 15 (Brasil, 1978), ao estabelecer exames médicos periódicos para trabalhadores expostos a riscos ocupacionais. Entretanto, apresenta limitações significativas: seu Anexo I, sobre agentes químicos, considera apenas o "Co na urina" como indicador biológico de exposição excessiva (IBE/EE) para cobalto e compostos inorgânicos, e não leva em consideração as combinações com carbonetos, em específico o WC (Brasil, 1978). O Anexo III da NR 7 – PCMSO (Brasil, 1978), que trata do controle radiológico e espirométrico, restringe-se às poeiras minerais (sílica e asbesto) para avaliação respiratória e indicação de EPI's, sem contemplar outros agentes químicos. Quanto aos exames radiológicos, a norma estabelece periodicidades distintas conforme o tempo de exposição: a cada 3 anos para até 12 anos de

exposição, bienal para 12 a 20 anos, e anual para mais de 20 anos de exposição (Brasil, 1978). As radiografias de tórax podem ser completamente normais ou mostrar um padrão nodular, reticular ou reticulonodular, relatados entre pacientes com DPMD (Adams *et al.*, 2017). A duração média da exposição antes do desenvolvimento dos sintomas da DPMD é acima de 12 anos, com variação de 1 mês a 28 anos para os trabalhadores expostos aos aerodispersóides de WC-Co (Coates; Watson, 1971). O monitoramento rotineiro deve ser preciso para detectar precocemente distúrbios de DPMD, incluindo testes de função pulmonar e análise de Co na urina. A DPMD pode ser reversível, desde que a doença seja identificada precocemente e remover o trabalhador afetado da exposição para limitar a exposição, a fim de evitar progressão da doença (Adams *et al.*, 2017). Recomenda-se um questionário anual sobre sintomas temporários, além de exame médico com testes adequados. Padronizar métodos internacionais de monitoramento ambiental e médico para trabalhadores expostos a poeiras de metais-duros, é essencial (Chiappino, 2004).

4 CONCLUSÕES

A exposição ocupacional a aerodispersóides de WC-Co, classificada como potencialmente cancerígena, pela ACGIH, representa risco significativo sem controles adequados. Medidas essenciais incluem ventilação apropriada, EPI's corretos e monitoramento ambiental. Programas de saúde ocupacional devem incluir exames médicos periódicos e avaliação detalhada do histórico profissional dos trabalhadores. O diagnóstico precoce de complicações pulmonares e a imediata remoção do trabalhador da área de risco são medidas críticas para prevenção. Entretanto, a patogênese completa das doenças relacionadas a essa exposição ainda não está totalmente elucidada, necessitando de mais estudos científicos para melhor compreensão dos efeitos a longo prazo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Mauá de Tecnologia pelo apoio na realização do ensaio no Microscópio eletrônico de varredura - MEV - modelo Vega LMU - Tescan, plano para gestão e compartilhamento de uso de equipamento multiusuário (Processo FAPESP EMU 20/09163-3, vinculado à RTI 2019/25707-6). Os autores também agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de desenvolvimento tecnológico e extensão inovadora, sob o processo n.º 350485/2025-9, vinculada à instituição executora sob o processo n.º 441780/2024-5.

REFERÊNCIAS

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists. **Threshold Limit Values (TLVs) and Biological Exposure Indices (BEIs)**, 2024.

ADAMS, T.N.; BUTT, Y.M.; BATRA, K.; GLAZER, C.S. Cobalt related interstitial lung disease. **Respiratory Medicine**. 2017; 129:91–97. PMID: 28732841. doi: 10.1016/j.rmed.2017.06.008

AKIRA, M.; SUGANUMA, N. Hard metal lung disease, **Health Sciences Review**, 2024, 11: p. 100167. doi.org/10.1016/j.hsr.2024.100167

BEZERRA, P.N.; VASCONCELOS, A.G.A.; CAVALCANTE, L.L.A.; MARQUES, V.B.V.; NOGUEIRA, T.N.A.G.; HOLANDA, M.A. Hard metal lung disease in an oil industry worker. **Jornal brasileiro de pneumologia: publicação oficial da Sociedade Brasileira de Pneumologia e Tisiologia**. 2009; 35:1254-1258. doi: 10.1590/S1806-37132009001200015

BRASIL. Lei Nº 6.514, de 22 de dezembro de 1977. **Altera o Capítulo V do Título II da Consolidação das Leis do Trabalho, relativo à segurança e medicina do trabalho e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 dez. 1977. p. 17777, col. 1.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Portaria N.º 3.214, 08 de junho de 1978. **Aprova as Normas Regulamentadoras - NR - do Capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas à Segurança e Medicina do Trabalho**. Diário Oficial da União: parte 1: seção 1, Brasília, DF, n. 127, p. 1, 6 jul. 1978. Suplemento.

BRASIL. Ministério da Saúde. Série A. Normas e Manuais Técnicos. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. **Pneumoconiose: Saúde do Trabalhador Protocolos de Complexidade Diferenciada**. 2006; 6: 20. Disponível em: <https://www.vs.saude.ms.gov.br/wp-content/uploads/2017/03/Pneumoconioses.pdf>. Acesso 08/03/2025.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Portaria Nº 6.735, DE 10 de março de 2020. **Aprova a nova redação da Norma Regulamentadora nº 09 - Avaliação e Controle das Exposições Ocupacionais a Agentes Físicos, Químicos e Biológicos**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 12 mar. 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS Nº 1.999, de 27 de novembro de 2023. **Altera a Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017 para atualizar a Lista de Doenças Relacionadas ao Trabalho (LDRT)**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-1.999-de-27-de-novembro-de-2023-526629116>. Acessado: 28/02/2025.

BROOKES, K.J.A. World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials. **International Carbide Data**. 6th ed; 1996. p. 662.

CHIAPPINO, G.W. Enfermedades por metales pesados. **Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, OIT, 2004**, p. 10.71. Disponível em: <https://www.insst.es/documents/94886/161958/Cap%C3%ADtulo+10.+Aparato+respiratorio.pdf/c051ae3e-8857-45d3-a767-6a989669acdb?version=1.0&t=1526457345528&download=true>. Acesso; 25/03/2025.

CHIAVERINI, V. Metalurgia do pó: técnicas e produtos. 4ª ed. São Paulo: **Associação Brasileira de Metalurgia, ABM**; 2001. p. 183-215.

CHIBA, Y.; KIDO, T.; TAHARA, M.; ODA, K.; NOGUCHI, S.; KAWANAMI, T.; YOKOYAMA, M.; YATERA, K. Hard Metal Lung Disease with Favorable Response to Corticosteroid Treatment: A Case Report and Literature Review. **The Tohoku Journal of Experimental Medicine**. 247(1):51-58. 2019;

doi: 10.1620/tjem.247.51

COATES, E.O.; WATSON, J.H.L. Diffuse interstitial lung disease in tungsten carbide workers. **Annals of Internal Medicine**. 1971 Nov;75(5):709-16. doi: 10.7326/0003-4819-75-5-709.

CUGELL, D. W. The hard metal diseases. **Clinical Chest Medicine**, 1992 Jun;13(2):269-79. PMID: 1511554.

DAVIS, G.S. Mineral-induced lung disease in modern industry. **Clinical Pulmonary Medicine**. 2006;13: 103-110. doi: 10.1097/01.cpm.0000203740.29258.29.

DEMEDTS, M.; GHEYSENS, B.; NAGELS, J.; VERBEKEN, E; LAUWERYNS, J.; EECKHOUT, A VAN DEN; LAHAYE, D.; GYSELEN, A. Cobalt lung in diamond polishers. **American Review of Respiratory Disease**. 1984;130(1):130–35. doi: 10.1164/arrd.1984.130.1.130

EINARSSON Ö, ERIKSSON E, LINDSTEDT G, WAHLBERG JE. Dissolution of cobalt from hard metal alloys by cutting fluids. **Contact Dermatitis**. 1979; 5:129-132. doi: 10.1111/j.1600-0536.1979.tb04822.x

GODINHO J, PIFFER V, OLIVEIRA V, OLIVEIRA R, BATISTA R. Análise crítica sobre os limites de tolerância de agentes químicos do anexo 11 da NR-15 - atividades e operações insalubres. **Brazilian Applied Science Review**. 2019; 3:2085-2103, doi: 10.34115/basrv3n5-013

IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. Lyon (FR): **International Agency for Research on Cancer**; 2006. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, N°. 86. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK321688/>. Acesso: 15/02/2025.

IMBROGNO P, ALBORGHETTI F. Evaluation and comparison of the levels of occupational exposure to cobalt during dry and/or wet hard metal sharpening. **Environmental and biological monitoring, Science of The Total Environment**. 1994; 150(1-3):259-262. doi: 10.1016/0048-9697(94)90163-5.

KRAUS, T.; SCHRAMEL, P.; SCHALLER, K.H.; ZÖBELEIN, P. WEBER, A.; ANGERER, J. Exposure assessment in the hard metal manufacturing industry with special regard to tungsten and its compounds. **Occupational and Environmental Medicine**. 2001 Oct;58(10):631-4. doi: 10.1136/oem.58.10.631.

LAHAYE, D.; DEMEDTS, M.; VAN DEN OEVER, R.; ROOSELS, D. Lung diseases among diamond polishers due to cobalt? **The Lancet**. 1984;1(8369):156–57. doi: 10.1016/s0140-6736(84)90079-5

LASFARGUES, G.; WILD, P.; MOULIN, J.J.; HAMMON, B.; ROSMORDUC, B.; DU NOYER, C.R.; LAVANDIER, M.; MOLINE, J. Lung cancer mortality in a French cohort of Hard-Metal. **American Journal of Industrial Medicine**, 1994; 26:585-595. doi: 10.1002/ajim4700260502.

MARSH, G.M.; BUCHANICH, J.M.; ZIMMERMAN, S.; LIU, Y.; BALMERT, L.C.; ESMEN, N.A.; KENNEDY, K.J. Mortality among hardmetal production workers – US cohort and nested case-control studies. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**. 2017 Dec;59(12):e306-e326. doi: 10.1097/JOM.0000000000001075. PMID: 29215485.

MCELVENNY, D.; MACCALMAN, L.A.; SLEEUWENHOEK, A.; DAVIS, A.; MILLER, B.G.; ALEXANDER, C.; COWIE, HILARY; CHERRIE, JOHN W.; KENNEDY, KATHLEEN J.; ESMEN, NURTAN A.; ZIMMERMAN, S.; BUCHANICH, J.M.; MARSH, G.M. Mortality among hardmetal production workers – UK cohort and nested case-control studies. **Journal of Occupational and**

Environmental Medicine. 2017 Dec;59(12): e275-e281. doi: 10.1097/JOM.0000000000001036.

MIRANDA, F.; FERNANDES, L. J.; BATALHA, M. H. F.; RODRIGUES, D.; STOETERAU, R. L.; BATALHA, G. F. As matérias-primas críticas em ferramentas de corte para aplicações de usinagem - uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, (2021). 7(5), 49513–49537. doi: 10.34117/bjdv.v7i5.29932

MIRANDA, F.; STOETERAU, R.; BATALHA, G. F. Occupational Risks in the Manufacture of Products Heavy Alloy and in Hardmetals Cutting Tools in the Mechanical Industry. **Global Journal of Medical Research**. 2021, GJMR K Volume 21. 19-40. Disponível em: https://globaljournals.org/GJMR_Volume21/3-Occupational-Risks-in-the-Manufacture-of-Products-Heavy-Alloy.pdf

MIZUTANI, R.F.; TERRA-FILHO, M.; LIMA, E.; FREITAS, C.S.G.; CHATE, R.C.; KAIRALLA, R.A.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; SANTOS, U.P. Doença pulmonar por metal duro: uma série de casos. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. 2016;42(6):447-452. doi: 10.1590/S1806-37562016000000260

MOREIRA, M.A.C; CARDOSO, A.R.O; TANNUS-SILVA, D.G.S; CASTRO, M.C.; QUEIROZ, A.M.; OLIVEIRA, A.A.; NOLETO, T.M.A. Pneumoconiose por exposição a metal duro com pneumotórax bilateral espontâneo. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. 2010, 36(1). doi: 10.1590/S1806-37132010000100020.

MORIYAMA, H.; KOBAYASHI, M.; TAKADA, T.; SHIMIZU, T.; TERADA, M.; NARITA, J-I.; MARUYAMA, M.; WATANABE, K.; SUZUKI, E.; GEJYO, F. Two-dimensional analysis of elements and mononuclear cells in hard metal lung disease. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, 2007 176:70-77. doi:10.1164/rccm.200601-134OC.

MOSCONI, G.; BACIS, M.; LEGHISSA, P.; MACCARANA, G.; ARSUFFI, E.; IMBROGNO, P.; AIROLDI, L.; CAIRONI, M.; RAVASIO, G.; PARIGI, P.C.; POLINI, S.; LUZZANA, G. Occupational exposure to metallic cobalt in the province of Beragmo. Results of a 1991 survey. **Science of the Total Environment**. 1994 Jun 30;150(1-3):121-8. doi: 10.1016/0048-9697(94)90138-4. PMID: 7939584.

MOULIN, J.J.; WILD, P.; ROMAZINI, S.; LASFARGUES, G.; PELTIER, A.; BOZEC, C.; DEGUERR, P.; PELLET, F.; PERDRIX, A. Lung cancer risk in hard-metal workers. **American Journal of Epidemiology**, v. 14, p. 241-8, 1998. doi: 10.1093/oxfordjournals.aje.a009631.

NEMERY, B. Metal toxicity and the respiratory tract. **European Respiratory Journal**. 1990 3(2): 202-219; doi: <https://doi.org/10.1183/09031936.93.03020202> PMID: 2178966.

NEMERY, B.; ABRAHAM, J.L. Hard metal lung disease: still hard to understand. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, 2007; 176: doi: 10.1164/rccm.200704-527ED

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health. **Occupational exposure to tungsten and cemented tungsten carbide**, 1977. doi:10.26616/NIOSH PUB77227

RODRIGUES, D.; NAKAMOTO, F.Y.; SANTOS, G.; MIRANDA, F. BATALHA, G.F.; FERNANDES, L. Carbonetos de WC com fase ligante Co-Ni, comportamento da dureza e resistência à ruptura transversal em função da adição de SiC- α e seus efeitos na temperatura de sinterização. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. 2022; 19;2423. doi:10.4322/2176-1523.20222423

ROULON, Z.; MISSIAEN, J-M.; LAY, S. Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 2019;

86:105088. doi: 10.1016/j.ijrmhm, 2019.105088

SAUNI, R.; OKSA, P.; UITTI, J.; LINNA, A.; KERTTULA, R.; PUKKALA, E. Cancer incidence among Finnish male cobalt production workers in 1969-2013: a cohort study. **BMC Cancer**. 2017;17(340):1-8. doi: 10.1186/s12885-017-3333-2

SCHROTER, K. inventor; Hard-metal alloy and the process of making same. **United States patente US1549615A**. 1923 Aug 11. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US1549615A/en>

SCHWARZKOPF M.; KIEFFER, R. Hartstoffe und Hartmetall. **Springer-Verlag Wien GmbH**, 1953. p. 717. ISBN:9783709139011

STEBBINS AI, HORSTMAN SW, DANIELL W E, ATALLAH R. Cobalt exposure in a carbide tip grinding process. **American Industrial Hygiene Association Journal**. 1992; 53(3):186-192. doi: 10.1080/15298669291359492

SVARTENGREN, M.; BRYNGELSSON, I-L.; MARSH, G.; BUCHANICH, J.; ZIMMERMAN, S.; KENNEDY, K.; ESMEN, N.; WESTBERG, H. Cancer incidence Among Hardmetal production workers – The Swedish Cohort. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**. 2017. 59(12):p e365-e373. doi: 10.1097/JOM.0000000000001185.

TORLONI, M.; VIEIRA, A.V.; AQUINO, J.D.; NICOLAI, S.H.A.; ALGRANTI, E. **Programa de proteção respiratória: recomendações, seleção e uso de respiradores**. 4. ed. - São Paulo: 09 p., Fundacentro; 2016.

UPADHYAYA, G.S. Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing. **Noyes Publications**. 1998. ISBN: 0-8155-1417-4. Disponível em: https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9780815516309_A23737632/preview-9780815516309_A23737632.pdf Acesso: 28/03/2025.

WESTBERG, H.; BRYNGELSSON, I-L.; MARSH, G.; BUCHANICH, J.; ZIMMERMAN, S.; KENNEDY, K.; ESMEN, N.; SVARTENGREN, M. Mortality among hardmetal production workers – The Swedish Cohort. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**. 59(12):p e263-e274, December 2017. doi: 10.1097/JOM.0000000000001054.

YANG, Y.; ZHANG, C.; WANG, D.; NIE, L.; WELLMANN, D.; TIAN, Y. Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**. 2020; 108:1653-1673. doi: 10.1007/s00170-020-05389-5.