

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**Implementação de métodos para determinação da
emissão de formaldeído e compostos orgânicos voláteis
em plásticos para interior de automóveis**

Ana Rita Sousa Silva

**Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais**

**Orientador no Centro de Formação Profissional da Indústria de
Fundição, CINFU: Eng. Fernando Barbosa**

Orientador na FEUP: Professor José Carlos Duque da Fonseca

Porto, Setembro de 2014

Agradecimentos

Quero expressar a minha gratidão para com:

O meu orientador de dissertação, o Professor José Carlos Duque da Fonseca, pela ajuda na resolução de problemas e esclarecimento das dúvidas.

O engenheiro Fernando Barbosa e as técnicas Marília Silva e Sandra Santos do CINFU pela disponibilidade, ensinamentos e paciência.

Todos os docentes e técnicos do DEMM pelo contributo que cada um deu à minha formação, não só profissional como também pessoal.

Os meus colegas de curso, em especial à Tânia, Ana Paula, Inês e Diana pelo companheirismo e amizade.

Os meus amigos de escola Ana Rita Abreu, Rita Coelho, Tatiana Bessa, Joaquim Moreira e Filipe Oliveira pela motivação e gargalhadas.

Os meus tios Jorge, Maria José, Ana Maria, Bernardino, Aurora, as minhas avós Maria Celeste Torres, Maria da Conceição Machado e aos meus padrinhos António Carvalho e Carla Costa pelo apoio.

O meu irmão, Paulo Silva, pelas pequenas ajudas dadas ao longo destes cinco anos.

A minha mãe, Albertina Sousa, pelo tempo, dinheiro e dedicação investidos para uma educação saudável e sustentável.

O meu pai, Engenheiro Narciso Silva Neto, pela motivação, coragem, força e valores morais que me deixou.

Obrigada por tudo,

Ana Rita Silva

Resumo

A presente dissertação teve como objetivo a implementação de métodos para determinação das emissões de formaldeído e compostos orgânicos voláteis, por plásticos utilizados em componentes do automóvel, por espectrofotometria UV-Vis e cromatografia gasosa, respetivamente. Foram também elaborados os procedimentos de ensaios para a devida utilização dos equipamentos.

O formaldeído é um composto volátil a temperatura ambiente. É tóxico e pode provocar diversos problemas de saúde, sendo o mais grave o cancro. Por esta razão, as suas emissões devem ser controladas e quantificadas. Foram medidas as emissões por parte de plásticos como HDPE e POM, em espectrofotometria UV-Vis, seguindo a norma WV PV 3925. Tendo-se obtido valores abaixo do limite de deteção do equipamento. Como tal, recorreu-se a um aglomerado de madeira por ter resina ureia formaldeído a fim de validar o método. Este apresentou emissões de 26,5 mg de formaldeído/ Kg de material seco.

As emissões de compostos voláteis orgânicos, tal como o formaldeído, podem prejudicar a saúde humana. Por este motivo, também devem ser quantificadas e controladas. Podem ser expressas em carbono total. Foi desenvolvido o método para medição do carbono total, para cromatografia gasosa, segundo a norma WV PV 3341. O material testado foi o aglomerado de madeira por ser fácil de se obterem amostras e por ter sido o material usado para espectrofotometria UV-Vis. Este apresentou emissões de 26,1 $\mu\text{gC/g}$ de material.

Abstract

The following dissertation's goal was the implementation of methods to determine the emission of formaldehyde and other volatile organic compounds, by plastics used in automobile parts, in UV-Vis spectrophotometry and gas chromatography, respectively.

Formaldehyde is a volatile organic compound at room temperature. It's known to be toxic and can cause many health problems, namely cancer. For this reason, its emissions must be controlled. Such emissions were measured in this work for some plastics like HDPE and POM in UV-Vis spectrophotometer following the norm WV PV 3925. Due to the low results not detected by the machine, the formaldehyde emissions by a chipboard were measured because of its content in urea formaldehyde, in order to validate the method. It presented an average of 26,5 mg of formaldehyde /Kg of dry material.

Volatile organic compounds emissions, like formaldehyde, can harm the human health and, for that reason, must be controlled and quantified. They can be expressed in total carbon. A method for determining the carbon emissions was implemented in gas chromatography, following the norm WV PV 3341. The material tested was chipboard because its samples were easier to obtain and was used in UV-Vis spectrophotometry. It presented an average of 26,1 µgC/g of material.

Índice

1. Descrição e Objetivos.....	1
2. Introdução.....	1
3. CINFU.....	3
4. Métodos e Equipamentos.....	4
4.1. Espectrofotometria UV-VIS	4
4.1.1. Lei de Beer - Lambert	10
4.1.2. Cromóforos.....	12
4.1.3. Calibração do equipamento	13
4.2. Cromatografia Gasosa.....	14
4.2.1. Injetores.....	18
4.2.2. Colunas	19
4.2.2.1. Colunas Empacotadas	20
4.2.2.2. Colunas Capilares	21
4.2.3. Detetores.....	22
4.2.3.1. FID (Detetor de Ionização de Chama).....	23
4.2.3.2. TCD (Detetor de Condutividade Térmica).....	24
4.2.3.3. Detetores de Árgon	25
4.2.4. Cromatograma	28
5. Procedimento Experimental	31
5.1. Espectrofotometria UV-VIS	31
5.2. Cromatografia Gasosa	35
6. Apresentação e análise de resultados.....	37
6.1. Espectrofotometria UV-Vis	37
6.1.1. HDPE, POM.....	38
6.1.2. Aglomerado de madeira	39
6.2. Cromatografia Gasosa	43
7. Conclusão.....	46
8. Trabalho Futuro	46
9. Bibliografia	47
Anexos.....	i
Anexo I - Procedimento de Ensaio para determinação das emissões de formaldeído em Espectrofotometria UV-Vis	i
Anexo II - Procedimento de Ensaio para determinação das emissões de carbono por Cromatografia Gasosa	viii

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura química do formaldeído [6].	2
Figura 2 - Reação entre a acetilacetona, o formaldeído e os iões amónio para formar DDL. 1 - acetilacetona; 2 - DDL [9].	3
Figura 3 - Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição [15].	4
Figura 4 - Esquema das possíveis transições moleculares e dos níveis de energia rotativa e vibratória [17].	5
Figura 5 - Espectrofotómetro de duplo feixe. Um espelho rotativo envia, alternadamente, a luz monocromática para as células de referência e da amostra [21].	8
Figura 6 - Espectrofotómetro existente no CINFU.	9
Figura 7 - Esquema da transmissão de um feixe de luz através de um corpo de amostra [23].	10
Figura 8 - Determinação da concentração de uma solução desconhecida usando o gráfico de calibração de Beer-Lambert [25].	13
Figura 9 - Esquema de um equipamento de cromatografia gasosa. 1. Fornecimento de gases. 2. Injetor da amostra. 3. Coluna capilar. 4. Detetor. 5. Forno. 6. Estação de dados. 7. Registador [28].	15
Figura 10 - Cromatógrafo gasoso do CINFU, com um <i>autosampler</i> anexado.	16
Figura 11 - Auto sampler anexado ao cromatógrafo GC-2010 Plus.	18
Figura 12 - Esquema de um injetor <i>split/splitless</i> utilizada na cromatografia gasosa [31].	19
Figura 13 - Esquema de um Detetor de Ionização de Chama (FID) [26].	24
Figura 14 - Detetores de Árgon (a) simples, (b) pequeno, (c) tríodo [30].	26
Figura 15 - Cromatograma de ácidos gordos por James e Martin. Comprimento da coluna = 3,35m (11 ft); temperatura = 137°C; fase líquida = óleo de silicone + 10% de ácido esteárico; deteção por titulação [30].	29
Figura 16 - Exemplo de um cromatograma. A - ponto de partida; t_0 - tempo de retenção da primeira substância; t_{R1} - tempo de retenção da segunda substância; t_{R2} - tempo de retenção da terceira substância [28].	29
Figura 17 - Amostras de aglomerado de madeira usadas para ensaios, com as dimensões especificadas na norma.	34
Figura 18 - Montagem das amostras: a) amostra real de resina ureia-formaldeído; b) esquema de uma montagem, 1 - amostra.	35
Figura 19 - Recipiente usado para cromatografia gasosa com um cromatógrafo GC-2010 Plus.	36

Figura 20 - Amostras ensaiadas de aglomerado de madeira com peso, respetivamente, de 1,9997 g; 1,9997 g e 1,9996 g.....	37
Figura 21 - Soluções padrão para análise UV-Vis, com concentrações de 0 mg/l; 0,75 mg/l; 1,5 mg/l; 3 mg/l; 7,5 mg/l e 15 mg/l	38
Figura 22 - Soluções para ensaios UV-VIS: a) HDPE; b) POM.	39
Figura 23 - Gráfico Concentração (mg/l) vs. Absorvância, a 412 nm, com os resultados dos ensaios às amostras HDPE e POM. $y = 0,0838x - 0,0577$	39
Figura 24 - Soluções para ensaios UV-Vis das 6 amostras de aglomerado de madeira.	40
Figura 25 - Gráfico Concentração (mg/l) vs. Absorvância com os resultados dos ensaios às amostras de aglomerado de madeira. $y = 0,0838x - 0,0577$	40
Figura 26 - Cromatograma de um dos ensaios da solução de concentração 100 g/l de acetona em 1-butanol.....	43
Figura 27 - Curva de calibração obtida a partir das áreas obtidas com as soluções padrão. $y = 19597x - 8241$; $R^2 = 0,9971$	43
Figura 28 - Cromatograma de um dos ensaios com aglomerado de madeira.	44

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do formaldeído.....	2
Tabela 2 - Cores das radiações eletromagnéticas na região do visível [18].	7
Tabela 3 - Características do espectrofotômetro SPECORD 200 PLUS.	10
Tabela 4 - Comprimentos de onda de absorção de cromóforos simples não conjugados [17].	13
Tabela 5 - Caraterísticas dos diferentes componentes do cromatógrafo GC-2010 Plus.	17
Tabela 6 - Sumário de detetores comuns em cromatografia gasosa [29], [30].....	23
Tabela 7 - Características dos reagentes utilizados para a preparação das soluções padrão para cromatografia gasosa.	31
Tabela 8 - Características dos reagentes utilizados para preparação das soluções padrão de calibração para emissões de carbono em cromatografia gasosa.	35
Tabela 9 - Resultados das pesagens e cálculos de percentagem de humidade das amostras de aglomerado de madeira analisadas.....	42
Tabela 10 - Cálculo da quantidade de formaldeído em mg/Kg de material seco.....	42
Tabela 11 - Áreas de retenção das amostras de aglomerado de madeira analisadas.	44
Tabela 12 - Resultados da medição da emissão total de carbono no aglomerado de madeira.	45

Nomenclatura

Acrónimos

COV	Compostos Orgânicos Voláteis
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HDPE	High Density Polyethylene
ISO	International Organization for Standardization
JOMAL	José Matias d'Alvo & Irmão, Lda.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
POM	Polyoxymethylene
PVC	Polyvinyl Chloride
PE	Polyethylene
PP	Polypropylene
SOVE	Sociedade de Vedantes e Máquinas
UV	Ultraviolet
UV-Vis	Ultraviolet-visible

Glossário

Curie (Ci): unidade de radioatividade.

Eluição: processo utilizado para lavar componentes de uma mistura através de uma coluna de cromatografia, consistindo na remoção de um material adsorvido existente num adsorvente lavando-o num líquido.

Desvio batocrómico (Bathochromic shift): mudança da posição da banda de um espectro na absorção, reflexão, transmissão ou espectro de emissão de uma molécula para um

comprimento de onda maior. Como a cor vermelha na região do visível tem um comprimento de onda maior que a maioria das cores, este efeito também é designado por desvio para o vermelho (red shift).

Desvio hipsocrómico (Hypsochromic shift): mudança da posição da banda de um espectro na absorção, reflexão, transmissão ou espectro de emissão de uma molécula para um comprimento de onda menor. Como a cor azul na região do visível tem um comprimento de onda menor que a maioria das cores, este efeito também é designado por desvio para o azul (blue shift).

1. Descrição e Objetivos

A presente dissertação teve dois objetivos: a implementação de um método que permitisse determinar a emissão de formaldeído por espectrofotometria UV-Vis e a implementação de um outro método para determinar a emissão de carbono por cromatografia gasosa. Ambos foram desenvolvidos para avaliar materiais poliméricos utilizados no interior do automóvel. Também foram elaborados os procedimentos de ensaios para os dois equipamentos.

2. Introdução

A medição das emissões de formaldeído é um fator crucial de saúde pública devido à sua toxicidade. Está presente na indústria automóvel na forma de resina, como por exemplo resina melaminaformaldeído, usada em revestimentos transparentes, ou resinas fenólicas de formaldeído, usadas como adesivos, devido à sua elevada estabilidade térmica e resistência ao fogo. É também usado na produção de poliacetal ou POM. Todos estes materiais são utilizados na indústria automóvel e libertam potencialmente formaldeído [1].

O formaldeído tem como fórmula molecular CH_2O (figura 1) e um peso molecular de 30,03 g/mol (tabela 1). Trata-se de um gás aldeído altamente reativo formado pela oxidação ou combustão incompleta de hidrocarbonetos. É incolor, tem um odor intenso à temperatura ambiente, com um limiar de deteção de odor de 0,83 ppm. Pode ser dissolvido em água à temperatura ambiente e tem aplicações variadas: na manufatura de resinas e têxteis, como desinfetante e como um conservante laboratorial. É produzido e vendido como solução aquosa com uma concentração de 37% a 50% (w/w). No entanto, a formalina (solução aquosa de formaldeído) é considerada perigosa devido à toxicidade dos seus vapores [2], [3].

Tabela 1 - Propriedades do formaldeído.

Peso Molecular	30,03 g/mol ^[3]
Pressão de Vapor	52 mm a 37°C ^[3]
Aparência	Líquido incolor ^[3]
Estado Físico	Gás ^[4]
Ponto de Ebulição	- 21°C ^[5]
Odor	Sufocante, tóxico, altamente irritante ^[4]
Solubilidade em água	100 mg/L a 20,5°C ^[5]

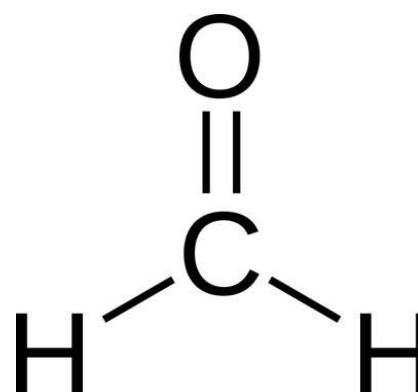


Figura 1 - Estrutura química do formaldeído [6].

A indústria química continua a argumentar que em 100 anos não houve nenhum caso que provasse os efeitos danosos do formaldeído. No entanto, investigadores independentes afirmam que o formaldeído pode provocar cancro e que a ciência moderna o tem escondido. A inalação de formaldeído pode causar irritação nos olhos, nas membranas mucosas, trato respiratório superior e no nariz. Concentrações maiores podem causar bronquite, pneumonia e laringite. A exposição a este composto orgânico pode causar dores de cabeça, tonturas, dificuldades respiratórias e tosse. Também afeta a pele, podendo esbranquiça-la, ficando mais áspera e dura devido à coagulação superficial da necrose. Se houver uma exposição longa à substância pode resultar em dermatose, hipersensibilidade, úlceras, conjuntivite, etc. A sua ingestão tem como consequências uma dor imediata na boca e faringe, dores abdominais com náuseas, vômitos e possíveis desmaios, podendo mesmo induzir a pessoa em coma e até morte por insuficiência respiratória. Podem ocorrer, também, mudanças degenerativas no fígado, rins, coração e cérebro. Os primeiros pontos a serem atacados pela substância são o sistema respiratório, pulmões, olhos e pele [5], [7], [8].

A determinação do formaldeído baseia-se na reação de Hantzsch (figura 2). Durante esta reação, o formaldeído reage com os iões amónio e acetilacetona para formar diacetildihidrolutidina (DDL), cujo comprimento de onda de absorção máxima é de 412 nm. Este novo composto tem uma cor amarela e só assim é possível submeter as amostras a análise por espectrofotometria UV-Vis. A reação é específica do formaldeído [9].

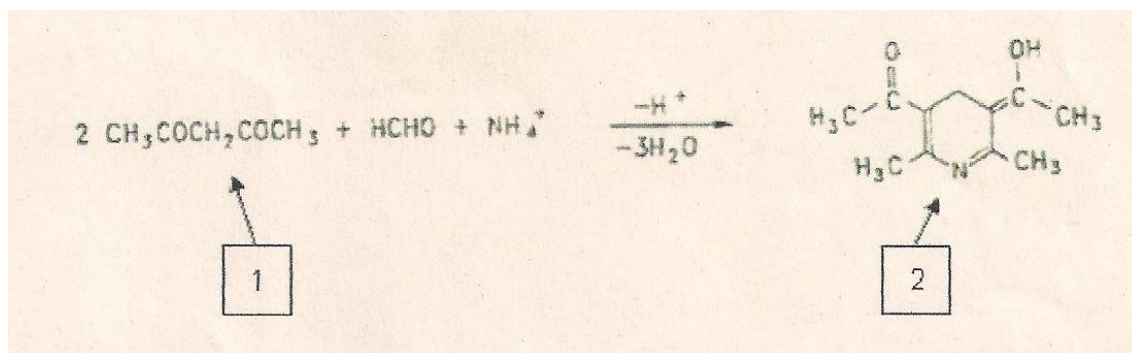


Figura 2 - Reação entre a acetilacetona, o formaldeído e os iões amónio para formar DDL. 1 - acetilacetona; 2 - DDL [9].

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são um vasto grupo de químicos orgânicos que incluem qualquer composto de carbono (exceto monóxido e dióxido de carbono, ácido carbónico, carbonatos ou carbonetos metálicos e carboneto de amónia) que, sob certas condições, evaporam-se no ar. As emissões destes, por peças do automóvel, podem afetar a qualidade do ar no interior do mesmo e, consequentemente, o conforto e saúde dos seus passageiros. Por exemplo, quando se compra um carro, este vem com um odor associado, causado pela emissão de compostos orgânicos voláteis, o que pode provocar dores de cabeça e outros problemas de saúde aos seus utilizadores. O interior do veículo pode ser considerado como um microambiente específico onde a concentração de COVs pode ser significativamente mais elevada do que dentro de edifícios. A concentração dos mesmos depende, principalmente, da temperatura interna, humidade, ventilação, etc. Por este motivo, a indústria automóvel tem apostado cada vez mais em métodos que quantifiquem a emissão de químicos pelos materiais usados. Os COVs podem ser quantificados em função da medição das emissões de carbono (por cromatografia gasosa, por exemplo). Apesar de não existir muita informação sobre os níveis de COVs no interior dos carros, os resultados dos poucos estudos realizados levantam sérias preocupações, tendo em conta o perigo que estes constituem para a saúde humana [10 - 14].

3. CINFU

O Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição (figura 3) foi inaugurado em 24 de Abril de 1981 e tem como objetivo a valorização do sector da fundição, nomeadamente através da formação profissional dos seus ativos e daqueles que nele pretendam ingressar. Foi o resultado de um protocolo assinado entre o Instituto de

Emprego e Formação Profissional (IEFP) e a Associação Portuguesa de Fundição (APF), tendo-se tornado um Centro de Gestão Participada por força do Dec-Lei 165/85 em 27 de Maio de 1987 [15].



Figura 3 - Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição [15].

Oferece cursos de educação e formação de adultos, formações modulares, formação à medida e especialização de quadros. Presta serviços de análises químicas, ensaios de propriedades de areia, ensaios não destrutivos, análises metalográficas e ensaios mecânicos a empresas. Com o constante aumento do nível de exigência da indústria automóvel, o CINFU aposta constantemente na inovação e aquisição de novas técnicas que permitam analisar propriedades de peças de automóveis, tal como a espectrofotometria UV-Vis e a cromatografia gasosa [15].

4. Métodos e Equipamentos

4.1. Espectrofotometria UV-VIS

Uma molécula de qualquer substância tem uma energia que pode ser considerada como a soma das energias dos seus eletrões, energia de vibração entre os seus átomos e a energia associada à rotação da molécula. Os níveis eletrónicos de moléculas simples estão amplamente separados e, normalmente, só a absorção de um fóton com energia elevada (pequeno comprimento de onda) pode excitar uma molécula. Em moléculas complexas os níveis de energia podem estar mais próximos espacialmente e os fótons próximos da luz

ultravioleta e visível podem promover a transição de eletrões de um nível de energia estável para um nível superior. Ou seja, estas substâncias vão absorver luz em áreas perto da região do ultravioleta (400 nm; 595 - 299 kJ/mol) e visível (400-800 nm; 299-149 kJ/mol). As transições entre níveis de eletrónicos requerem muito mais energia, por isso a radiação necessária para que ocorrem é de maior energia e menor comprimento de onda. Transições entre outros níveis de energia, como por exemplo, vibratória ou rotativa, apenas requerem radiação na gama dos infravermelhos (vibratória) ou micro-onda (rotativa). À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no nível mais baixo de energia eletrónica, bem como no menor nível de vibração, o “estado fundamental” (E_1), tal como mostra a figura 4 [16 - 18].

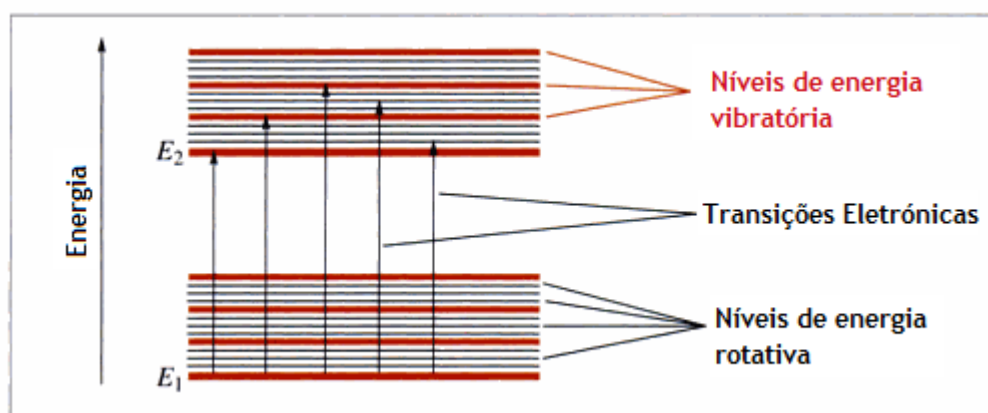


Figura 4 - Esquema das possíveis transições moleculares e dos níveis de energia rotativa e vibratória [17].

A absorção da luz UV ou visível permite a promoção de um eletrão de E_1 para o nível eletrónico excitado E_2 . A transição eletrónica é acompanhada por transições vibratórias e rotativas para que a mesma se possa dar. Isto explica porque é que as bandas de absorção UV-Vis são caracteristicamente amplas. O facto de existirem muitas transições eletrónicas possíveis não significa que estas irão ocorrer. Existem regras complexas baseadas na simetria dos estados fundamental e excitado da molécula. Basicamente, as transições eletrónicas são permitidas se a orientação do *spin* do eletrão não se alterar durante as mesmas e se as simetrias das funções iniciais e finais forem diferentes [16 - 18].

Existe uma relação próxima entre a cor da substância e a sua estrutura eletrónica. Uma molécula ou ião exibe absorção na região do visível ou ultravioleta quando a radiação causa uma transição eletrónica na estrutura. Em moléculas e iões monoatômicos, só poderá ocorrer excitação eletrónica (existe transição de um ou mais eletrões para um nível mais elevado). No entanto, compostos totalmente saturados não mostram absorção nas regiões do visível e ultravioleta. Compostos com duplas ligações absorvem no ultravioleta afastado. Se as duplas ligações forem conjugadas, isto é, duplas e simples alternadas, a

absorção dá-se a maiores comprimentos de onda. Como a estrutura influencia bastante o espectro de absorção, também é possível determinar a estrutura do composto comparando o seu espectro de absorção com os espectros de compostos padrão de estrutura conhecida [16], [18], [19].

A radiação eletromagnética é constantemente notada através da nossa visão e capacidade de sentir calor radiante. É caracterizada por um modelo ondulatório, cujas ondas são dependentes de diversos parâmetros: velocidade de propagação, frequência, comprimento de onda e amplitude. Pode ser considerado em termos de movimento de onda onde λ é a distância entre dois picos sucessivos. A frequência, ν , é o número de picos que passam um certo ponto por segundo. Estes dois termos estão relacionados da seguinte forma: $c = \nu\lambda$, em que c é a velocidade de propagação da luz no vácuo. No entanto, esta teoria não explica fenómenos como a absorção e a emissão de energia radiante, pelo que se deve recorrer à teoria corpuscular em que se admite a presença de fótons com uma energia proporcional à frequência [16], [19].

Quando um feixe de luz atravessa um recipiente cheio com um líquido, a radiação emergente é menos intensa que a incidente. Isto deve-se ao facto de que existem perdas por reflexões nas superfícies e por dispersão de qualquer partícula em suspensão, mas, principalmente, porque se dá a absorção da energia radiante pelo líquido. Se o composto absorver luz na região do visível, absorve apenas num determinado comprimento de onda (energia) para excitar um eletrão e reflete o resto. A cor que vemos é a luz transmitida. Se a luz for toda refletida, a substância parece branca. Se a luz for totalmente absorvida, a substância parecerá preta. Se apenas uma parte dessa luz for absorvida, o resto é refletido e determina a cor da amostra. Assim sendo, se o violeta for absorvido, a amostra parece amarela esverdeada e se o amarelo for absorvido, a amostra parece azul. Estas cores são denominadas cores complementares. No entanto, muitas amostras que aparentam não ter cor têm um espectro de absorção. Neste caso, a absorção dá-se na região do infravermelho ou ultravioleta e não no visível. Na tabela 2 está representada a relação entre cores e absorção de luz. Tratam-se de intervalos aproximados pois diferentes autores defendem diferentes limites. O espectro eletromagnético completo é contínuo e cada região funde-se lentamente na próxima. Para fins espectroscópicos, é preferível caracterizar a luz nas regiões visível e ultravioleta em termos de comprimento de onda expresso em nanómetros. O olho humano só é sensível a uma pequena porção do espectro total, entre 380 e 780nm, aproximadamente. E, dentro desta área, consegue distinguir as cores do arco-íris desde o violeta ao vermelho porque a amplitude com que a energia é absorvida pelo líquido é

maior para algumas cores. A cor que o ser humano consegue ver chama-se o complemento da radiação absorvida [16 - 18], [20].

Tabela 2 - Cores das radiações eletromagnéticas na região do visível [18].

Intervalo aproximado de comprimento de onda, nm	Cor	Complemento
400 - 465	Violeta	Verde-amarelo
465 - 482	Azul	Amarelo
482 - 487	Azul-esverdeado	Alaranjado
487 - 493	Turquesa	Vermelho-alaranjado
493 - 498	Verde-azulado	Vermelho
498 - 530	Verde	Vermelho-púrpura
530 - 559	Verde-amarelado	Púrpura-avermelhado
559 - 571	Amarelo-verde	Púrpura
571 - 576	Amarelo-esverdeado	Violeta
576 - 580	Amarelo	Azul
580 - 587	Laranja-amarelado	Azul
587 - 597	Alaranjado	Azul-esverdeado
587 - 617	Laranja-avermelhado	Turquesa
617 - 780	Vermelho	Turquesa

A radiação absorvida é característica da substância. Por exemplo, uma substância que contenha um íon de cobre hidratado é azul porque esse íon absorve a luz amarela e é transparente a outras cores. Assim sendo, a quantidade de cobre numa solução pode ser determinada medindo o grau de absorção da luz amarela em condições padronizadas. Qualquer substância solúvel pode ser quantificada. Se a substância não apresentar coloração ou apresentar uma coloração fraca, pode ser adicionada uma outra que, reagindo com esta, lhe confira cor [18].

Os espectrofotômetros UV-Vis têm sido usados nos últimos 35 anos e tornaram-se num dos instrumentos analíticos mais importantes existentes atualmente nos laboratórios. Este é caracterizado pela sua simplicidade, versatilidade, velocidade, precisão e relação custo/eficiência. Existem diferentes tipos de espectrómetros UV-Vis: com um feixe de luz e com um feixe duplo de luz. O mais comum é o de feixe duplo e é o equipamento de que o CINFU dispõe. Este consiste numa fonte de luz UV-Visível, que se reparte, duas células, através das quais passa o feixe de luz, e um detetor para medir a quantidade de luz que

passa através das células. Tal como mostra a figura 5, o feixe da fonte luminosa atinge um espelho rotativo que o direciona alternadamente através das células de referência e da amostra [16], [17], [21].

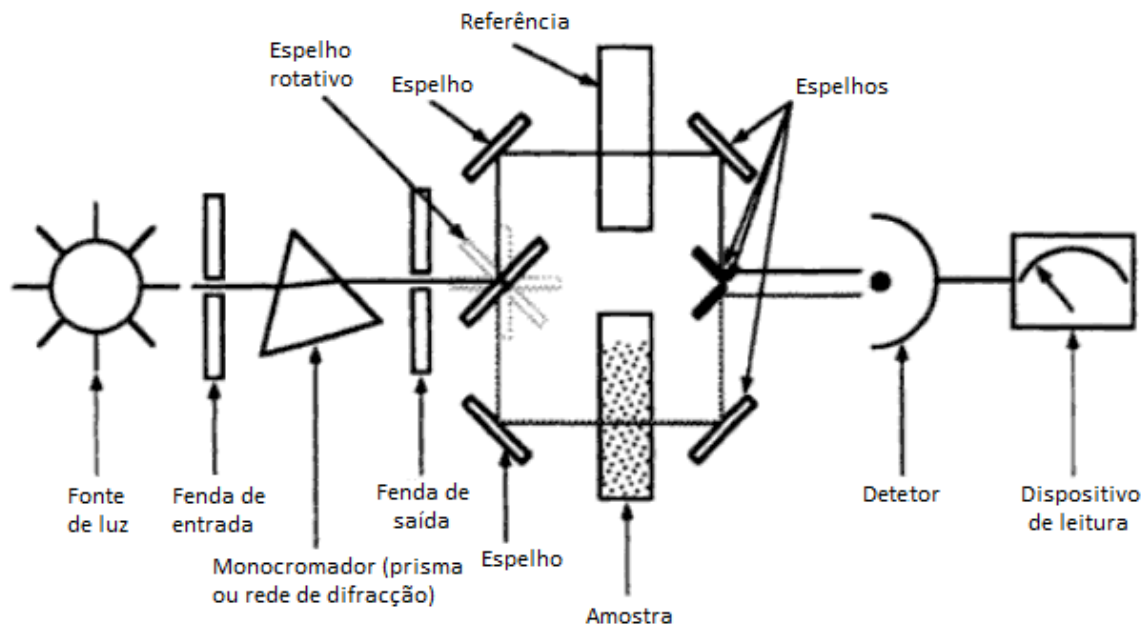


Figura 5 - Espectrofotômetro de duplo feixe. Um espelho rotativo envia, alternadamente, a luz monocromática para as células de referência e da amostra [21].

Se se tratar de um espectrofotômetro de feixe duplo de tempo, a fonte luminosa é alternada entre as duas células. Isto é conseguido colocando um espelho rotativo logo a seguir à saída da fenda do monocromador. É possível regular a intensidade do feixe através desta fenda, sendo que, se a intensidade for baixa, pode-se abrir a mesma, aumentando a intensidade e vice-versa. A luz de cada feixe chega alternadamente ao detetor. Como resultado, obtém-se um sinal alternado com uma amplitude proporcional ao rácio de intensidades dos feixes da referência e da amostra. No caso do espectrofotômetro de duplo feixe de espaço, existem dois detetores, um para a luz transmitida através da célula da amostra e outro para a luz transmitida através da célula de referência. O dispositivo de leitura converte os sinais elétricos de cada detetor para valores de absorvância. O rácio da absorvância dos dois feixes é mostrado normalmente. No entanto, muitos equipamentos permitem que sejam adicionados os dois sinais, subtraindo ou apresentando-os de outras formas. Os sistemas de duplo feixe corrigem-se automaticamente para alterações de intensidade de luz da fonte radiante, variações do sistema eletrónico do equipamento e absorção da amostra branca (ex. com água destilada). Os espectrofotômetros básicos medem a absorvância a um determinado comprimento de onda, definido pelo utilizador. Os mais desenvolvidos abrangem toda a zona UV-Visível. Os espectrómetros mais modernos

são normalmente controlados por computador e permitem mais flexibilidade ao utilizador, como por exemplo, construir um gráfico de calibração para determinar a concentração de determinada substância. Existem também espectrómetros UV-Vis simples, com apenas um feixe. Os princípios são os mesmos, mas absorvância das soluções padrão tem de ser medida primeiro e, só depois, se pode medir as concentrações e absorvâncias das amostras. São capazes de abranger toda a gama UV-Vis ou podem ser usados apenas com um comprimento de onda [16], [17], [21], [22].

O CINFU dispõe de um espectrofotómetro SPECORD 200 PLUS (figura 6). Trata-se de um espectrofotómetro de feixe duplo. Tem como fonte de radiação duas lâmpadas: uma de halogéneo e outra de deutério. Estas gerem a luz que vai atravessar a amostra depois de uma monocromatização. Algumas das características do equipamento estão descritas na tabela 3.

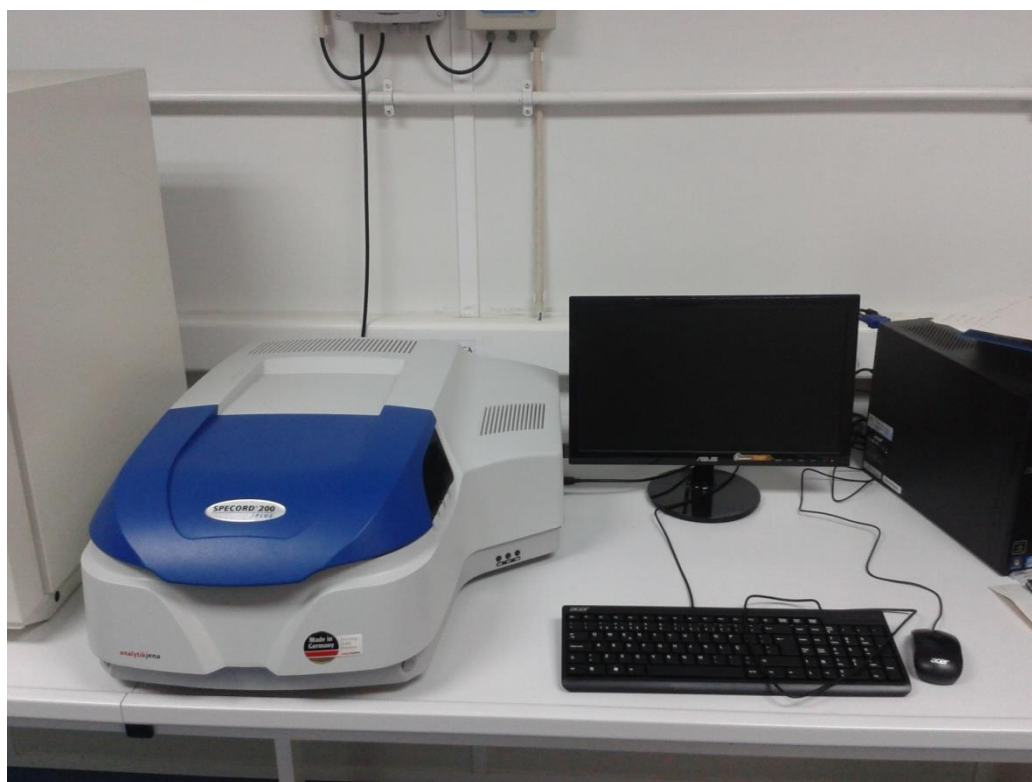


Figura 6 - Espectrofotómetro existente no CINFU.

Tabela 3 - Características do espectrofotômetro SPECORD 200 PLUS.

Massa	26,6 Kg
Dimensões (W x H x D)	590 x 290 x 690 mm ³
Consumo Energético	200 VA
Intervalo de comprimento de onda	190 - 1100 nm
Intervalo de medição fotométrica	-3 - 3 A
Velocidade de registro	Até 12000 nm/min
Largura da banda espectral	1,4 nm

4.1.1. Lei de Beer - Lambert

Quando a radiação monocromática atravessa uma solução homogênea, a intensidade da radiação emitida depende da espessura (l) e da concentração (c) da solução. A transmissão da radiação incidente e emergente por uma amostra pode ser medida através da fórmula:

$$T = \frac{I_2}{I_1}$$

A transmissão interna é definida pela equação:

$$T_i = \frac{I}{I_0}$$

Em que (figura 7):

- I_1 - energia radiante incidente na primeira superfície da amostra;
- I_2 - energia radiante que sai da amostra;
- I - energia radiante incidente na segunda superfície da amostra;
- I_0 - energia radiante que entra na amostra [9].

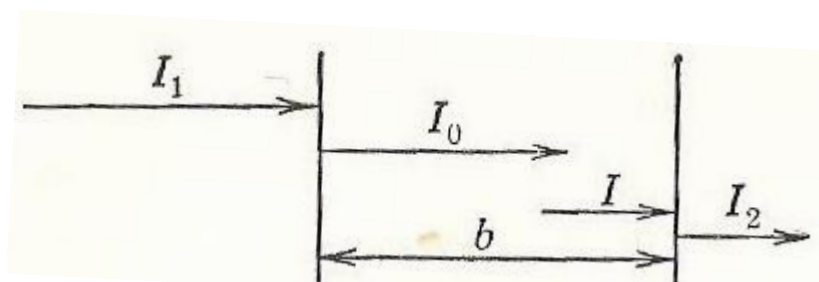


Figura 7 - Esquema da transmissão de um feixe de luz através de um corpo de amostra [23].

A partir da transmissão é possível calcular a absorvância aplicando a seguinte equação:

$$A_i = -\log T_i = \log \frac{1}{T_i} = \log \frac{I_0}{I}$$

Se b representar o caminho de absorção, em metro, na amostra tem-se o índice de absorvância da amostra:

$$a_i = \frac{A_i}{b}$$

A lei de Beer-Lambert diz que a concentração de uma substância numa solução é diretamente proporcional à absorvância, A , da mesma.

$$A = abc$$

Em que:

- a - coeficiente de absorção (m^{-1})
- c - concentração da solução (mol/l)

Pode também ser apresentada da seguinte maneira:

$$A = \epsilon cl \text{ [17]}$$

Em que:

- ϵ - absortividade molar
- c - concentração da solução (mol/l)
- l - comprimento da célula que contém a solução (cm)

A absortividade molar é uma característica da molécula e é normalmente expressa em unidades de $100 \text{ cm}^2/\text{mol}$, embora comece a ser mais comum usarem-se as unidades dm^3/molcm (estas unidades dão valores de ϵ que variam por um fator de 10 dos valores em unidades $100 \text{ cm}^2/\text{mol}$). Trata-se de uma medição da intensidade da absorção e normalmente varia de 0 a 10^6 (unidade $100 \text{ cm}^2/\text{mol}$). Quanto maior a probabilidade de uma absorção específica e das transições eletrônicas associadas, maior o valor de ϵ para essa transição. Para muitas moléculas, absorções associadas com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ têm valores de ϵ superiores às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$. No geral, transições “proibidas” dão origem a bandas de absorção de baixa intensidade ($\epsilon < 10^5$). No entanto, duas destas

transições são bastante comuns: $n \rightarrow \pi^*$ de cetonas a comprimentos de onda à volta dos 300 nm (ϵ normalmente entre 10 e 100) e a absorção fraca dos anéis de benzeno $\pi \rightarrow \pi^*$ com comprimentos de onda de cerca de 260nm (ϵ de 100 a 1000) [17].

Esta lei é uma das leis mais fundamentais que relaciona o grau de absorção de radiação por uma solução com a concentração dos seus compostos. A lei só se aplica a luz monocromática, ou seja, luz com um só comprimento de onda ou variações mínimas do mesmo e a substâncias cujo estado físico ou químico não se altera com a concentração. Na prática, não pode ser usada da mesma forma que é usada para medições de concentrações analíticas em soluções. Isto deve-se ao facto de que as soluções são invariavelmente homogêneas e, conseqüentemente, a concentração molecular é constante ao longo do feixe de luz de absorção. No entanto, num sistema em que os átomos estão livres (ex. numa chama), a concentração varia, ou seja, a lei de Beer-Lambert não pode ser aplicada diretamente para determinar a concentração dos átomos gerados pela amostra da solução [16], [24].

4.1.2. Cromóforos

As partes da molécula que contêm os eletrões envolvidos na transição eletrónica que dão origem a uma absorção designam-se cromóforos. É o sistema conjugado completo de um composto que é responsável pelos comprimentos de onda de absorção máxima do mesmo (tabela 4). O comprimento de onda máximo é denominado λ_{max} . A maioria dos cromóforos simples não conjugados dá origem a absorções de elevada energia (pequeno comprimento de onda) com valores de baixa intensidade (ϵ), mas grande parte destas absorções perdem-se nas absorções de oxigénio atmosférico. Nos compostos orgânicos, os espectros são modificados substituindo os hidrogénios por outros átomos que deslocam as bandas de absorção para comprimentos de onda mais longos, alterando também a sua absorvância. [17], [18].

Exceto a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de sistemas saturados alquilo, estas transições exigem ou um par de eletrões solitário ou uma ligação π da qual o eletrão pode ser excitado. De facto, os espectros UV normalmente só têm interesse se o sistema não for saturado; cromóforos com maior grau de insaturação dão origem a absorções mais intensas com maiores comprimentos de onda [17], [18].

Tabela 4 - Comprimentos de onda de absorção de cromóforos simples não conjugados [17].

$\lambda_{\max}$ (nm)	Cromóforo	Transição que dá origem à absorção
~150	C-C ou C-H Eletrões com ligação σ	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
~185-195	-X: (X = O, N, S) Par solitário de eletrões	$n \rightarrow \sigma^*$
~300	C=O:	$n \rightarrow \pi^*$
~190	Par solitário de eletrões	$n \rightarrow \sigma^*$
~190	C=C (isolados) Eletrões com ligação π	$\pi \rightarrow \pi^*$

4.1.3. Calibração do equipamento

O uso da lei de Beer-Lambert para análise quantitativa exige a preparação de um gráfico de calibração, seguindo os passos seguintes:

- Preparação de uma solução da substância a analisar;
- Preparação de soluções com diferentes concentrações a partir da solução anterior, por diluição, usando soluções padrão;
- Medição da absorvância, A , de todas as soluções preparadas usando o espectrofotómetro, com um determinado comprimento de onda (ex. $\lambda_{\max}$ da substância a ser analisada).

No fim devem-se obter pares de valores (concentração, absorvância). A reta de calibração é representada a partir destes e deve ser o mais aproximada possível dos mesmos ($R^2 > 0,995$) [25].

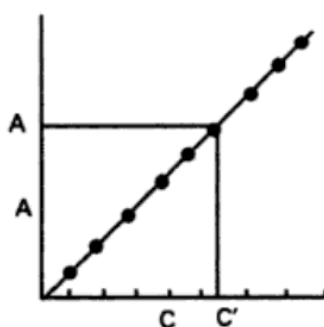


Figura 8 - Determinação da concentração de uma solução desconhecida usando o gráfico de calibração de Beer-Lambert [25].

4.2. Cromatografia Gasosa

A cromatografia é, essencialmente, um método físico de separação e foi inventada em 1850 por F. F. Runge, um químico alemão, que a descreveu como cromatografia em papel. Mais tarde, em 1906, Tswett desenvolveu a primeira forma de cromatografia com coluna. A designação *cromatografia* deriva da sua primeira experiência que consistiu na análise de uma pequena quantidade de solução de pigmentos de uma planta que foi introduzida numa coluna com giz em pó. A solução atravessou a coluna com a ajuda de éter de petróleo. Observou-se a separação dos compostos da solução original em bandas coloridas que se deslocavam pela coluna a velocidades diferentes e, eventualmente, separaram-se [26 - 30].

No entanto, o processo de separação em nada depende da cor das substâncias. A partir de 1930 começou a ser usada a cromatografia de eluição, recorrente nos dias de hoje, e é capaz de separar substâncias coloridas e não coloridas. A posição das bandas das substâncias incolores podia ser descoberta removendo a coluna e cortando-a em secções que seriam analisadas individualmente. Contudo, eluir as substâncias da coluna e recolher frações da solução emergente torna a análise muito mais eficaz e a coluna reutilizável. As separações só começaram a ser bem controladas e modificadas com a introdução do conceito de deslocamento. O deslocamento é a remoção controlada de materiais absorvidos por uma superfície absorvente por uma substância mais fortemente absorvida. Esta técnica pode ser aplicada a qualquer solução que contenha, no mínimo, um componente com uma pressão de vapor considerável à temperatura da separação. A separação é conseguida por uma distribuição em duas fases de cada componente da amostra: uma estacionária e uma outra móvel (move-se numa direção definida). A fase estacionária é um líquido viscoso que reveste a coluna do equipamento e faz a separação das substâncias. A fase móvel é sempre um gás, geralmente N_2 , H_2 ou He e permite o transporte das substâncias. Os diferentes constituintes passam pela coluna a velocidades diferentes dependendo de: propriedades físicas e químicas e da interação com o revestimento da coluna. A qualidade da separação (resolução) depende do tempo de retenção dos diferentes componentes na fase estacionária e a frequência com que interagem com a mesma. O tipo de interação é determinado pelos grupos funcionais [26 - 30].

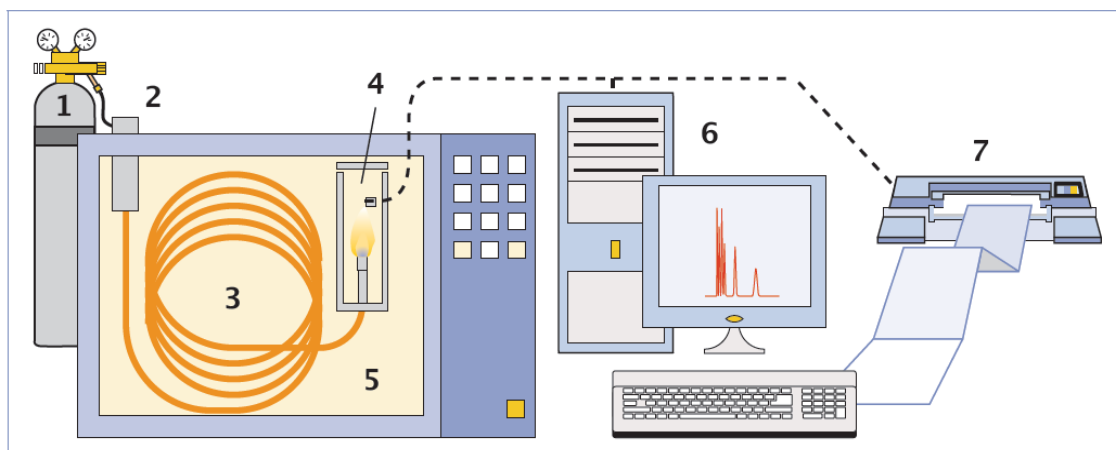


Figura 9 - Esquema de um equipamento de cromatografia gasosa. 1. Fornecimento de gases. 2. Injetor da amostra. 3. Coluna capilar. 4. Detetor. 5. Forno. 6. Estação de dados. 7. Registador [28].

Na figura 9 está representado um esquema do equipamento. O equipamento base tem quatro unidades: um transportador para o fornecimento de gás, um injetor para injetar a amostra, uma coluna e um detetor para determinar a composição do efluente da mesma. Para uma otimização da eficiência da coluna, a amostra não deve ser muito grande e deve ser introduzida na coluna como um “*plug*” de vapor. A injeção lenta de grandes amostras provoca perda de resolução. O método mais comum de injeção usa uma micro seringa para injetar a amostra num vaporizador. A temperatura do vaporizador deve ser 50°C acima da temperatura de ebulição da substância menos volátil. A amostra pode ser introduzida direta ou indiretamente. Na primeira a injeção é feita diretamente na coluna, sem passar por qualquer outra parte do equipamento. Na segunda a amostra é introduzida num evaporador e o vapor é transferido para a coluna total ou parcialmente e denomina-se *split* (ver capítulo 4.2.1.). Ambos os métodos permitem altas e baixas temperaturas e programação da mesma. O detetor identifica uma substância através de um sinal elétrico [27 - 29].

O tempo da análise pode variar consideravelmente, desde várias horas para uma mistura complexa, a alguns segundos se a mistura for simples e a coluna for de alta velocidade. A precisão desta técnica é da ordem do 1% da quantidade de qualquer composto analisado. É então possível determinar a quantidade de um composto de rastreamento com a mesma precisão relativa que um composto maioritário numa mistura tendo em conta que a sensibilidade do equipamento pode ser alterada. A cromatografia gasosa compete favoravelmente em velocidade, sensibilidade, versatilidade e precisão com outros métodos gerais de análise. O facto de que esta técnica produz um pico para cada substância separada é bastante significativo quando se analisam misturas complexas, mas tem a desvantagem de ser difícil de identificar os compostos. Por esta razão, deve ser

complementada por métodos de identificação que apresentam vários picos para cada composto. Podem ser usados métodos como: ressonância magnética nuclear, infravermelhos e espectroscopia de massa. Provavelmente um dos equipamentos analíticos mais poderosos até agora desenvolvidos é um cromatógrafo gasoso em conjunto direto com um espectrômetro de massa que fornece um espectro de massa para cada composto à medida que estes saem da coluna. Outra grande vantagem desta técnica é que o equipamento é relativamente barato [30].

Hoje em dia a aplicação da cromatografia gasosa é elevada. Pode ser usada para a análise de isótopos de hidrogénio ou compostos como cera natural que contêm substâncias com pontos de ebulição acima dos 400°C. O limite superior da técnica não é definido pela volatilidade das substâncias a serem analisadas, mas sim pela sua instabilidade térmica a temperaturas elevadas necessárias aos ensaios. Com o aumento da sensibilidade dos detetores e a possibilidade de usar temperaturas de ensaio mais baixas e colunas mais velozes, o campo de aplicação tem aumentado [30].

O CINFU dispõe de um cromatógrafo da marca Shimadzu Corporation, tal como mostra a figura 10, e um *autosampler* anexado. As características das diferentes partes do mesmo estão descritas na tabela 5.

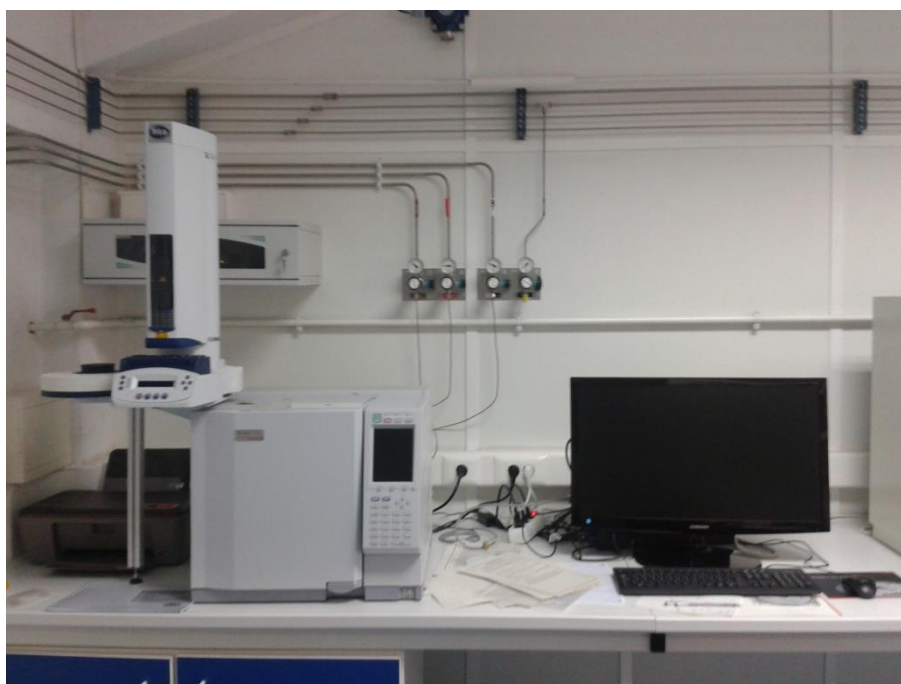


Figura 10 - Cromatógrafo gasoso do CINFU, com um *autosampler* anexado.

Tabela 5 - Caraterísticas dos diferentes componentes do cromatógrafo GC-2010 Plus.

Componente	Tipo	Caraterísticas
Forno da Coluna	-----	Dimensões: 280 (W) x 280 (H) x 175 (D) Intervalo de Temperatura: temperatura ambiente - 450°C
Coluna	Capilar	Diâmetro: 0,30mm Comprimento: 25,0m Espessura do filme: 0,25µm Material do filme: sílica
Injetor	<i>Split/Splitless</i>	Intervalo de temperatura: até aos 450°C
Detetor	FID de hidrogénio (Flame Ionization Detector)	Intervalo de temperaturas: até 450°C Deteção mínima: 1,5 pg C/s

O cromatógrafo está equipado com um *auto sampler* (figura 11). Os recipientes são colocados no tabuleiro rotativo (figura 11, 1). O equipamento desloca automaticamente cada um dos recipientes para o forno de condicionamento (figura 11, 2). Posteriormente, com uma seringa de 5ml (figura 5, 3), aspira parte do vapor do *vial* e transporta-o para a entrada do injetor *split* do cromatógrafo (figura 11, 4), expirando-o para o mesmo.

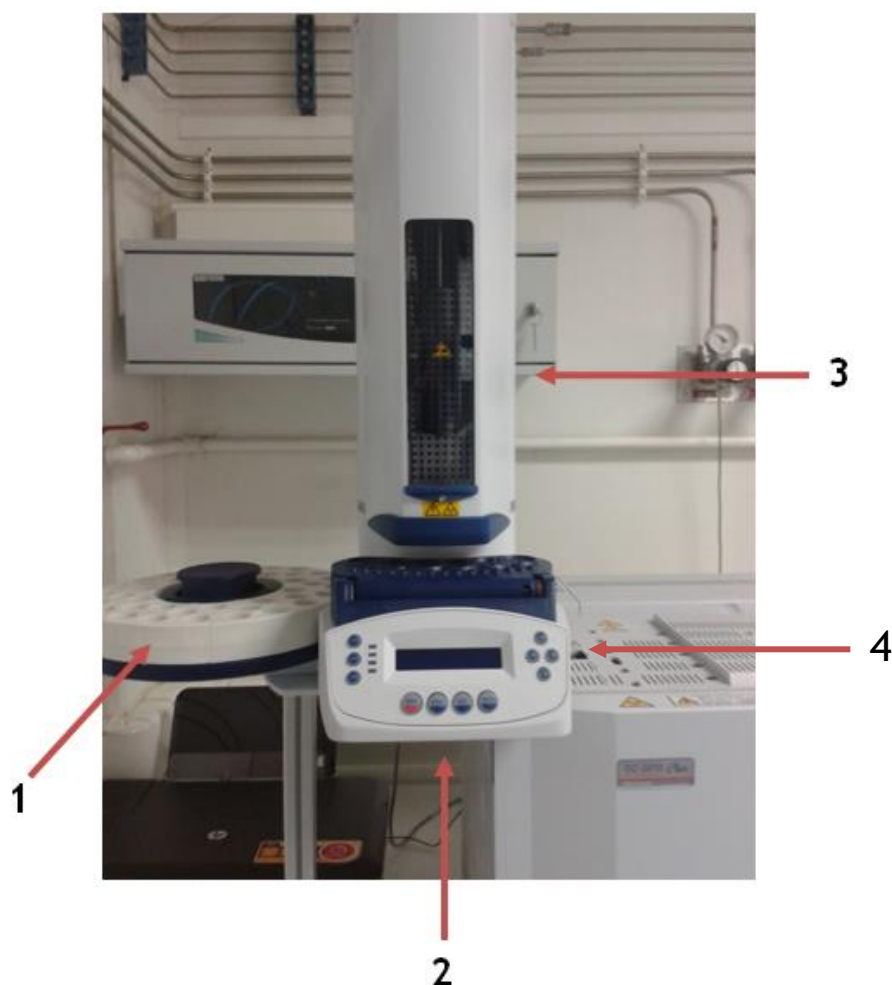


Figura 11 - Auto sampler anexado ao cromatógrafo GC-2010 Plus.

4.2.1. Injetores

Qualquer sistema de injeção tem requisitos importantes: o seu volume deve ser pequeno relativamente ao da coluna e deve efetuar a injeção quase instantaneamente. Para se conseguir a injeção instantânea, as amostras têm de ser vaporizadas. Misturas com compostos que tenham um ponto de ebulição elevado devem ser injetadas diretamente na coluna aquecida ou num tubo pré-aquecido antes de entrar na mesma. O tubo pré-aquecido deve estar a temperaturas entre os 50 °C e os 100 °C, mais quente que a própria coluna. A amostra vaporiza-se e forma uma mistura (solvente e solutos) que é a fase móvel do processo [30], [31].

Colunas com diâmetros pequenos não conseguem analisar grandes volumes de substância. Como tal, é necessário que a seringa de injeção consiga separar parte do volume e injetar na coluna apenas uma pequena quantidade. Esta técnica denomina-se *split* (figura 12). O gás pode ser ejetado por três saídas diferentes. Parte desta entra na coluna, mas, maior parte, sai pelo *split*. A saída *purge* previne que as substâncias de purga entrem na coluna. Pode-se controlar o *split* para otimizar os resultados. Por exemplo, se o cromatógrafo não apresentar picos, significa que a quantidade de substância inserida na coluna não é suficiente. Neste caso, diminui-se o *split* para que a quantidade de vapor injetada seja maior. Caso a coluna atinja a saturação, aumenta-se o *split* para o efeito oposto [30], [31].

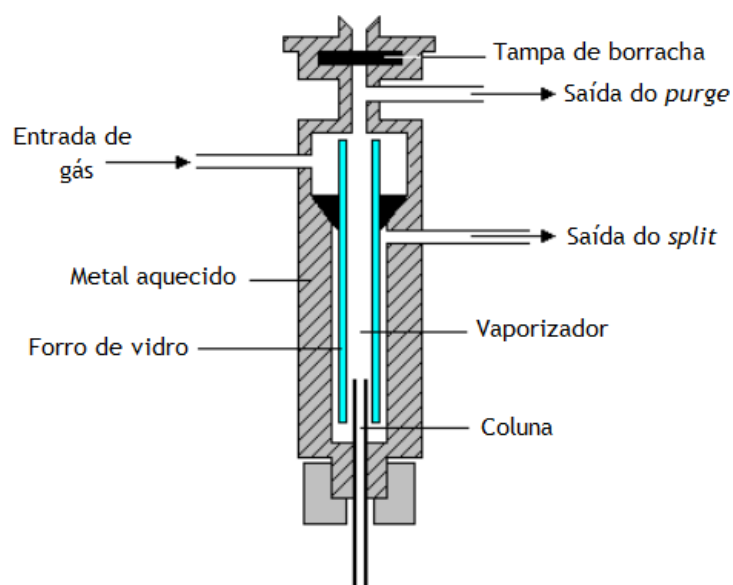


Figura 12 - Esquema de um injetor *split/splitless* utilizada na cromatografia gasosa [31].

4.2.2. Colunas

A coluna consiste numa fase móvel e uma fase fixa. Quando uma amostra de uma substância é colocada no topo da coluna, esta distribui-se-á pelas duas fases de acordo com o seu coeficiente de distribuição de equilíbrio e quantidade relativa das duas fases. O tamanho das amostras em cromatografia gasosa analítica pode variar entre 10^{-8} e 100 gramas dependendo do tamanho da coluna utilizada. Quando o líquido eluído ou a fase móvel atravessam a coluna só as moléculas que se encontram na fase móvel se conseguem mover a qualquer instante. No entanto, como existe um equilíbrio dinâmico entre a fase estacionária e a fase móvel, nenhuma molécula permanece por muito tempo em qualquer

uma das duas e a velocidade da banda de qualquer substância será a mesma que a velocidade média das moléculas individuais. Tem-se então:

$$\frac{\text{velocidade de deslocação da banda}}{\text{velocidade de deslocação da fase móvel}} = \text{Fração de moléculas de substância na fase móvel, em qualquer instante}$$

Como esta fração é determinada apenas pelo coeficiente de distribuição e pela quantidade das duas fases, substâncias com diferentes coeficientes de distribuição movem-se a velocidades diferentes e podem ser separadas. Compostos cujos coeficientes de distribuição sejam semelhantes são mais difíceis de separar. A temperatura da coluna afeta os volumes de retenção dos vapores separados e pode afetar o caudal do gás de suporte. É por isso importante controlar este parâmetro. Para medições precisas de volumes de retenção é necessária que a temperatura seja uniforme ao longo da coluna e estável na ordem das décimas de grau. Para tal pode ser usado um controlador de temperatura proporcional ou a coluna pode ser montada dentro de um lingote maciço que pode ser colocado num termóstato controlado por uma fita bimetálica. Normalmente, não é necessário um controlo tão apertado pelo que pode ser usada uma corrente constante no aquecedor da coluna. Este aquecedor pode ser usado até aos 120°C. Para temperaturas mais elevadas deve ser colocado numa extensão de fibra de vidro isolada. Se forem exigidas temperaturas acima dos 200°C, deve ser usado um aquecedor mais sofisticado e é mais eficiente em colunas em espiral pois são mais facilmente acomodadas do que as colunas em U. Para temperaturas abaixo de zero, as colunas em espiral são também mais convenientes e podem ser termostatizadas colocando-as num recipiente térmico que contenha uma mistura refrigerante. Existem dois tipos de colunas: empacotadas ou capilares (também conhecidas como *tubo aberto*) [27 - 31].

4.2.2.1. Colunas Empacotadas

As colunas empacotadas têm um comprimento de 20 centímetros a 20 metros e um diâmetro interno de 2 a 10 milímetros. São feitas de metal, vidro ou plástico. As colunas de vidro são normalmente retas ou em forma de um ou mais U's, em que cada braço do U tem um comprimento de, aproximadamente, 100 cm. Colunas de metal ou plástico são facilmente dobradas e acomodadas. Podem ser usadas colunas de vidro dobradas mas são difíceis de encher. As colunas de metal podem ser feitas de cobre, cobre-níquel, ou aço inoxidável. As de plástico podem ser feitas de polietileno ou *nylon*. No entanto é preciso ter atenção para que a fase líquida não dissolva o plástico à temperatura de ensaio. A grande vantagem do plástico é a facilidade com que pode ser dobrado. Contêm um

empacotamento de uma camada fina de um material sólido de suporte (ex. diatomite) que é revestido com uma fase estacionária líquida ou sólida. Os absorventes podem ser carvão, gel de sílica ou alumina. Todos eles tendem a absorver água e devem ser ativados antes de serem usados. Muitas vezes os absorventes estão demasiado ativos ou revelam picos que não deveriam existir. Ambos estes efeitos indesejáveis podem ser contornados revestindo o absorvente com uma pequena percentagem (0,5 a 2%) de um líquido não volátil como o esqualeno ou dinonilo ftalato. Assume-se que o diâmetro da coluna é igual na sua extensão e que o empacotamento é uniforme. Isto não é rigorosamente verdade e quaisquer irregularidades diminuem a eficiência do equipamento. Para evitar isto, o diâmetro da coluna não deve ter dimensões superiores a vinte vezes o diâmetro da partícula e o material de suporte deve ser bem classificado com uma gama de diâmetro de partícula de 20%. Tamanhos de partícula convenientes para colunas de diferentes comprimentos e perda de pressão de cerca de meia atmosfera durante os ensaios são: 100cm, 120-1240 mesh; 200cm, 80-100 mesh; 5 metros, 50-60 mesh; 10m, 35-45 mesh absorvidos [27], [28], [30].

Não é difícil revestir colunas dobradas até 3 metros se o empacotamento for transportado por ar comprimido. Este é colocado na ponta final da coluna e soprado para a mesma com uma pressão de 10-20 psi. Este procedimento pode ser aplicado a qualquer tipo de coluna e, normalmente, acelera o processo de enchimento sem diminuir a eficiência da mesma. A natureza do revestimento determina qual o tipo de materiais que serão mais fortemente absorvidos [27], [28], [30].

4.2.2.2. Colunas Capilares

As colunas capilares podem ser feitas de *nylon* (barato, mas não pode ser usado acima dos 100°C), vidro (frágeis e podem ser difíceis de revestir), cobre, cobre-níquel ou aço inoxidável. As colunas de metal são mais caras, mas são robustas e podem ser usadas a temperaturas mais elevadas. Têm um diâmetro interno muito pequeno, na ordem das dezenas de milímetros, 0,1 a 1,0 mm, e comprimentos entre os 25 e os 60 metros. São montadas dobradas num termóstato adequado. Quando as colunas capilares são pequenas é preciso um cuidado extra na projeção do sistema de injeção, detetor e todas as junções entre eles. Existem dois tipos de colunas capilares: WCOT (*Wall Coated Open Tubular*) e SCOT (*Support-coated Open Tubular*). As WCOT consistem em tubos capilares cujas paredes estão revestidas com uma fase estacionária líquida. Nas SCOT, as paredes são revestidas com uma fina camada de suporte de diatomito, na qual foi absorvida a fase

estacionária. Estas são, normalmente, menos eficientes do que as WCOT. O processo mais usado para revestir uma coluna capilar é passar uma pequena quantidade de uma solução da fase estacionária (normalmente cerca de 10 % num solvente volátil como cloreto de metileno ou éter metílico) pela coluna a uma velocidade constante entre os 10 e os 50 cm/minuto. É depositado um filme fino de solução nas paredes do tubo. O maior problema no revestimento é evitar a formação de falhas no revestimento ainda instável antes que a solução atravesse a coluna e o solvente se evapore. Isto pode ser evitado fazendo a coluna vibrar aquando a passagem da solução. Ambas as colunas (WCOT E SCOT) são mais eficientes que as colunas empacotadas. A absorção molecular e a velocidade de progressão ao longo da coluna requerem um controlo de temperatura na ordem das décimas de grau para se obterem resultados precisos. A temperatura ótima da coluna depende do ponto de ebulição da amostra. Uma temperatura ligeiramente acima do ponto de ebulição desta resulta em tempos de eluição dos 2 aos 30 minutos. Reduzir a temperatura aumenta o grau de separação, mas pode resultar em tempos mais longos de eluição. A escolha da fase móvel (gás) é muito importante. O hidrogénio é o mais eficiente, mas o hélio tem uma gama maior de caudais comparáveis com o hidrogénio em eficiência, com a vantagem acrescida de não ser inflamável e funciona com mais tipos de detetores. Por estes motivos, o hélio é o gás mais utilizado [27 - 31].

4.2.3. Detetores

Existem vários detetores possíveis. Detetores diferentes têm diferentes tipos de seletividade. Um detetor não seletivo deteta todas as substâncias exceto o gás inerte da fase móvel. Um detetor seletivo deteta uma gama de substâncias com uma propriedade física ou química em comum e um detetor específico deteta uma única substância química. Os detetores podem também ser classificados dependendo do fator que estão a medir: concentração ou massa. O sinal de um detetor dependente da concentração está relacionado com a concentração do soluto no mesmo e, normalmente, não destrói a amostra. Os detetores dependentes da massa destroem a amostra e o sinal é relativo à taxa à qual cada molécula de soluto entra no mesmo. Na tabela 6 estão resumidos alguns tipos de detetores e as suas características [29], [31].

Tabela 6 - Sumário de detetores comuns em cromatografia gasosa [29], [30].

Detetor	Tipo	Gases de suporte	Seletividade	Detetabilidade (g)
Ionização de chama (FID)	Massa	Hidrogénio e ar	Substâncias orgânicas essencialmente	1×10^{-10}
Condutividade térmica (TCD)	Concentração	Referência	Universal	1×10^{-9}
Árgon	Massa	Árgon	Substâncias orgânicas essencialmente	-----
Captura de electrões (ECD)	Concentração	Compensação	Halogenetos, nitratos, nitrilos, peróxidos, anidridos, compostos organometálicos	5×10^{-14}
Azoto-fósforo	Massa	Hidrogénio e ar	Azoto, fósforo	1×10^{-11}
Chama fotométrica (FPD)	Massa	Hidrogénio, ar e oxigénio	Enxofre, fósforo, estanho, boro, arsénio, cromo, selénio, germânio	1×10^{-10}
Foto-ionização (PID)	Concentração	Compensação	Hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, cetonas, estes, aldeídos, aminas, organosulfurados,	2×10^{-12}

Os mais comuns são FID (*Flame Ionization Detector*), TCD (*Thermal Conductivity Detector*) e o detetor de Árgon [29].

4.2.3.1. FID (Detetor de Ionização de Chama)

O CINFU dispõe de um detetor FID (figura 13). O efluente da coluna é misturado com hidrogénio (cerca de 50% da mistura) e ar inflamado. O caudal deve variar entre os 20 e os 200 ml/minuto e o corpo do detetor deve ser limpo com ar com um caudal entre 400 e 2000 ml/minuto. Durante os ensaios, o gás de suporte (hidrogénio ou ar) devem estar limpos. Os compostos orgânicos ardem na chama e produzem iões e electrões que conseguem conduzir electricidade através da mesma. Um potencial eléctrico elevado (entre 100 e 300 volts, o suficiente para uma corrente de saturação e possibilitar a deteção de todos os iões e electrões produzidos) é aplicado na ponta do maçarico, para determinar a velocidade de formação de iões, e um eléctrodo coletor está localizado em cima da chama.

A corrente resultante da pirólise de qualquer composto orgânico é medida. O detetor não deve aquecer ao ponto de se dar o efeito termiónico. Se isto acontecer, vai gerar uma elevada instabilidade e no gráfico resultará um elevado sinal de fundo. Por esta razão, o eléctrodo coletor deve estar, pelo menos, 1 centímetro acima do topo visível da chama. O facto de o FID ser dependente da massa e não da concentração tem a vantagem de que qualquer alteração no caudal da fase móvel não afeta a eficiência do detetor. A resposta que este apresenta aos compostos orgânicos é aproximadamente proporcional à quantidade de carbono que estes contêm. No entanto, este facto não se verifica para compostos oxigenados ou que contenham azoto, que resulta numa resposta menor do que a esperada pelo seu conteúdo em carbono. O FID tem grande sensibilidade, uma gama elevada de resposta, produz pouca poluição sonora (2×10^{-4} amperes), é de simples instalação e não tem dimensões críticas. É também fácil de ser usado e é bastante apropriado para colunas capilares. É necessária uma calibração para obtenção de resultados quantitativos. Esta depende do desenho do detetor e do caudal. Por isso, devem-se usar condições padrão de operação [29 - 31].

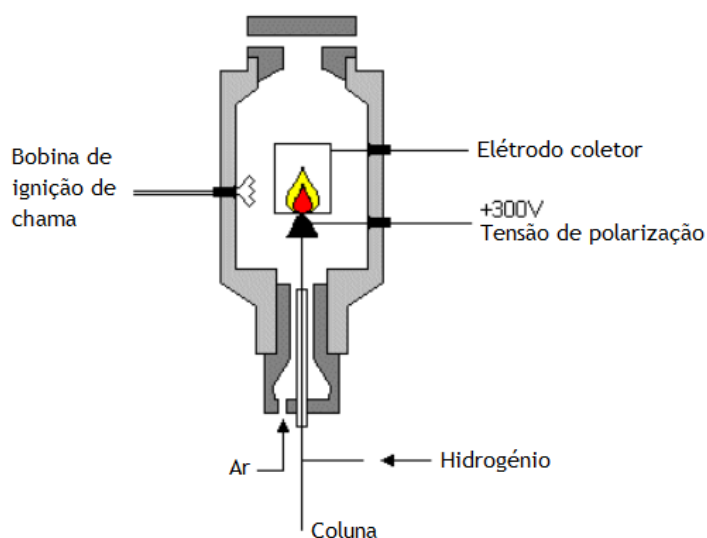


Figura 13 - Esquema de um Detetor de Ionização de Chama (FID) [26].

4.2.3.2. TCD (Detetor de Condutividade Térmica)

A cromatografia gasosa só começou a ser mais usada em 1954, quando Ray introduziu o *katharometer* (TCD) como detetor. Foram anteriormente usados por Philips na cromatografia gasosa por deslocamento. Embora esta técnica tenha sido desenvolvida um pouco antes da cromatografia de eluição, tem várias desvantagens, o que fez com que deixasse de ser usada [30].

Os TCDs consistem num fio metálico aquecido eletricamente colocado numa corrente de gás. A temperatura depende das propriedades do gás que o atravessa. Alterações na composição do gás alteram a condutividade térmica e, também, a temperatura e resistência do fio. A eluição das substâncias é determinada pelo registo das alterações da resistência. Os melhores TCDs usados atualmente podem detetar mudanças na composição de gases como o hidrogénio ou azoto na ordem de 1 parte por milhão. Sensibilidade desta ordem exige uma sensibilidade térmica e elétrica extraordinariamente elevadas e é, de certa forma, surpreendente que esta estabilidade possa ser atingida com um equipamento relativamente simples. O TCD moderno consiste em dois indicadores de condutividade térmica semelhantes construídos no mesmo bloco de latão maciço. Um serve como referência e é colocado na corrente de gás de suporte puro enquanto o outro é colocado na corrente de gás que emerge da coluna. Os efeitos de oscilações menores no caudal, temperatura ambiente e pressão são altamente reduzidos. Para a elevada estabilidade é importante que os dois indicadores balanceados sejam réplicas tão exatas quanto possível um do outro. Os fios devem ter exatamente a mesma resistência (dentro de 0,1%) e devem ser montados congruentemente nos canais respetivos. Como o TCD mede a concentração instantânea do gás à medida que este vai passando, o cromatograma que se obtém é do tipo diferencial e consiste num número de picos cujas áreas correspondem à quantidade de cada substância. São universais e podem ser usados para detetar qualquer substância além da fase móvel, desde que as suas condutividades térmicas sejam diferentes da fase móvel, à temperatura de deteção. Os FIDs são principalmente sensíveis a hidrocarbonetos, mais do que os TCDs. No entanto, são destrutivos, o que constitui uma desvantagem em relação aos TCDs que, por não serem destrutivos, podem operar em série, permitindo uma deteção complementar dos mesmos eluentes [29 - 31].

4.2.3.3. Detetores de Árgon

Os detetores de Árgon são feitos de bronze e têm um isolamento de teflon ou cerâmico (figura 14). A fonte radioativa, na forma de um pedaço de ouro fino ou folha de liga de prata, pode conter de 20 a 50 microcuries de um emissor α ou, mais comum, de 10 a 50 microcuries de um emissor β . Qualquer que seja a fonte deve ser suficientemente poderosa para dar uma corrente de fundo de cerca de 10^{-8} amperes. A caixa do detetor é geralmente ligada à terra e o ânodo é carregado com uma voltagem de 3×10^2 a 2×10^3 volts. O campo eletromagnético que se estabelece ao longo da resistência de 10^7 a 10^8 ohm, conectada entre a terra e o lado de baixa voltagem da fonte de energia, é medido por um amplificador eletrômetro [30].

O detetor de árgon simples é o menos satisfatório dos três. Tem uma poluição sonora relativamente elevada e a sua resposta deixa de ser linear em concentrações de vapor acima de uma parte em 2×10^3 de árgon. É também o menos sensível devido à baixa eficiência de ionização (cerca de 10^{-4}). Além disso, o seu volume amplo significa que só pode ser usado com colunas empacotadas. O limite inferior de detetabilidade é cerca de 2 partes de um vapor orgânico em 10^8 de árgon, dando um intervalo linear à volta dos 2×10^4 , o que é mais ou menos o mesmo que um bom TCD. No entanto, são precisas algumas precauções para assegurar a estabilidade do caudal. Normalmente é suficiente fornecer todo o equipamento com árgon a pressão ou caudal constantes [30].

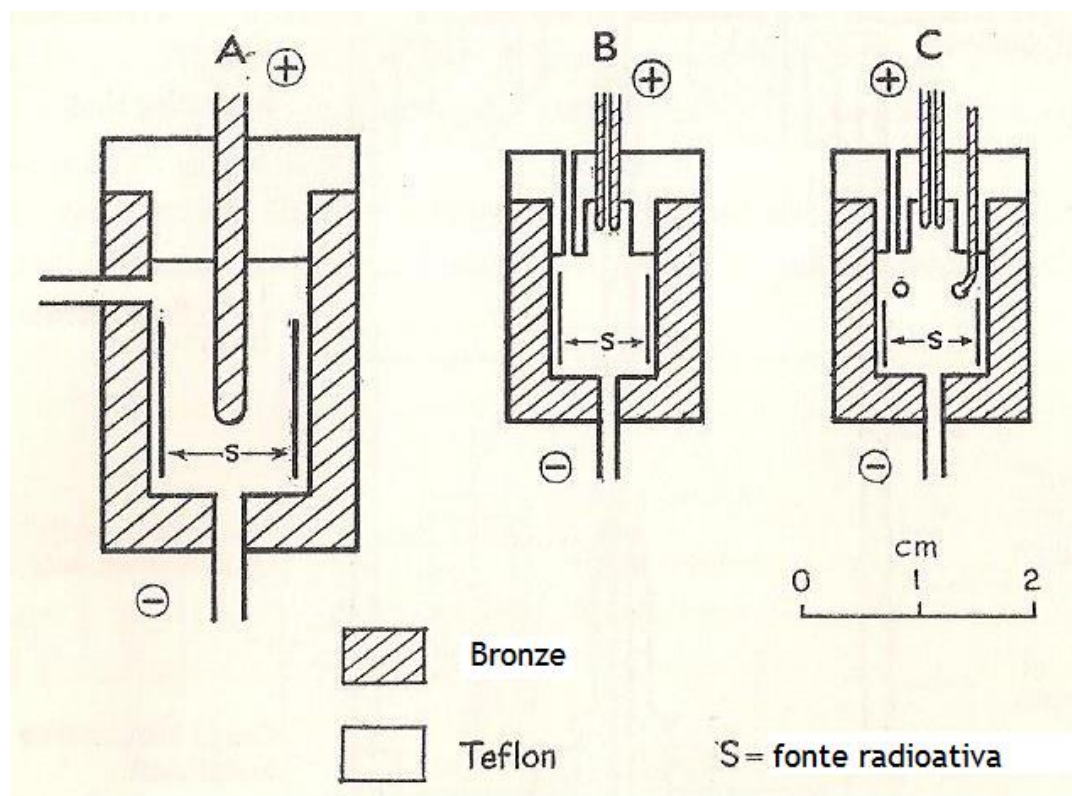


Figura 14 - Detetores de Árgon (a) simples, (b) pequeno, (c) tríodo [30].

O detetor pequeno foi especificamente desenhado para o uso com colunas capilares, mas é trinta vezes mais sensível que o detetor simples e veio substituí-lo. O ânodo é concebido para proporcionar um campo magnético na zona à sua volta com uma elevada eficiência de ionização. Quando o fluxo da coluna capilar é conduzido através de um pequeno furo no ânodo, as reações entre o árgon e o vapor orgânico acontecem num volume na ordem de alguns milímetros cúbicos perto da ponta do ânodo. No entanto, alguma reação pode ocorrer fora desta região e é necessário, quando se usam colunas capilares, uma limpeza contínua do detetor com árgon limpo (cerca de 50 ml/min), que entra no mesmo através de um tubo colocado no lado oposto ao do ânodo. Quando o

detetor é usado com uma coluna empacotada, o efluente da coluna é levado para este pela porta de limpeza e parte passa efetivamente para o ânodo. No entanto, o *design* do detetor é crítico. Sob as melhores condições, o detetor é linear até concentrações de cerca de 1 parte de vapor orgânico em 500 partes de árgon e o intervalo linear é acima dos 10^6 . Trata-se de um detetor quantitativo e não sensível [30].

O detetor “tríodo” tem praticamente a mesma estrutura do detetor pequeno, mas inclui um terceiro eletrodo em forma de anel perto do ânodo. A sensibilidade aumenta assim trinta vezes, bem como o intervalo linear que passa a ser igual a 10^8 . O limite de detecção é de cerca de 3 partes de vapor orgânico em 10^{11} de árgon. O terceiro eletrodo funciona da seguinte maneira: eletrões provenientes da fonte radioativa aproximam-se do ânodo através de um feixe em forma de um lápis afiado. O eletrodo foi desenhado de forma a evitar este feixe. Este capta uma elevada porção dos iões positivos gerados pela reação do árgon, mas não capta nenhum dos iões primitivos. A corrente de fundo é assim reduzida de 10^{-8} amperes para 10^{-11} amperes. O ruído também é significativamente reduzido. A adição de um segundo eletrodo pode aumentar ainda mais a sensibilidade [30].

Os detetores de árgon podem ser construídos de modo a terem uma sensibilidade elevada, mas têm de ser tomadas algumas precauções para assegurar que o gás que sai da coluna, na ausência de vapores eluídos, não contém contaminantes. Claramente, qualquer decomposição da fase estacionária irá resultar num sinal positivo e na instabilidade da linha base. É por isso essencial o uso de fases líquidas da mais elevada qualidade e é aconselhável submeter uma nova coluna a uma temperatura acima daquela à qual vai ser utilizada, durante algum tempo. A água diminui severamente a eficiência devido à sua elevada afinidade a eletrões, que diminui tanto a concentração como a energia dos eletrões. A concentração de átomos de árgon ativado é assim altamente reduzida na presença de vapor de água e, para uma operação satisfatória dos detetores de árgon, a quantidade de vapor de água deve ser abaixo dos 20ppm. Outros gases não ionizados pela colisão com o árgon ativo reduzem a energia eletrónica diminuindo a sensibilidade. Os contaminantes deste tipo mais comuns e as suas concentrações máximas admissíveis são: dióxido de carbono (100ppm); oxigénio (300ppm); hidrogénio e azoto (1000ppm). O cilindro de árgon é normalmente suficientemente puro para não haver problemas, exceto devido ao vapor de água. Deve-se passar sempre árgon no cilindro antes de ser utilizado [30].

A perda de sensibilidade é quase sempre consequência da difusão do ar através do tubo de ligação. Por esta razão, é melhor usar tubos de metal unidos por gases em todas as linhas de gás. Se forem usados tubos de plástico ou borracha, devem ter uma parede espessa e devem ser o mais curtos possível. A sensibilidade deste detetor a diferentes

substâncias varia consideravelmente, mas, para a maioria dos compostos orgânicos com pesos moleculares acima dos 100, a resposta é proporcional à concentração em peso. Quando se analisam substâncias com pesos moleculares abaixo dos 100 é necessária uma calibração. Não apresenta resposta ou uma resposta negativa a materiais a substâncias inorgânicas, tais como: gases nobres, hidrogénio, azoto, oxigénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e fluorocarbonetos. Algumas substâncias orgânicas apenas apresentam uma resposta entre 1% a 10% da esperada, tais como: metano, etano, acetonitrilo e propanonitrilo. Algumas substâncias podem ser usadas para diluir soluções, uma vez que não é esperado que apresentem resposta ao método, entre as quais: sulfureto de hidrogénio, sulfureto de carbonilo, dissulfeto de carbono, óxidos de azoto, amónia, fosfina, acetileno e etileno. Os detetores de árgon devem ser usados com cuidado quando se analisam compostos que contenham halogéneo, pois os átomos deste têm uma elevada afinidade eletrónica e tendem a absorver eletrões livres. Neste caso usam-se detetores com voltagens elevadas e o sinal deve ser verificado para garantir a linearidade com concentrações dentro da gama exigida. O uso de detetores pequenos é mais aconselhável aqui [30].

4.2.4. Cromatograma

A primeira experiência de sucesso usando a cromatografia de eluição foi feita por James e Martin em 1952 que separaram misturas de ácidos gordos numa coluna com um óleo de silicone suportada em diatomite. Determinaram as quantidades dos ácidos separados à medida que saíam da coluna através de um dispositivo de titulação automática. A figura 15 mostra um dos seus cromatogramas originais (titulação vs. tempo). Este tipo de cromatograma de degraus em que a altura de cada degrau corresponde à quantidade de cada substância separada é conhecido como um cromatograma integral. O cromatograma diferencial mais comum é obtido a partir do seu integral, traçando a tangente à curva como função do tempo [30].

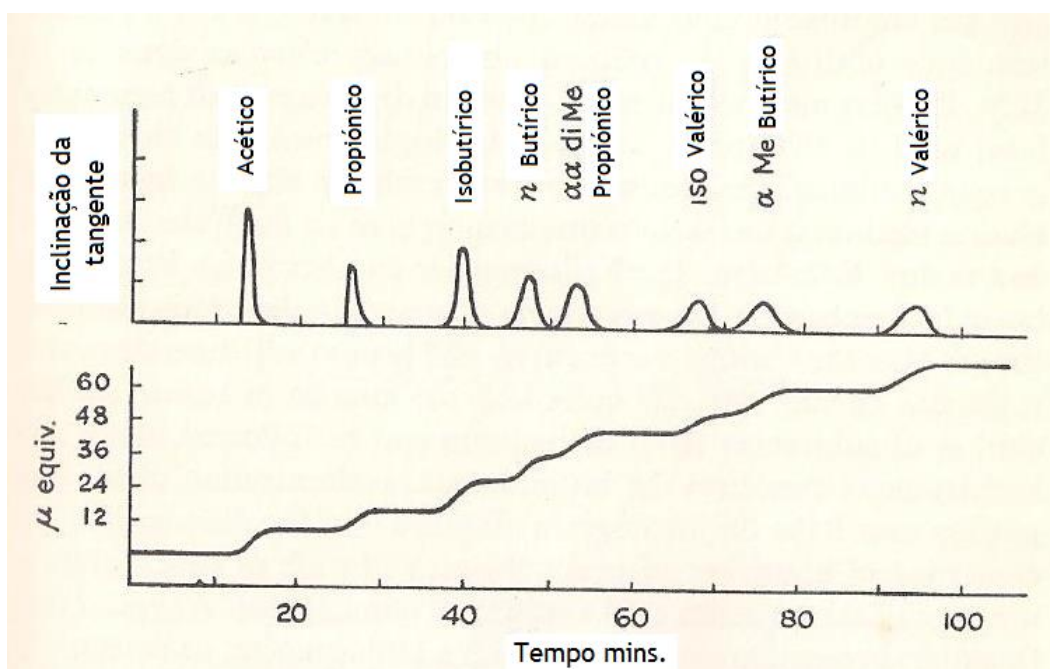


Figura 15 - Cromatograma de ácidos gordos por James e Martin. Comprimento da coluna = 3,35m (11 ft); temperatura = 137°C; fase líquida = óleo de silicone + 10% de ácido esteárico; detecção por titulação [30].

Atualmente, os resultados do ensaio são apresentados num cromatograma diferencial (figura 16). Este consiste numa linha base e um número de picos. A análise quantitativa é feita através da área abaixo dos mesmos [28].

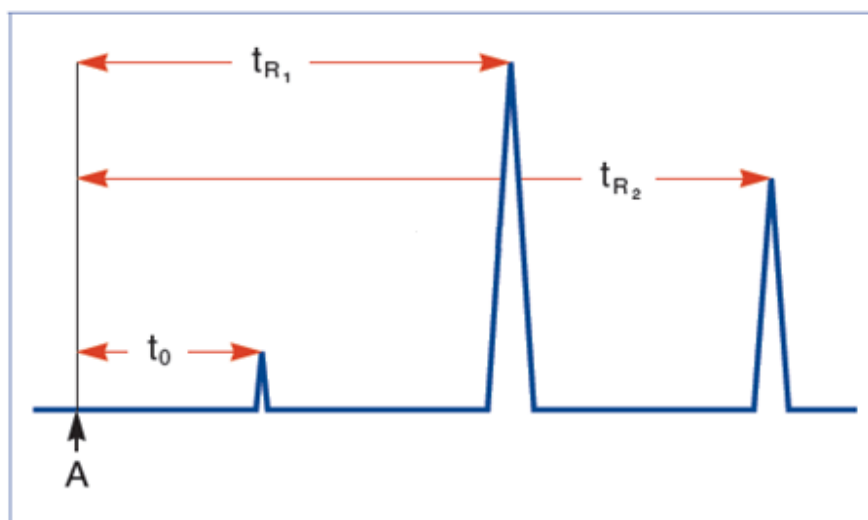


Figura 16 - Exemplo de um cromatograma. A - ponto de partida; t_0 - tempo de retenção da primeira substância; t_{R1} - tempo de retenção da segunda substância; t_{R2} - tempo de retenção da terceira substância [28].

Uma substância pode ser identificada pelo seu tempo de retenção, através da fórmula $t_{Ri} = t_0 + t_{Ri}'$ em que t_0 é o tempo que a substância reside na fase móvel, ou seja, o

tempo que esta requer para migrar através do sistema cromatográfico sem interagir com a fase estacionária; t_{Ri} é o tempo de retenção, ou seja, é o intervalo entre o pico i e o ponto de injeção; t_{Ri}' é o tempo de retenção na fase estacionária. Existe também o fator de capacidade k' . Este é específico para cada substância e constante em condições constantes. É calculado por $k'_i = \frac{t_{Ri} - t_0}{t_0}$ [28].

Na interpretação quantitativa de um cromatograma é, normalmente, necessário medir as áreas abaixo dos picos, mas para algumas aplicações basta medir as alturas dos mesmos. As áreas dos picos podem ser medidas manualmente, se os cromatogramas forem impressos em papel quadriculado ou de linhas. Hoje em dia, os equipamentos vêm acompanhados de um software que permite tratar os dados automaticamente, sem serem necessários cálculos manuais [30].

No entanto, um dos maiores problemas desta técnica é a identificação dos compostos separados, de uma mistura cuja composição é desconhecida. Os picos podem ser identificados quando comparando com cromatogramas de soluções com uma só substância, comparando os tempos de retenção. Se a termostatização da coluna for pobre, é melhor adicionar à mistura desconhecida os compostos conhecidos um a um e procurar picos coincidentes. Infelizmente, picos coincidentes não são 100% conclusivos a não ser que a mistura inicial não tenha muitos compostos. Se a proximidade entre os picos for muito elevada, também se torna muito complicado a sua identificação e quantificação. A confiança nos resultados pode ser aumentada repetindo a experiência numa coluna constituída por uma fase líquida com uma polaridade muito diferente. Contudo, para existir mesmo certeza, a identificação deve ser feita através de métodos que não dependem da área, pressão de vapor ou ponto de ebulição das substâncias. Os métodos mais comuns de identificação já foram referidos anteriormente: infravermelhos, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de massa. Apesar da ressonância magnética nuclear e da espectroscopia de massa não serem sensíveis a pequenos vestígios de contaminantes, como água e dióxido de carbono, estes devem ser eliminados quando a identificação é feita com infravermelhos, pois ambas têm uma absorção na região dos 800 aos 3.500 cm^{-1} . Para a remoção da água pode-se usar perclorato de magnésio. No caso do dióxido de carbono, pode-se usar hidróxido de potássio em etilenoglicol. Os três métodos mencionados são bastante sensíveis e permitem identificações de substâncias até aos 10^{-7} molar [30].

5. Procedimento Experimental

5.1. Espectrofotometria UV-VIS

O procedimento de ensaio realizado para esta técnica segue a descrição da norma WV PV 3925.

- **Soluções - Padrão**

Na tabela 7 estão descritos os reagentes usados.

Tabela 7 - Características dos reagentes utilizados para a preparação das soluções padrão para cromatografia gasosa.

Reagente	Marca	Características
Formaldeído (HCHO)	Scharlau	37% (w/w) ~10% metanol
Iodo (I ₂)	Scharlau	Extra puro
Tiossulfato de sódio pentahidratado (Na ₂ S ₂ O ₃ ·H ₂ O)	Scharlau	-----
Hidróxido de sódio (NaOH)	Scharlau	Pellets
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	-----	c = 1g/l
Amido (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Merck	Para análise
Acetilacetona (C ₅ H ₈ O ₂)	Acros Organics	Concentração>99%
Acetato de amónio (C ₂ H ₃ O ₂ NH ₄)	Fisher Scientific UK	-----

A partir dos reagentes apresentados na tabela 7 preparam-se soluções com as concentrações especificadas na norma:

- Iodo = 0,05 mol/l
- Tiossulfato de sódio pentahidratado = 0,01 mol/l

- Hidróxido de sódio = 1 mol/l
- Ácido sulfúrico = 1 mol/l
- Acetilacetona = 0,4% (v/v)
- Acetato de amónio = 2,6 mol/l

Para a calibração do equipamento foram preparadas 7 soluções padrão com diferentes concentrações de formaldeído: 0 mg/l; 0,75 mg/l; 1,5 mg/l; 3,0 mg/l; 7,5 mg/l e 15 mg/l.

Na norma refere que se deve colocar, num recipiente de 1000 ml, 1 g de formaldeído, aproximadamente, e o perfazer com água destilada. No entanto, para poupança de recursos, a solução foi preparada num balão volumétrico de 500 ml, ou seja, a massa de formaldeído passou a ser de 0,5 g. A solução usada para a preparação da solução com concentração 1 g/l tinha uma concentração em formaldeído de 37% e uma densidade de 1,09 g/cm³. Tem-se então:

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ ml} & \text{—————} & 1,09 \text{ g} \quad \quad x = 0,5/1,09 = 0,45 \text{ ml de formaldeído} \\ x & \text{—————} & 0,5 \text{ g} \quad \quad 0,45/0,37 = 1,24 \text{ ml de solução de formaldeído} \end{array}$$

Para determinar a concentração exata desta nova solução de formaldeído fez-se uma titulação. Foram misturados 20,0 ml da mesma com 25,0 ml de solução de iodo e 10,0ml de solução de hidróxido de sódio. Manteve-se a mistura em repouso, sem exposição à luz, durante 15 minutos. Adicionaram-se então 15,0 ml de ácido sulfúrico. O excesso de iodo foi titulado com a solução de tiosulfato de sódio. No final da titulação, adicionaram-se umas gotas de solução de amido como indicador. Repetiu-se o procedimento duas vezes. Paralelamente, o mesmo foi feito, mas usando água destilada em vez da solução de formaldeído. A concentração da solução de formaldeído foi então calculada pela expressão (expressão da norma):

$$c(\text{HCHO}) = \frac{(V_0 - V) \times 15 \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 1000}{20}$$

Em que:

- $c(\text{HCHO})$ é a concentração de formaldeído em mg/l;

- V_0 é o volume do tiossulfato de sódio usado na titulação da solução com água destilada;
- V é o volume de tiossulfato de sódio usado na titulação da solução de formaldeído;
- $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ é a concentração da solução de tiossulfato de sódio em mol/L.

Os volumes medidos foram de 18,80 ml, 18,60 ml e 17,90 ml o que dá uma média de 18,43 ml. No caso da titulação com a água destilada, o valor medido foi de 22,3 ml. A solução de tiossulfato de sódio foi feita a partir de tiossulfato sódio penta-hidratado, cuja massa molar é 248,18 g/mol. Ou seja, para uma concentração de 0,1 mol/L teriam de ser pesadas 24,818g de tiossulfato de sódio penta-hidratado. Mais uma vez, para poupança dos reagentes, foram apenas preparados 200 ml de solução, o que equivalia a um peso de 4,9636 g. A massa pesada foi de 4,9304 g, o que equivale a uma concentração de 0,0993 mol/L.

Substituindo na equação anterior:

$$c(\text{HCHO}) = \frac{(22,3 - 18,43) \times 15 \times 0,0993 \times 1000}{20} = 288,31 \text{ mg/l}$$

A partir daqui, fizeram-se as soluções padrão com as concentrações indicadas. Foram apenas preparados 25ml de cada uma em balões volumétricos. Paralelamente prepararam-se as soluções de acetilacetona ($3,72 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) e acetato de amónia (200 g/cm^3). Posteriormente, misturaram-se, num frasco, 10,0 ml de água destilada, 10,0 ml de acetato de amónia e 10,0 ml de acetilacetona. Fechou-se o frasco e aqueceu-se num banho de 40 °C, durante 15 minutos. A quantidade de substância dentro do frasco, a temperatura e o tempo do banho não devem ser suficientes para causar uma elevada pressão interna de maneira a que este quebre. Após os 15 minutos, retirou-se o frasco do banho e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente, durante 1h. Repetiu-se o mesmo procedimento para as diferentes soluções de formaldeído. A acetilacetona é adicionada para formar um composto, que confere a cor amarela à solução, quando reage com o formaldeído.

- **Extração do formaldeído das amostras**

Reagentes:

- Acetato de amônia (tabela 7)
- Acetilacetona (tabela 7)
- Água destilada
- Cloreto de Cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da Panreac

Foram feitos ensaios a três tipos de materiais:

- HDPE de um recipiente plástico 
- POM fornecido pela SOVE
- Aglomerado de madeira fornecido pela JOMAL

Recorreu-se ao aglomerado de madeira por conter resina ureia formaldeído, pois não era possível arranjar amostras deste material. Tal como indica na norma, este tem de ser submetido a uma secagem em cloreto de cálcio, durante 24h.

As amostras, tal como indica na norma, devem ter dimensões de 40mm x 100mm x espessura, com um furo de diâmetro de 1mm a 2mm, localizado no centro, a 10mm do topo (figura 17). Foram analisadas 6 amostras.



Figura 17 - Amostras de aglomerado de madeira usadas para ensaios, com as dimensões especificadas na norma.

Colocaram-se as amostras dentro de recipientes de polietileno de 1 l, seguras por um gancho (figura 18). Condicionaram-se durante 24h a 25 °C (condicionamento segundo a norma ISO 554 - 23/50). Após as 24h, adicionam-se 50ml de água destilada e colocam-se as amostras numa estufa, durante 3h, a 60 °C.

Após as 3h as amostras arrefeceram à temperatura ambiente durante 1h. Repete-se o procedimento seguido com as soluções padrões de formaldeído. No final, analisaram-se as soluções resultantes, com um comprimento de onda de 412 nm.

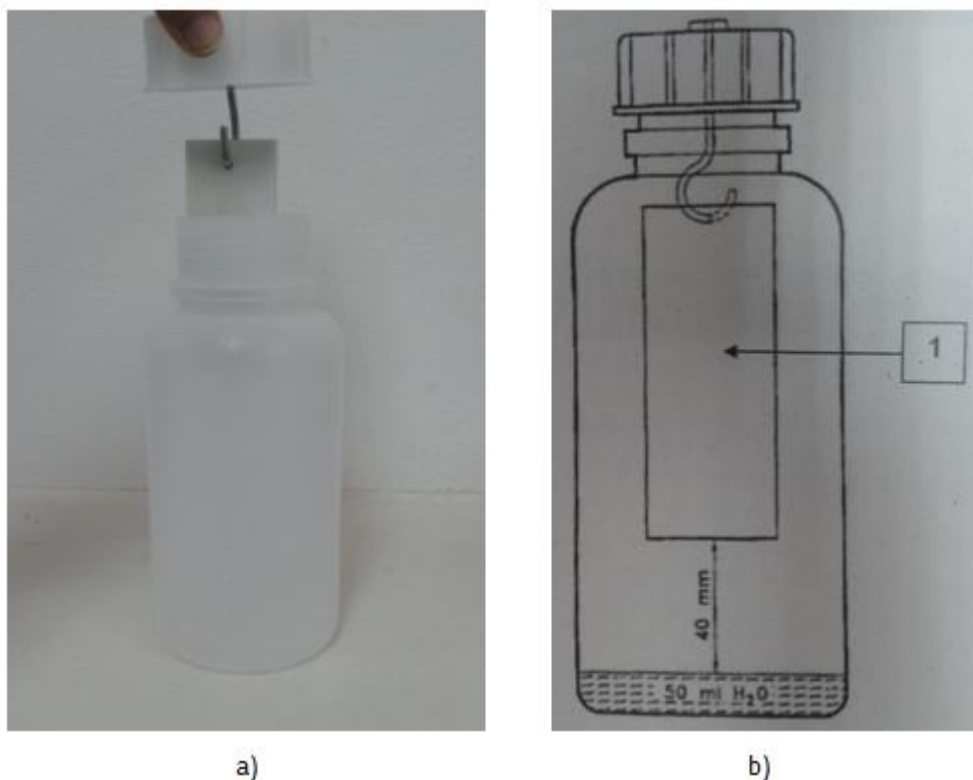


Figura 18 - Montagem das amostras: a) amostra real de resina ureia-formaldeído; b) esquema de uma montagem, 1 - amostra.

5.2. Cromatografia Gasosa

O procedimento experimental realizado seguiu a norma WV PV 3341 fornecida pelo CINFU. Esta define o método para determinação da emissão de combinações orgânicas, mais especificamente a partir da quantificação da emissão de carbono.

- **Calibração**

Os reagentes usados estão descritos na tabela 8.

Tabela 8 - Características dos reagentes utilizados para preparação das soluções padrão de calibração para emissões de carbono em cromatografia gasosa.

Reagente	Marca	Características
Acetona	Sigma - Aldrich	Concentração > 99,5%
Butan-1-ol	Sigma - Aldrich	Concentração > 99,5%

Para a calibração devem ser preparadas 7 soluções com concentrações de: 0,1 g; 0,5 g; 1 g; 5 g; 10 g; 50 g; 100 g de acetona por litro de butan-1-ol, tal como indica na

norma. Para poupança de recursos foram preparados 50 ml de cada solução. O solvente foi o butan-1-ol. Esta calibração é feita para a medição da emissão de carbono.

Se for pretendido medir a emissão de uma outra substância isolada devem ser preparadas soluções, com as mesmas concentrações referidas anteriormente, da substância cuja medição da emissão se pretende, num solvente cujo ponto de ebulição seja superior a 120 °C.

A norma refere que devem ser introduzidos $2 \mu\text{l} \pm 0,02 \mu\text{l}$ de solução por cada 10 ml de volume de recipiente (figura 19). Os recipientes usados pelo CINFU têm um volume de 20 ml, por isso foram introduzidos $4 \mu\text{l} \pm 0,02 \mu\text{l}$ de solução em cada um. Os recipientes são climatizados a 120 °C durante 1h antes da injeção na coluna. Devem-se fazer 3 medições para cada solução.



Figura 19 - Recipiente usado para cromatografia gasosa com um cromatógrafo GC-2010 Plus.

- **Amostras**

Foram ensaiadas 3 amostras de aglomerado de madeira. Este material foi escolhido por ter sido usado em espectrofotometria UV-Vis e por ser mais fácil de conseguir as amostras com as condições impostas pela norma.

O material de ensaio não precisa de um condicionamento prévio, a não ser no caso de materiais naturais (algodão, madeira, couro, lã). A madeira foi seca com cloreto de cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durante 24h. O cloreto de cálcio foi previamente seco numa estufa, a 200 °C durante 5h. A madeira foi posteriormente fragmentada em pedaços

com pesos entre 10 mg e 25 mg. A norma refere que devem ser pesados $1,000\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$ de material por cada 10 ml de recipiente. Mais uma vez, devido ao facto de que os recipientes usados pelo CINFU têm um volume de 20 ml, foram pesadas $2,000\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$ e colocadas dentro dos mesmos, tal como mostra a figura 20. Os recipientes são climatizados a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5h antes da injeção na coluna. É injetado 1 ml de mistura gasosa no *split*.



Figura 20 - Amostras ensaiadas de aglomerado de madeira com peso, respetivamente, de 1,9997 g; 1,9997 g e 1,9996 g.

6. Apresentação e análise de resultados

6.1. Espectrofotometria UV-Vis

Tal como referido na introdução, o formaldeído é visível através da cor apresentada pelas soluções. A figura 21 mostra a diferença de cor das soluções padrão desde a solução sem formaldeído (da esquerda) até à solução com uma concentração de 15 mg/l.



Figura 21 - Soluções padrão para análise UV-Vis, com concentrações de 0 mg/l; 0,75 mg/l; 1,5 mg/l; 3 mg/l; 7,5 mg/l e 15 mg/l .

Foi só testada uma amostra inicialmente, exceto no caso do POM. Caso houvesse emissão de formaldeído, seriam feitas os 6 ensaios, como refere a norma WV PV 3925.

6.1.1. HDPE, POM

As amostras teste do HDPE e POM não apresentaram emissão de formaldeído. Tais resultados podiam ser visíveis, sem execução dos ensaios, olhando apenas para a ausência de cor das soluções finais (figura 22). No gráfico da figura 23 estão apresentados os resultados que se obtiveram apenas de uma amostra ensaiada de cada polímero. A norma especifica que os frascos nos quais as amostras são levadas à estufa devem ser de PE, muito provavelmente porque este não emite formaldeído. Tendo este facto em conta, podia-se ter deduzido logo à partida que o HDPE não iria emitir formaldeído.

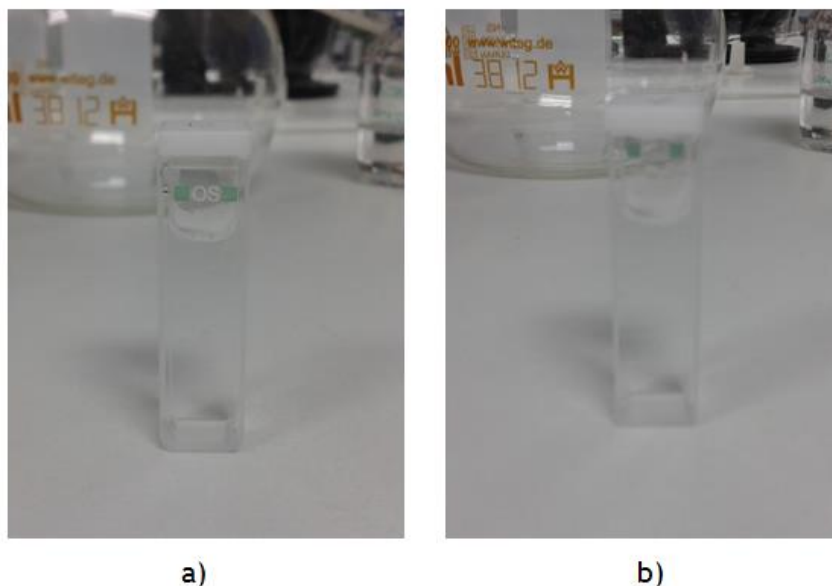


Figura 22 - Soluções para ensaios UV-VIS: a) HDPE; b) POM.

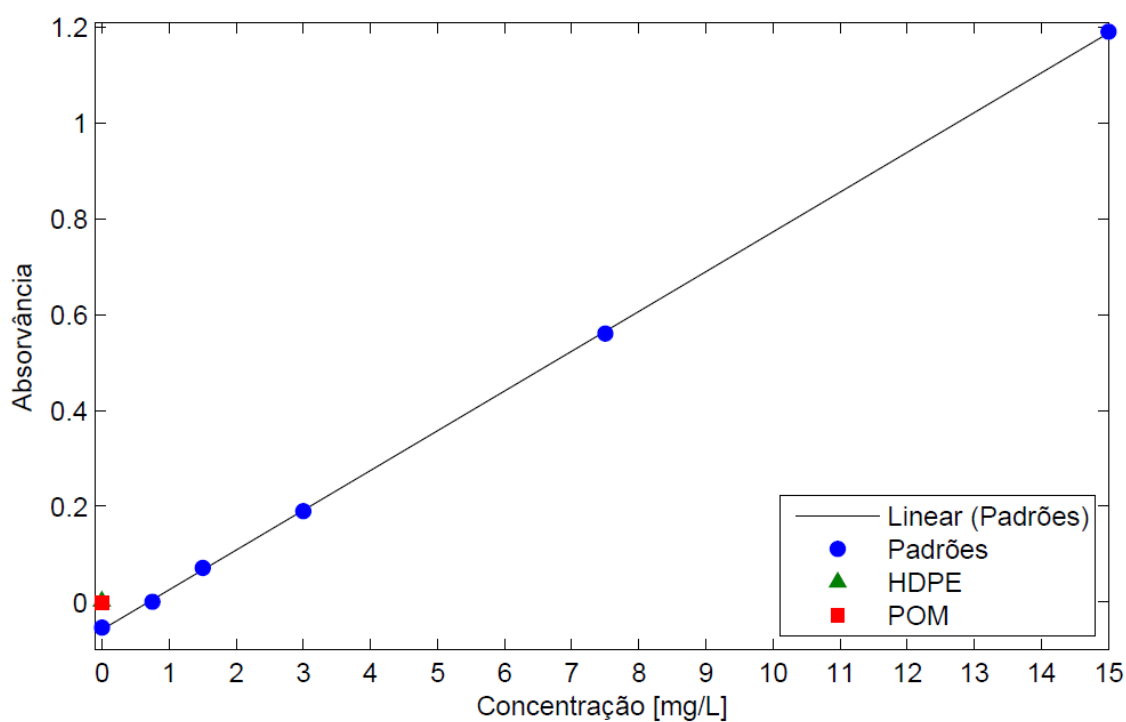


Figura 23 - Gráfico Concentração (mg/l) vs. Absorvância, a 412 nm, com os resultados dos ensaios às amostras HDPE e POM. $y = 0,0838x - 0,0577$.

6.1.2. Aglomerado de madeira

O aglomerado de madeira foi o único material que apresentou emissões significativas de formaldeído. É possível ver a cor amarela esverdeada das soluções finais das 6 amostras na figura 24. É de prever que as concentrações sejam relativamente

diferentes pois a intensidade da cor é também diferente. Isto deve-se ao facto de que um aglomerado de madeira não é homogêneo e, por isso, a quantidade de ligante pode variar significativamente ao longo da sua área.

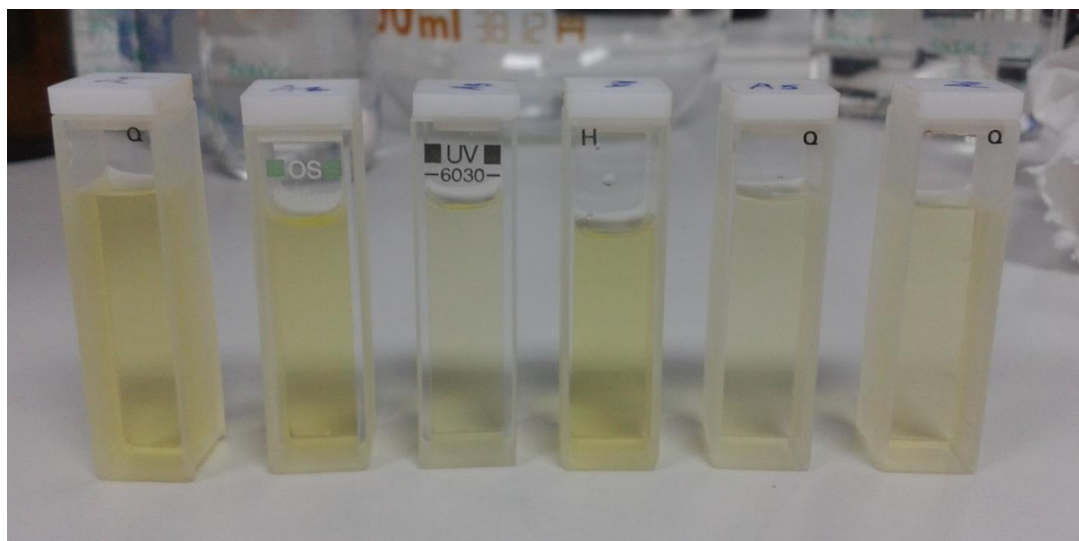


Figura 24 - Soluções para ensaios UV-Vis das 6 amostras de aglomerado de madeira.

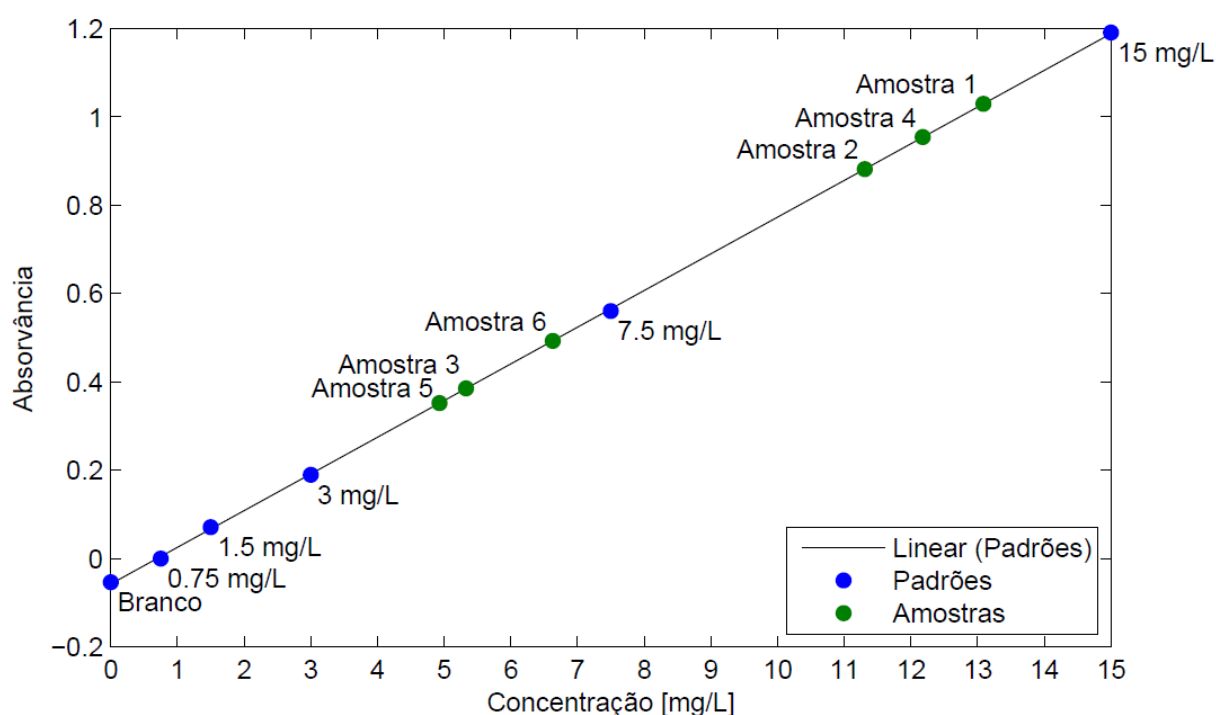


Figura 25 - Gráfico Concentração (mg/l) vs. Absorvância com os resultados dos ensaios às amostras de aglomerado de madeira. $y = 0,0838x - 0,0577$.

Os resultados das medições estão apresentados no gráfico da figura 25. É possível verificar que as soluções das amostras de madeira coincidem com a reta de calibração, de

modo que não é preciso diluir as mesmas. Tal como era de esperar, as concentrações variam, agrupando-se em dois grupos: amostras 3, 5, e 6 e amostras 1, 2 e 4. A zona da placa de onde foram retiradas as amostras 1, 2 e 4 tem mais resina do que a zona de onde foram cortadas as amostras 3, 5 e 6.

Para o cálculo das emissões de formaldeído usou-se a seguinte fórmula da norma WV PV 3925:

$$\frac{(A_s - A_B) \times f \times V \times (100 + H)}{m \times 100} \times F = \frac{mg \text{ HCHO}}{kg \text{ atro specimen}}$$

Em que:

- A_s - absorvância da solução analisada
- A_B - absorvância da solução com água destilada
- f - fator de inclinação da função de calibração ($\mu\text{g/ml}$)
- V - volume da solução absorvente (50 ml)
- H - quantidade de humidade na amostra em percentagem
- m - massa da amostra em grama
- F - fator para estabelecer uma referência entre o resultado da análise e o peso da amostra em kg; $F = 10$
- Atro specimen - material seco

A quantidade de humidade contida em cada amostra foi avaliada pesando as mesmas antes de qualquer tratamento e após secagem na estufa, usando a fórmula fornecida pela norma WV PV 3925:

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

Em que:

- m_0 - massa da amostra depois da secagem em grama
- m_1 - massa da amostra após a secagem em grama

Na tabela 9 estão os resultados das pesagens, bem como as percentagens de humidade.

Tabela 9 - Resultados das pesagens e cálculos de percentagem de humidade das amostras de aglomerado de madeira analisadas.

	Massa Inicial (g)	Massa Após secagem (g)	H (m/m)
Amostra 1	18,2929	16,8811	8,363
Amostra 2	16,3351	15,0339	8,655
Amostra 3	19,024	17,2345	10,383
Amostra 4	19,0554	17,2663	10,362
Amostra 5	17,0378	15,4025	10,617
Amostra 6	19,7284	17,874	10,375
Média	18,2456	16,6154	9,793 ± 0,915

Substituindo na fórmula inicial os valores:

- $f = 1/0,0838 = 11,9331 \mu\text{g/ml}$

O valor do declive é de 0,0838. Como a absorvância (eixo dos yy) não tem unidades e a concentração está em mg/l (eixo dos xx), o declive da reta tem como unidades l/mg. É necessário inverter para mg/l que é igual a $\mu\text{g/ml}$.

- $V = 50,0 \text{ ml}$
- $F = 10$
- $A_B = -0,0534$
- A_s , H e m respetivamente a cada amostra

Obtém-se a seguinte tabela de resultados (tabela 10):

Tabela 10 - Cálculo da quantidade de formaldeído em mg/Kg de material seco.

	A_s	A_B	m (g)	HCHO (mg/Kg de material seco)
Amostra 1	1,0294	-0,0534	18,2929	38,3
Amostra 2	0,8813	-0,0534	16,3351	37,1
Amostra 3	0,3853	-0,0534	19,024	15,2
Amostra 4	0,9541	-0,0534	19,0554	34,8
Amostra 5	0,3518	-0,0534	17,0378	15,7
Amostra 6	0,4926	-0,0534	19,7284	18,2
Média	-----	-----	-----	26,5 ± 10,3

A placa de aglomerado de madeira de onde foram retiradas as amostras emite, em média, 26,5 mg de formaldeído por quilograma de material seco.

6.2. Cromatografia Gasosa

As soluções de calibração apresentaram dois picos: um aos 7 minutos e outro aos 2,765, aproximadamente, tal como mostra a figura 26. O pico com maior área refere-se ao solvente (butan-1-ol), sendo o primeiro pico do cromatograma referente à acetona cujas áreas foram usadas para desenhar a curva de calibração (figura 27).

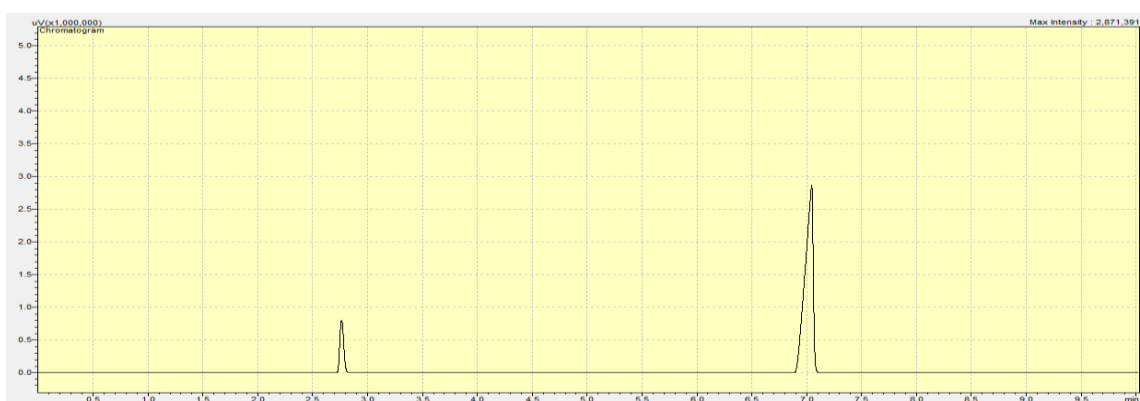


Figura 26 - Cromatograma de um dos ensaios da solução de concentração 100 g/l de acetona em 1-butanol.

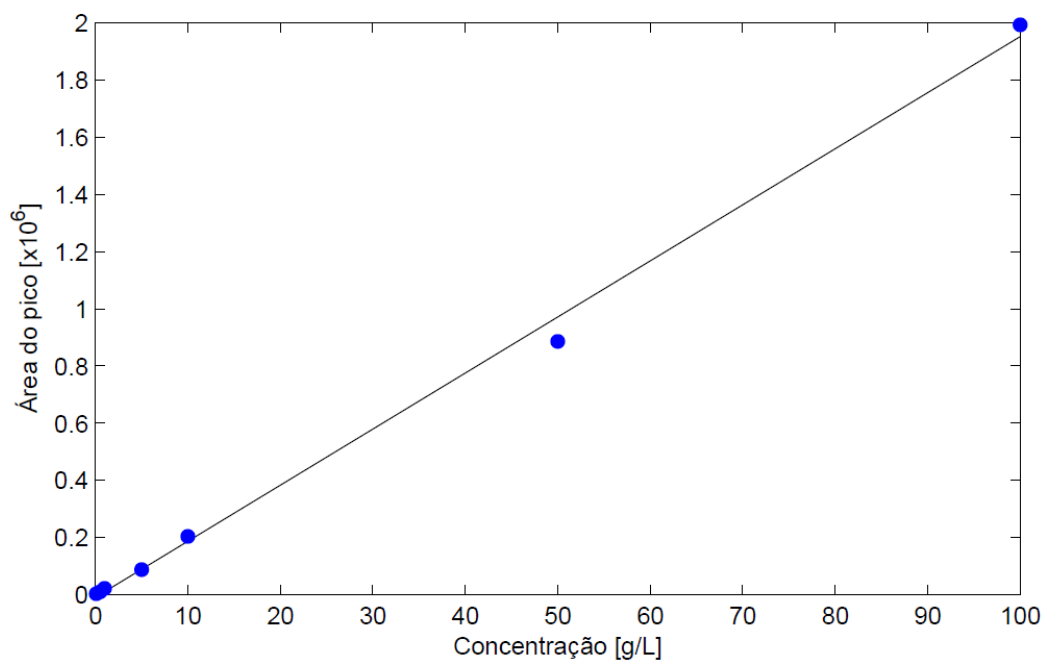


Figura 27 - Curva de calibração obtida a partir das áreas obtidas com as soluções padrão. $y = 19597x - 8241$; $R^2 = 0,9971$.

A norma refere que só devem ser contabilizados picos com, no mínimo, 10% da área do pico de acetona da solução com concentração 0,5 g/l. Foram contabilizados todos os picos que preenchiam estes requisitos, ao longo do tempo de ensaio (aproximadamente 20 minutos).

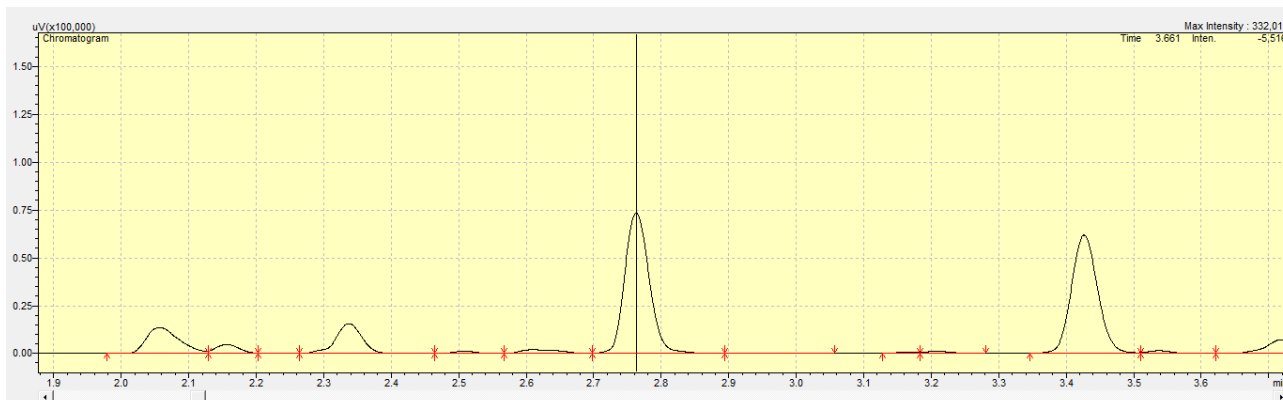


Figura 28 - Cromatograma de um dos ensaios com aglomerado de madeira.

Tabela 11 - Áreas de retenção das amostras de aglomerado de madeira analisadas.

Amostra	Área
1	3529531,7
2	1893826,4
3	1995884,3

A emissão total de carbono ($\mu\text{gC/g}$ de material ensaiado) é calculada pela fórmula dada na norma PV 3341:

$$E_G = \frac{\text{área total de pico} - \text{área de pico do componente reativo}}{k(G)} \times 2 \times 0,6204$$

Em que:

- Área total do componente reativo é a média das áreas resultantes de ensaios feitos com 3 recipientes vazios;
- $k(G)$ é o fator de calibração, ou seja, o declive da reta de calibração;
- O fator 2 é estabelecido pela referência ao “material de ensaio em g” e deve ser obtido mediante a colocação de 1g de material de ensaio ou 2 μl de

solução de calibração no recipiente de 10ml. Neste caso, como foram usados recipientes de 20ml, o fator passa a ser 4;

- O fator 0,6204 representa o índice de massa do carbono na acetona.

Os picos apresentados nos ensaios com recipientes vazios não foram significativos, pelo que podem ser descartados. Os resultados estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da medição da emissão total de carbono no aglomerado de madeira.

Amostra	k(G)	E_G (µgC/g)
1	19597,0	446,1436
2	19597,0	239,0116
3	19597,0	251,9353
Média	-----	312,3635 ± 94,7

O aglomerado de madeira emite, em média, 26,1µg de carbono por g de material.

7. Conclusão

A quantificação das emissões de formaldeído e compostos orgânicos voláteis é crucial para a proteção da saúde do ser humano. Devido à competitividade do mercado e exigência dos consumidores (relação preço/qualidade e segurança), os fabricantes de automóveis apostam constantemente na inovação de materiais.

A espectrofotometria no UV-Vis é uma das técnicas mais rápidas e simples para determinar a emissão de formaldeído por compostos não metálicos. Os plásticos testados, HDPE e POM, não apresentaram emissões do mesmo. No entanto, o aglomerado de madeira apresentou concentrações significativas (26,5 mg de formaldeído/ Kg de material seco). O aglomerado de madeira tem aplicações, principalmente, em acabamentos de carros de luxo, pelo que devem ser tomadas medidas de prevenção para minimizar as emissões de formaldeído. O método foi implementado com sucesso, bem como as medições e os resultados obtidos.

A cromatografia gasosa é uma técnica de análise mais complexa e demorada, mas permite a quantificação de diversos compostos. No entanto, tem de ser feita a devida calibração ou estar associada a uma técnica de identificação de compostos. Foram medidas as emissões de carbono de amostras de aglomerado de madeira (26,1 $\mu\text{C/g}$). As emissões de carbono total são uma das formas pelas quais se podem expressar as emissões de compostos orgânicos voláteis. Mais uma vez, o método foi implementado com sucesso, bem como os resultados obtidos.

8. Trabalho Futuro

Devido à falta de resultados significativos obtidos com plásticos virgens, foi feita uma pesquisa para justificar a importância da medição das emissões de formaldeído por plásticos utilizados em partes do automóvel. No tempo de vida de um automóvel, este está sujeito a temperaturas altíssimas, o que leva a uma degradação térmica dos materiais que o constituem. A degradação térmica, quando associada à oxidação, tem como principal produto o formaldeído. As amostras foram expostas a uma temperatura de 60°C durante 5h. No entanto, para se dar a termo oxidação, são necessárias temperaturas mais altas. Como trabalho futuro, devem ser testados plásticos previamente submetidos a temperaturas elevadas [32].

9. Bibliografia

- [1] ICIS.com. *Formaldehyde Uses and Market Data*. Disponível em: <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076013/formaldehyde/uses.html>. Acesso em: 1.09.2014.
- [2] PubChem Compound. *Formaldehyde*. Disponível em: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=712#itabs-2d>; acesso em: 04.08.2014.
- [3] Referatele De Care Al Nevoie. *Formaldehyde: Physical Properties, Chemical Structure, Preparation Methods, Reactions, Usagem, Danger, Manufacturers, Source*. Disponível em: <http://www.referatele.com/referate/engleza/online2/FORMALDEHYDE---Physical-Properties-Chemical-Structure-Preparation-Methods-Reactions-Usagem-Danger-Ma.php>; Acesso em: 04.08.2014.
- [4] *Phormaldehyde: Chemical and Physical Information*. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111-c3.pdf>; Acesso em: 04.08.2014.
- [5] *Chemical, Toxicity, Safety and Environmental Analysis Information for Formaldehyde*. Disponível em: <http://www.instantref.com/formald.htm>; Acesso em: 04.08.2014.
- [6] About.com. *Formaldehyde Chemical Structure*. Disponível em: <http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---F/Formaldehyde.eHV.htm>; acesso em: 04.08.2014.
- [7] Tataryn, L. *Formaldehyde On Trial*. James Lorimer & Company, Publishers. 1983. Toronto. 0-88862-652-5.
- [8] Committee on Aldehydes, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, Assembly of Life Sciences, National Research Council. *Formaldehyde and Other Aldehydes*. National Academy Press. 1981. Washington, DC.
- [9] Norma PV 3925. *Polymer Materials: Measuring Emissions of Formaldehyde*. Volkswagen. 2009-06.
- [10] Markes International. *Materials emissions - Vehicle interior air quality*. Disponível em: <http://www.markes.com/Applications/Material-emissions/Vehicle-interior-air-quality/default.aspx>. Acesso em: 04.09.2014.
- [11] Griffin, M. PARD Vehicle Interior Air Quality Seminar: Jaguar / Land Rover Perspective. Maio 2007.
- [12] Volatile Organic Compounds Emissions. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/eroe/index.cfm?fuseaction=detail.viewPDF&ch=46&lShowInd=0&subtop=341&lv=list.listByChapter&r=209842>. Acesso em: 04.09.2014.
- [13] *Indoor Air Quality Hazards of New Cars*. Disponível em: http://www.greenguard.org/Libraries/GG_Documents/Reformat_Indoor_Air_Quality_Hazards_of_New_Cars_1.sflb.ashx. Acesso em: 04.09.2014.

- [14] Faber, J., Brodzik, K., Golda-Kpek, A., Lomankiewicz, D. *Air Pollution in New Vehicles as a Result of VOC Emissions from Interior Materials*. BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd. Junho 2013. Polónia.
- [15] CINFU. Disponível em: <http://www.cinfu.pt/index.php/servi-mainmenu-53/laborat-de-anses-qucas-mainmenu-58>. Acesso em: 29.07.2014.
- [16] Thermo Spectronic. *Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications*. Disponível em: http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_12067.pdf. Acesso em: 26.06.2014.
- [17] Anderson, R. J., Bendell, D. J., Groundwater, P. W. *Organic Spetroscopic Analysis*. The Royal Society of Chemistry. 2004. Cambridge. 0-85404-476-0.
- [18] Ewing, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Volume 1. Editora Edgard Blucher Ltda. 1972. São Paulo. 85-212-0126-5.
- [19] Gonçalves, M. L. S. S. *Métodos Instrumentais Para Análise de Soluções: Análise Quantitativa*. 3ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian. 1996. Lisboa. 972-31-0515-2.
- [20] Clark, B. J., Frost, T. and Russel, M. A. *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry, Vol. 4, UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation, data handling*. 1st Edition. Chapman & Hall. 1993. London. 0-412-40530-X.
- [21] Haven, M. C., Tetrault, G. A., Schenken, J. R. *Laboratory Instrumentation*. 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1995. Canada. 0-442-01520-8.
- [22] Csuris, M. C., Csuros, C. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. Lewis Publishers. 2002. United States of America. 1-56670-572-X.
- [23] Mellom, M. G. *Analytical Absorption Spectroscopy: Absorptimetry and Colorimetry*. John Wiley & Sons, Inc. 1950. New York.
- [24] Robinson, J. W. *Atomic Spectroscopy*. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. 1996. New York. 0-8247-9742-6.
- [25] Bokalders, V & Block, M. *The Whole Building Handbook: How to Design Healthy, Efficient and Sustainable Buildings*. Earthscan. 2010. London. 978-1-84407-833-2.
- [26] Dal Nogare, S. and Juvet, R. S. *Gas-liquid chromatography, theory and practice*. 4th Edition. Interscience Publishers. 1966. Nova Iorque.
- [27] Poolse, C. F. *The Essence of Chromotography*. Elsevier. 2003. Amesterdão. 0-444 50199-1.
- [28] Macherey-Nagel. *Gas Chromatography Application Guide/ Technical Handbook*. Disponível em: ftp://www.mn-net.com/english/Flyer_Catalogs/Chromatography/GC/GC%20Applis.pdf. Acesso em: 26.06.2014.

[29] Gas Chromatography. Disponível em:
<http://www.che.iitb.ac.in/courses/uglab/manuals/GC.pdf>. Acesso em: 17.06.2014.

[30] Knox, J. H. *Gas Chromatography*. John Wiley & Sons Inc. 1962. New York.

[31] Sheffield Hallam University. *Gas Chromatography*. Disponível em:
<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrom.htm>; Acesso em: 17.06.2014.

[32] Zitting, A. *Thermal Degradation Products of Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene, Polyvinylchloride and Polytetrafluoroethylene in the Processing of Plastics*. National Institute for Working Life. Disponível em: http://www.inchem.org/documents/kemi/kemi/ah1998_12.pdf. Acesso em: 06.09.2104.

Anexos

Anexo I - Procedimento de Ensaio para determinação das emissões de formaldeído em Espectrofotometria UV-Vis

1. OBJECTIVO
2. ÂMBITO
3. RESPONSABILIDADE
4. DEFINIÇÕES/ABREVIATURAS
5. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA
6. DESCRIÇÃO
 - 6.1. Descrição dos Objetivos
 - 6.2. Campo de Aplicação
 - 6.3. Critério de Receção de Amostras a Ensaiai no Laboratório
 - 6.4. Programa de Ensaio
 - 6.5. Validação dos Resultados dos Ensaaios
 - 6.6. Cartas de Controlo
 - 6.7. Manutenção da Máquina de UV-VIS
 - 6.8. Execução dos Ensaaios UV-VIS

1. OBJECTIVO

Definir as responsabilidades, métodos e critérios a seguir na determinação da emissão de formaldeídos de materiais poliméricos, que se encontram no habitáculo dos veículos, que a espectrofotometria UV-VIS permite determinar.

2. ÂMBITO

Aplicável ao pessoal do Laboratório de Ensaios Químicos.

3. RESPONSABILIDADE

O Responsável Técnico da Secção Laboratorial é responsável pelo controlo da aplicação dos métodos e procedimentos e pela manutenção dos meios necessários para tal. Os Operadores do laboratório são responsáveis pelo cumprimento das regras definidas no procedimento.

4. DEFINIÇÕES/ABREVIATURAS

As definições e abreviaturas relativas aos materiais ensaiados, condições de ensaio e parâmetros ensaiados encontram-se na Norma VW PV 3925.

5. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

Manual de instruções de operação do fabricante do equipamento.

Norma VW PV 3925.

6. DESCRIÇÃO

6.1. DESCRIÇÃO DOS OBJECTIVOS

O método de ensaio UV-VIS de soluções destina-se à determinação de propriedades químicas de materiais não metálicos que o UV-Vis permite determinar, nomeadamente:

— Emissão de formaldeídos

6.2. CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método é aplicável a soluções preparadas segundo a Norma VW PV 3925 e os limites operacionais do equipamento UV-VIS do CINFU.

6.3. CRITÉRIO DE RECEPÇÃO DE AMOSTRAS A ENSAIAR NO LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS

Só serão aceites para ensaio as amostras que tenham sido preparadas segundo a Norma VW PV 3925.

6.4. PROGRAMA DE ENSAIO

O programa de ensaio utilizado é um software fornecido pelo fabricante que comanda, via computador, os diversos parâmetros da máquina de ensaios e regista todos os *outputs* do mesmo.

6.5. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS

A validação dos resultados dos ensaios é efetuada através de um teste de validação fornecido pelo software WinASPECT PLUS com amostras de referência.

6.6. CARTAS DE CONTROLO

As cartas de controlo são efetuadas a partir dos resultados dos ensaios de validação e deverão demonstrar de uma forma clara se os valores resultantes dos ensaios se encontram dentro dos limites declarados pelo fabricante do material com propriedades químicas conhecidas e ainda se existe reprodutibilidade nos ensaios.

Todas as informações relativas à obtenção destas cartas de controlo encontram-se disponíveis e podem ser consultadas diretamente no *software*, na janela relativa à validação de resultados.

6.7. LIMPEZA E MANUTENÇÃO DA MÁQUINA UV-VIS

O fabricante encarrega-se da manutenção da máquina, sendo o CINFU apenas responsável por:

- Limpeza da câmara de amostra e invólucro
- Substituição da lâmpada
- Substituição dos fusíveis principais
- Substituição do desumificador

6.8. EXECUÇÃO DE ENSAIOS UV-VIS

Para iniciar o ensaio é necessário ligar a máquina, abri-la e colocar a solução de referência (água) e a amostra que se quer analisar, tal como mostra a figura I.1.

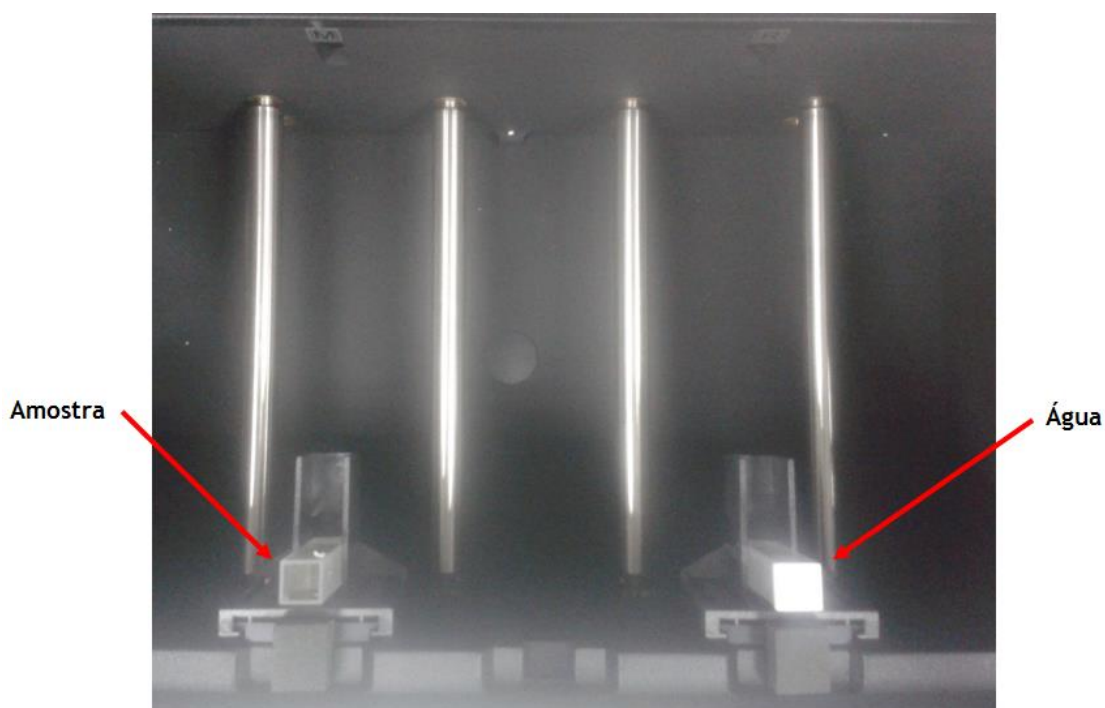


Figura I.1

As cuvetes devem ser colocadas de modo a que, as paredes transparentes dos mesmos estejam viradas para o feixe de radiação. Fecha-se a máquina.

De seguida, abre-se o software WinASPECT Plus, que se encontra no ambiente de trabalho do computador 

O menu que aparece tem o seguinte aspeto (figura I.2):

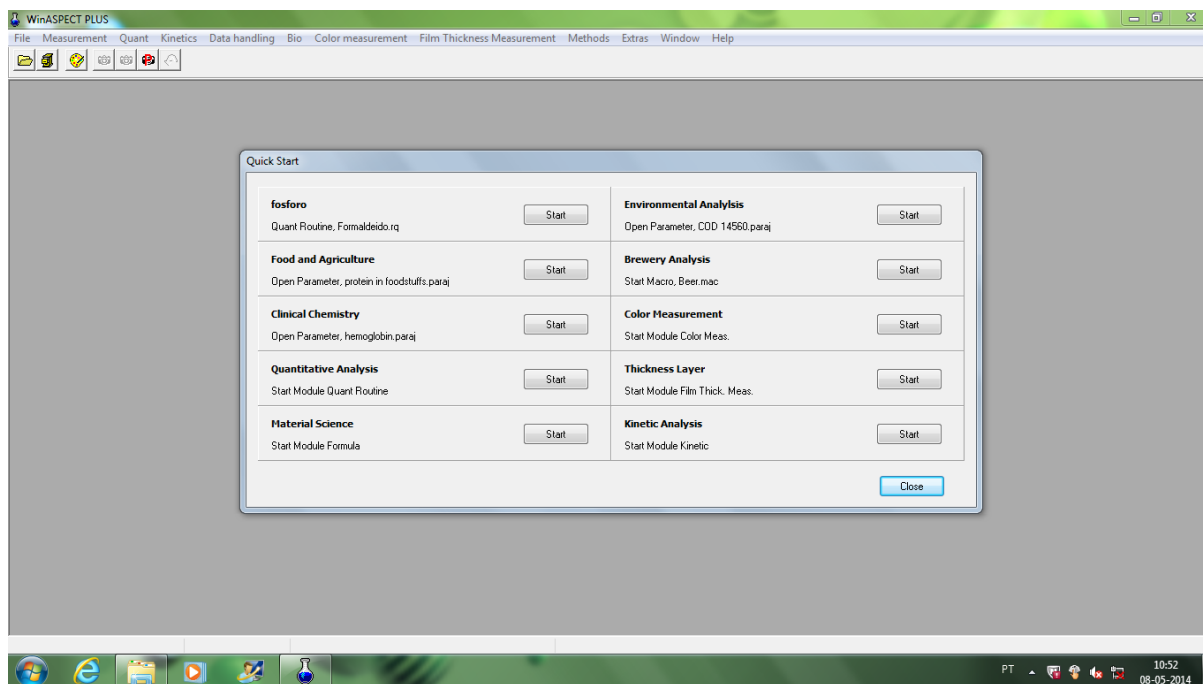


Figura I.2

Fecha-se este menu e selecciona-se, na barra de opções em cima, a opção “measurement”. Aqui deve-se definir o comprimento de onda, segundo a norma Norma VW PV 3925, tal como mostra a figura I.3. O comprimento de onda inicialmente definido é de 460 nm, mas deve ser editado para 412 nm.

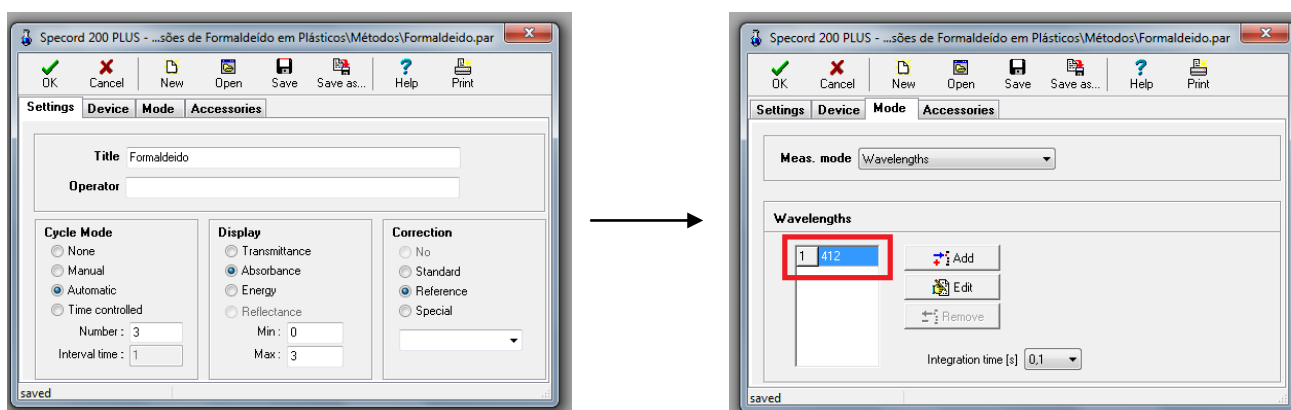
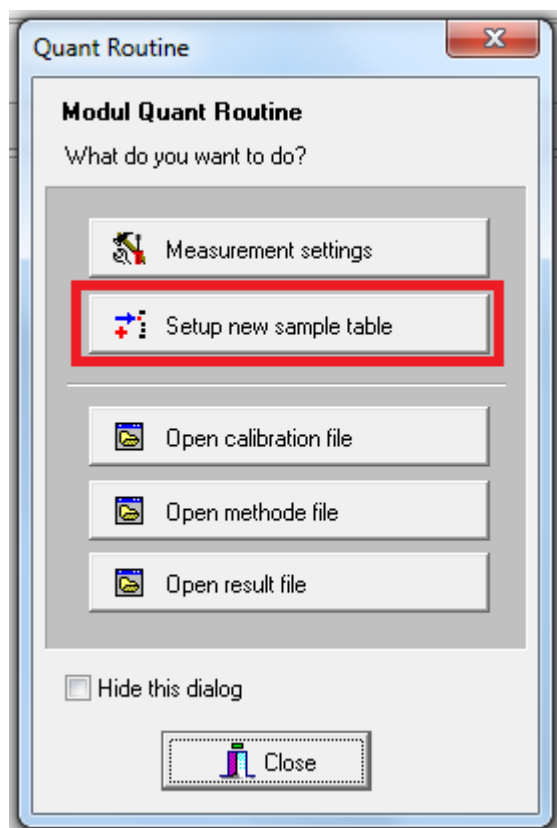


Figura I.3

Após a alteração do comprimento de onda, inicia-se a “Quant. Routine”. Na barra de opções, selecciona-se “Quant” → “Routine”. Surgirá o menu apresentado na figura I.4. Neste, selecciona-se a opção “Setup new sample table”.



Quant Routine - Setup sample table

General Methods Sample table

Chemical parameter Selection: Calibration

Model of Regression: $y = A + B \cdot x$

Fixed factor:

Unit:

Cell Pathlength [cm]: 1.0000

QC Cards

Use Cards: ☐ Choose

Search Dataset:

Normal value QC-Standard: 0.00

Normal value QC-Sample: 0.00

Multi measurement

☐ Multi measurement active

Number: 2

☐ Start request for single measure

Automatic save

☐ Results

☐ Measured values

☐ Auto export (ASCII)

OK Cancel

Quant Routine - Setup sample table

General Methods Sample table

Number of samples: 11

Samples Import

No.	Pos.	Batch	Type	Name	Nom. val.	Notes
1.	1	1	Sample (Meas)	Measurement 1	-	
2.	2	1	Sample (Meas)	Measurement 2	-	
3.	3	1	Sample (Meas)	Measurement 3	-	
4.	4	1	Sample (Meas)	Measurement 4	-	
5.	5	1	Sample (Meas)	Measurement 5	-	
6.	6	1	Sample (Meas)	Measurement 6	-	
7.	7	1	Sample (Meas)	Measurement 7	-	
8.	8	1	Sample (Meas)	Measurement 8	-	
9.	9	1	Sample (Meas)	Measurement 9	-	
10.	10	1	Sample (Meas)	Measurement 10	-	
11.	11	1	Sample (Meas)	Measurement 11	-	

OK Cancel

Figura I.4

Segundo a norma PV VW 3925, a calibração deve ser feita com 6 padrões, de concentrações: 0; 0,75; 1,5; 3; 7,5; 15 mg/l de formaldeído. Para definir os seis primeiros valores na tabela como “Standard” pode-se seleccionar, na coluna “Type”, as seis primeiras “Sample”, clicar no botão direito do rato e alterar para “Standard”. Outra forma de o fazer é seleccionar a opção “Chart” e alterar, tal como mostra a figura I.5. As outras “Sample [Meas]” alteram-se para “Sample [Conc]”.

Quant Routine - Setup sample table

General Methods Sample table

Number of samples: 11

Samples Import

No.	Pos.	Batch	Type	Name	Nom. val.	Notes
1.	1	1	Sample (Meas)	Measurement 1	-	
2.	2	1	Sample (Meas)	Measurement 2	-	
3.	3	1	Sample (Meas)	Measurement 3	-	
4.	4	1	Sample (Meas)	Measurement 4	-	
5.	5	1	Sample (Meas)	Measurement 5	-	
6.	6	1	Sample (Meas)	Measurement 6	-	
7.	7	1	Sample (Meas)	Measurement 7	-	
8.	8	1	Sample (Meas)	Measurement 8	-	
9.	9	1	Sample (Meas)	Measurement 9	-	
10.	10	1	Sample (Meas)	Measurement 10	-	
11.	11	1	Sample (Meas)	Measurement 11	-	

OK Cancel



Quant Routine - Setup sample table

General Methods Sample table

Number of samples: 25

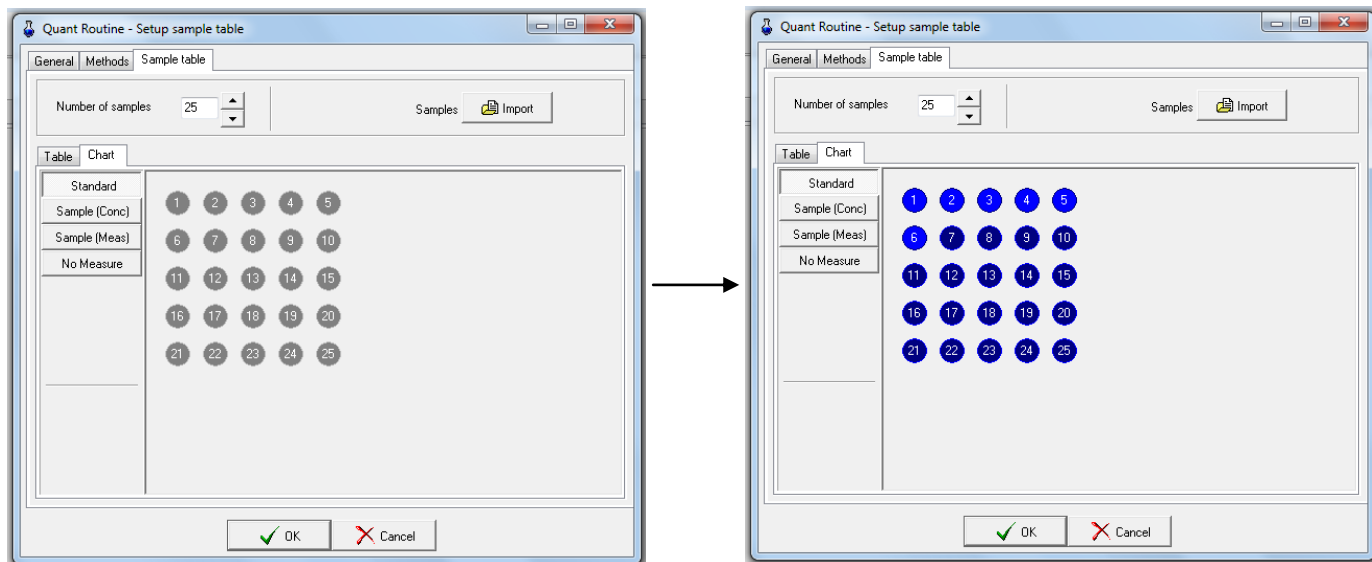
Samples Import

No.	Pos.	Batch	Type	Name	Nom. val.	Notes
1.	1	1	Standard	Standard 1	0.00	
2.	2	1	Standard	Standard 2	0.00	
3.	3	1	Standard	Standard 3	0.00	
4.	4	1	Standard	Standard 4	0.00	
5.	5	1	Standard	Standard 5	0.00	
6.	6	1	Standard	Standard 6	0.00	
7.	7	1	Sample (Conc)	Sample 1	-	
8.	8	1	Sample (Conc)	Sample 2	-	
9.	9	1	Sample (Conc)	Sample 3	-	
10.	10	1	Sample (Conc)	Sample 4	-	
11.	11	1	Sample (Conc)	Sample 5	-	

OK Cancel

a)

vi



b)

Figura I.5

De seguida é necessário preencher os valores das concentrações de formaldeído na coluna “Nom. val.” da tabela, como mostra a figura I.6. Para alterar os valores, basta clicar com o rato e escrever os valores pretendidos. Pode-se agora clicar em “Ok”.

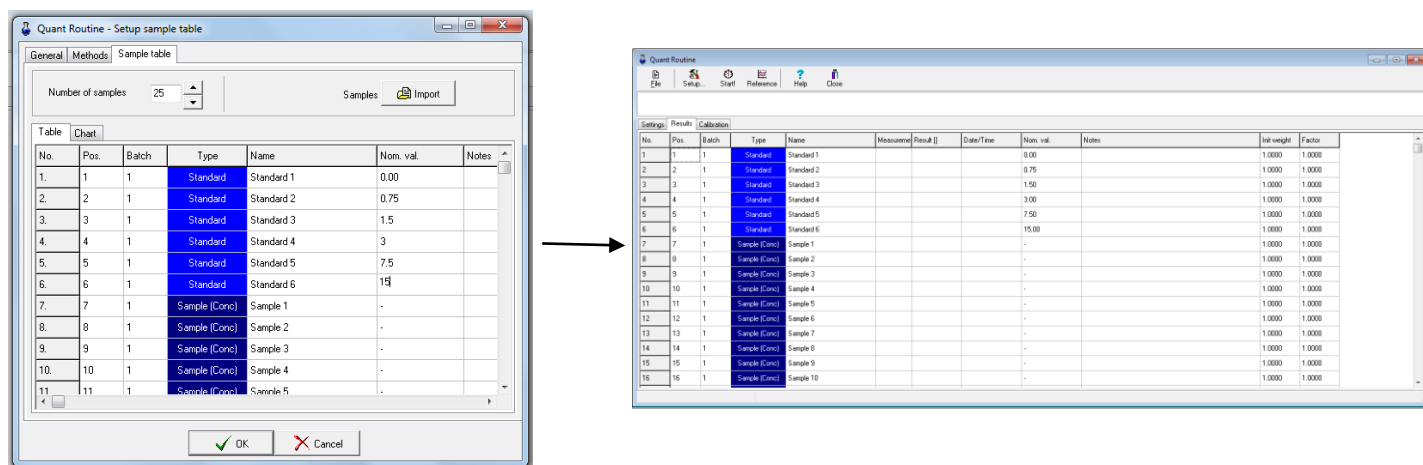


Figura I.6

Para começar os ensaios basta selecionar, na barra de opções superior da tabela, a opção “Start” , “All samples”. O software pedir-lhe-á para inserir a amostra “Standard 1” e, posteriormente, para ligar a lâmpada UV (figura I.7). Após inserir a amostra, clique em “Ok” e, de seguida, em “Sim” para ligar a lâmpada UV. Quando terminar o primeiro ensaio, o software pedir-lhe-á para colocar a amostra “Standar 2” a assim sucessivamente.

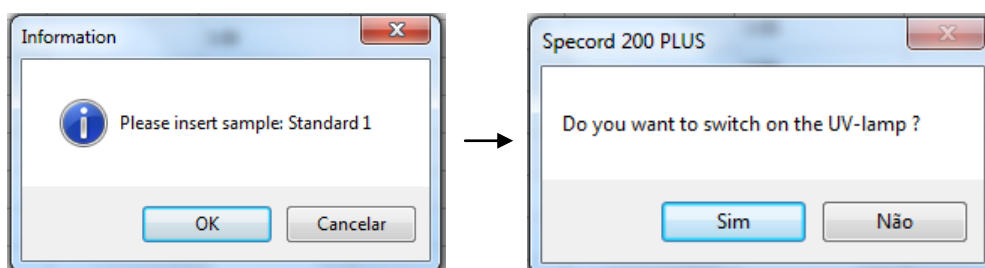


Figura I.7

Anexo II - Procedimento de Ensaio para determinação das emissões de carbono por Cromatografia Gasosa

1. OBJECTIVO
2. ÂMBITO
3. RESPONSABILIDADE
4. DEFINIÇÕES/ABREVIATURAS
5. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA
6. DESCRIÇÃO
 - 6.1. Descrição dos Objetivos
 - 6.2. Campo de Aplicação
 - 6.2.1. Limites Operacionais de Aplicação
 - 6.3. Critério de Receção de Amostras a Ensaiair no Laboratório
 - 6.4. Programa de Ensaio
 - 6.5. Validação dos Resultados dos Ensaiois
 - 6.6. Cartas de Controlo
 - 6.7. Verificações de Controlo da Máquina de Cromatografia Gasosa
 - 6.7.1. Controlo de Estado de Serviço
 - 6.8. Execução dos Ensaiois de Cromatografia
 - 6.10. Análise de resultados de Cromatografia

1. OBJECTIVO

Definir as responsabilidades, métodos e critérios a seguir na determinação da emissão de compostos orgânicos voláteis de materiais não metálicos dos componentes dos automóveis que a cromatografia gasosa permite determinar.

2. ÂMBITO

Aplicável ao pessoal do Laboratório de Ensaios Químicos.

3. RESPONSABILIDADE

O Responsável Técnico da Secção Laboratorial é responsável pelo controlo da aplicação dos métodos e procedimentos e pela manutenção dos meios necessários para tal. Os Operadores do laboratório são responsáveis pelo cumprimento das regras definidas no procedimento.

4. DEFINIÇÕES/ABREVIATURAS

As definições relativas aos materiais ensaiados, condições de ensaio e parâmetros ensaiados encontram-se na Norma VW PV 3341.

5. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

Manual de instruções de operação do fabricante do equipamento.

Norma VW PV 3341.

6. DESCRIÇÃO

6.1. DESCRIÇÃO DOS OBJECTIVOS

O método de ensaio cromatografia gasosa de amostras destina-se à determinação de propriedades químicas de materiais não metálicos que a cromatografia gasosa permite determinar, nomeadamente:

— Emissão de compostos orgânicos voláteis.

6.2. CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método é aplicável a amostras com massas que respeitem os limites da norma VW PV 3341 e os limites operacionais da máquina de ensaios de cromatografia gasosa do CINFU.

6.2.1. LIMITES OPERACIONAIS DE APLICAÇÃO

Os limites operacionais são definidos pelo volume dos frasquinhos (20 ml). A norma diz que devem ser pesadas $1,000\text{g} \pm 0,0001\text{g}$ por 10 ml de frasquinho. Neste caso, devem ser pesadas $2,000\text{g} \pm 0,0001\text{g}$.

6.3. CRITÉRIO DE RECEPÇÃO DE AMOSTRAS A ENSAIAR NO LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS

Só serão aceites para ensaio as amostras que tenham sido preparadas segundo a Norma VW PV 3925.

6.4. PROGRAMA DE ENSAIO

O programa de ensaio utilizado é um software fornecido pelo fabricante (GC Solution) que comanda, através de um computador, os diversos parâmetros da máquina de ensaios e regista todos os *outputs* do mesmo.

6.5. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS

A validação dos resultados dos ensaios é efetuada através de um teste de validação fornecido pelo software GC Solution com amostras de referência.

6.6. CARTAS DE CONTROLO

As cartas de controlo são efetuadas a partir dos resultados dos ensaios de validação e deverão demonstrar de uma forma clara se os valores resultantes dos ensaios se encontram dentro dos limites declarados pelo fabricante do material com propriedades químicas conhecidas e ainda se existe reprodutibilidade nos ensaios.

Todas as informações relativas à obtenção destas cartas de controlo encontram-se disponíveis e podem ser consultadas diretamente no software, na janela relativa à validação de resultados.

6.7. LIMPEZA E MANUTENÇÃO DA MÁQUINA DE CROMATOGRAFIA GASOSA

O CINFU é responsável pela manutenção das seguintes partes do cromatógrafo, nos intervalos de tempo recomendados pelo manual de utilização:

Parte do Cromatógrafo	Intervalo de Inspeção
Glass insert	Antes de começar uma série de ensaios
Septo	Substituir periodicamente
O-ring para o glass insert	Substituir aquando do glass insert ou no caso de fuga de gás
Ponteira de grafite	Substituir se, ao apertar, for detetada uma fuga de gás
Coluna capilar	Condicionar se não for usada há bastante tempo ou no caso de haver picos fantasma
Controlador de caudal	Verificar <i>split</i> e <i>purge</i> a cada 6 meses.
FID	Substituir o dispositivo de ignição se a chama se apagar durante o ensaio ou não se obtiverem picos.

Se as unidades exteriores ficarem sujas, limpe usando um pano com um detergente neutro.

6.8. EXECUÇÃO DE ENSAIOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA

Liga-se o aparelho (*autosampler* e cromatógrafo) e inicia-se o computador. Enquanto o equipamento faz automaticamente a contagem de *headspaces*, pode-se abrir o software *GCsolution* . Aparecerá o seguinte menu (figura II.1):

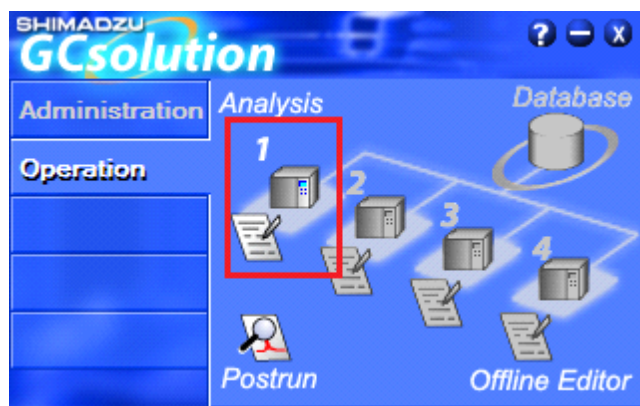


Figura II.1

Selecione-se a opção 1 e o *software* irá pedir as credenciais. Clica-se apenas em “ok”, como mostra a figura II.2.



Figura II.2

Aparecerá o seguinte programa (figura II.3).

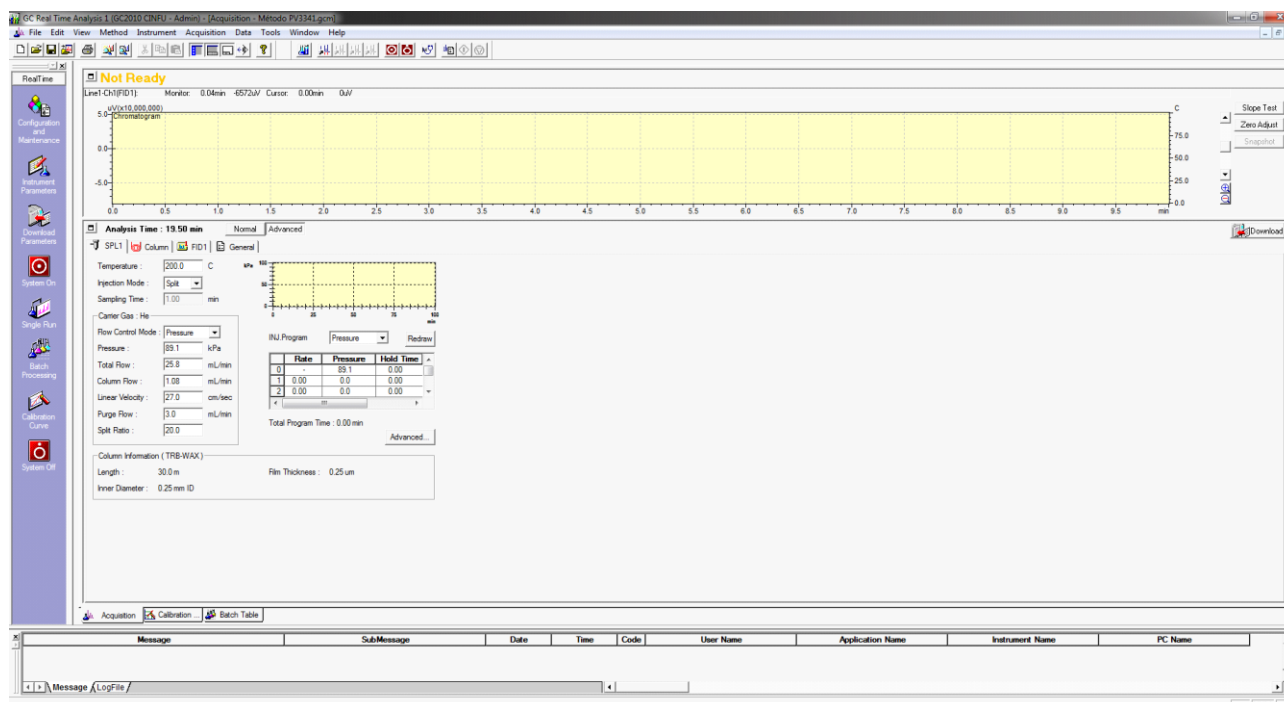


Figura II.3

Definem-se os parâmetros segundo a norma WV PV 3341. Na figura II.4 define-se a temperatura, velocidade linear e o rácio do *split*.

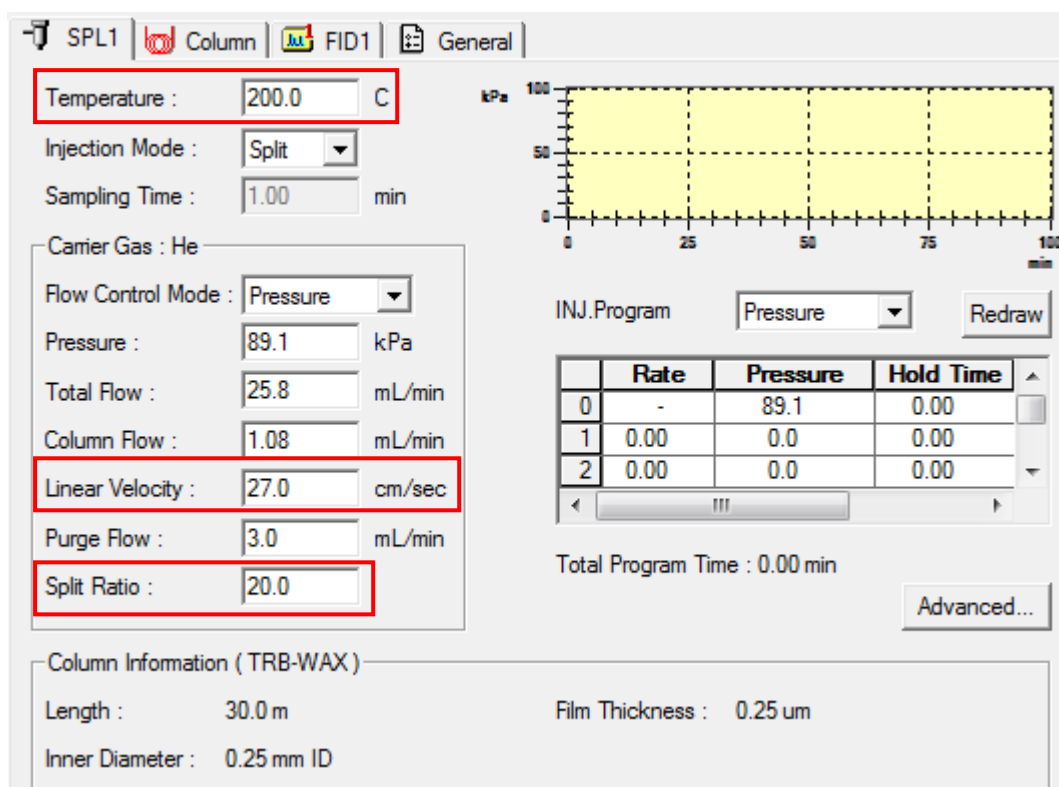


Figura II.4

No menu da figura II.5 define-se a temperatura da coluna e programa-se a temperatura do forno da mesma.

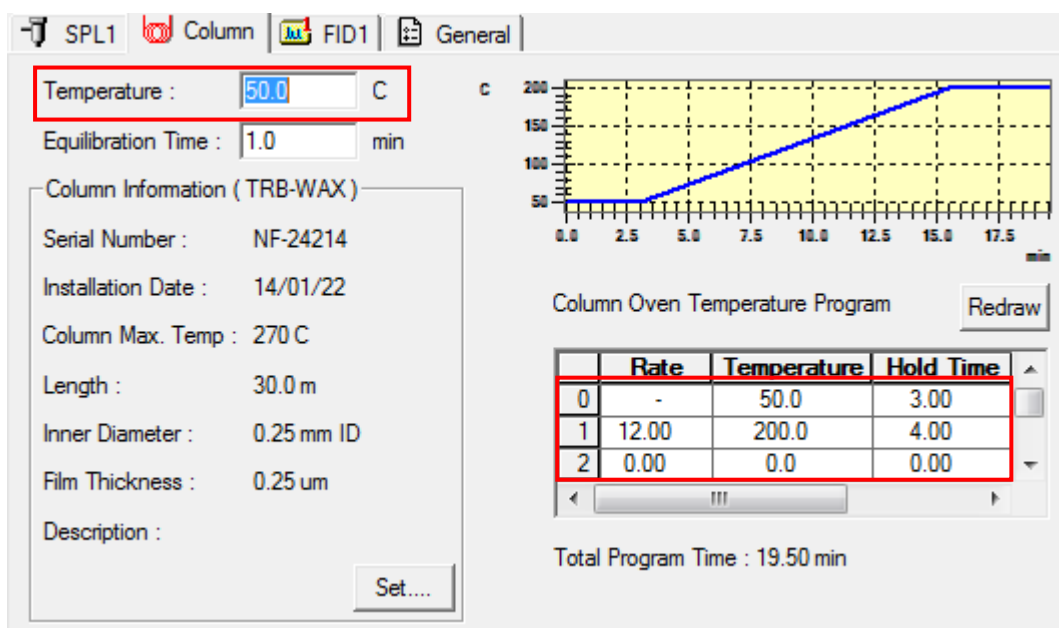


Figura II.5

Posteriormente define-se a temperatura do FID (figura II.6).

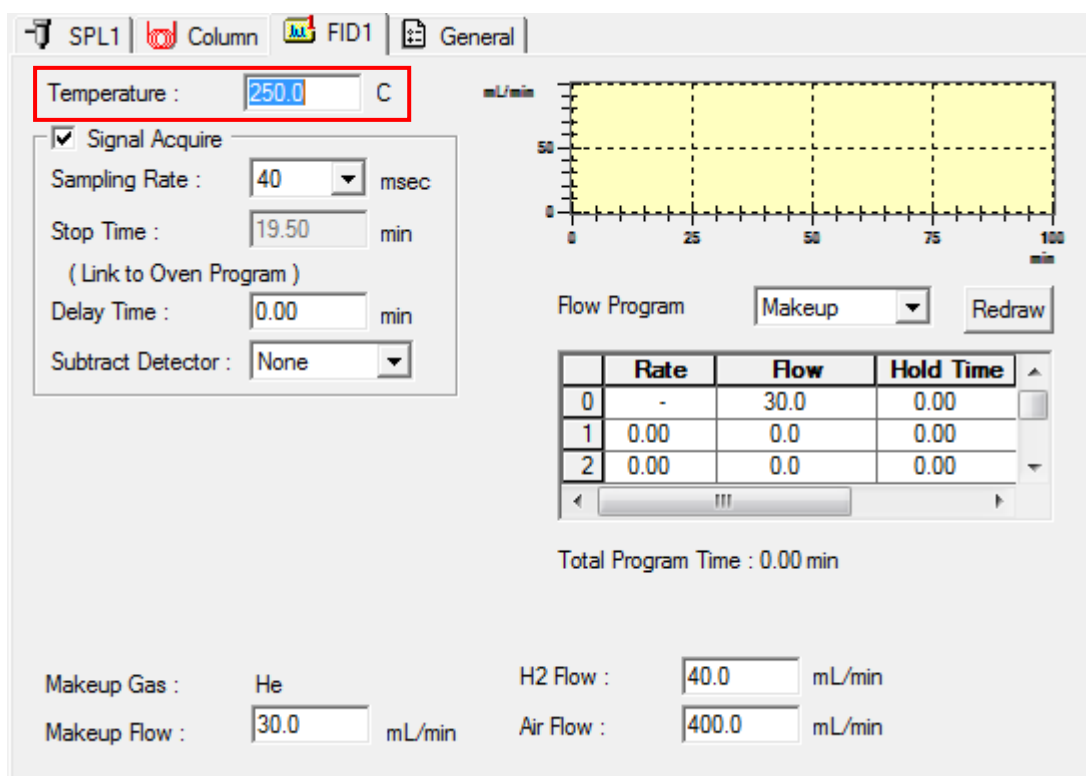


Figura II.6

Agora liga-se o sistema. No menu do lado esquerdo da figura II.7 pode-se seleccionar o botão "System On".

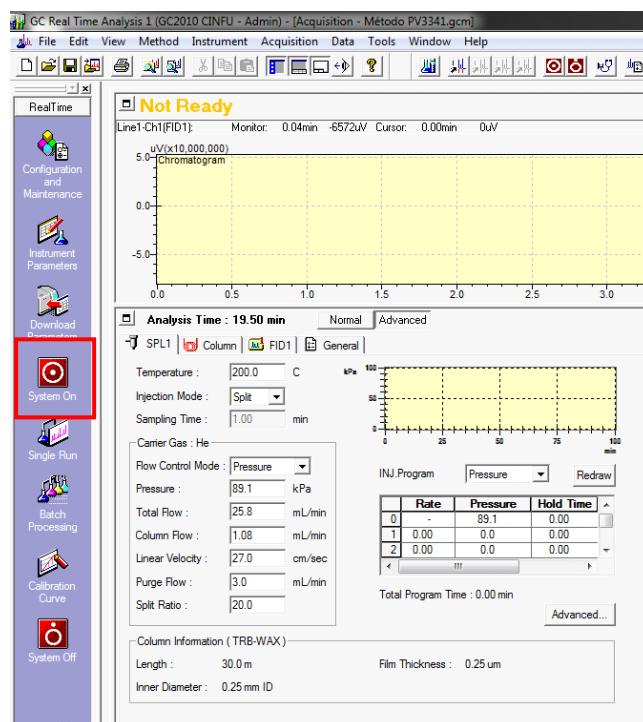
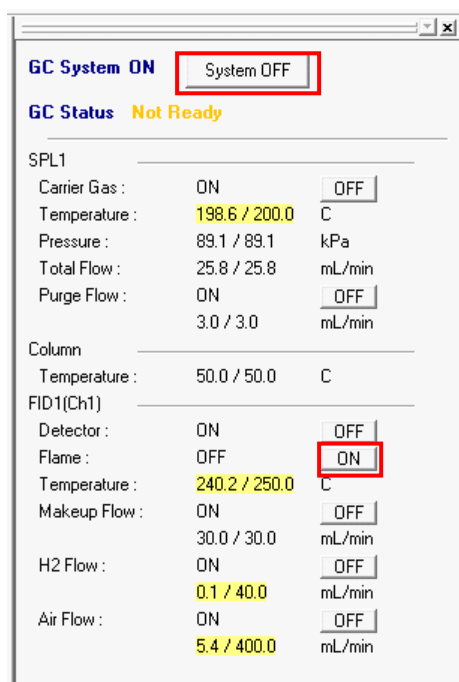


Figura II.7

Aparece um novo menu do lado direito (figura II.8).



Caso o sistema não inicie automaticamente, pode-se carregar em "System On". O mesmo acontece para a chama.

Figura II.8

De seguida, edita-se a tabela de ensaios, conforme o número de ensaios que serão feitos. Para isso, seleciona-se "BatchTable" no menu em baixo (figura II.9) e aparecerá o seguinte:

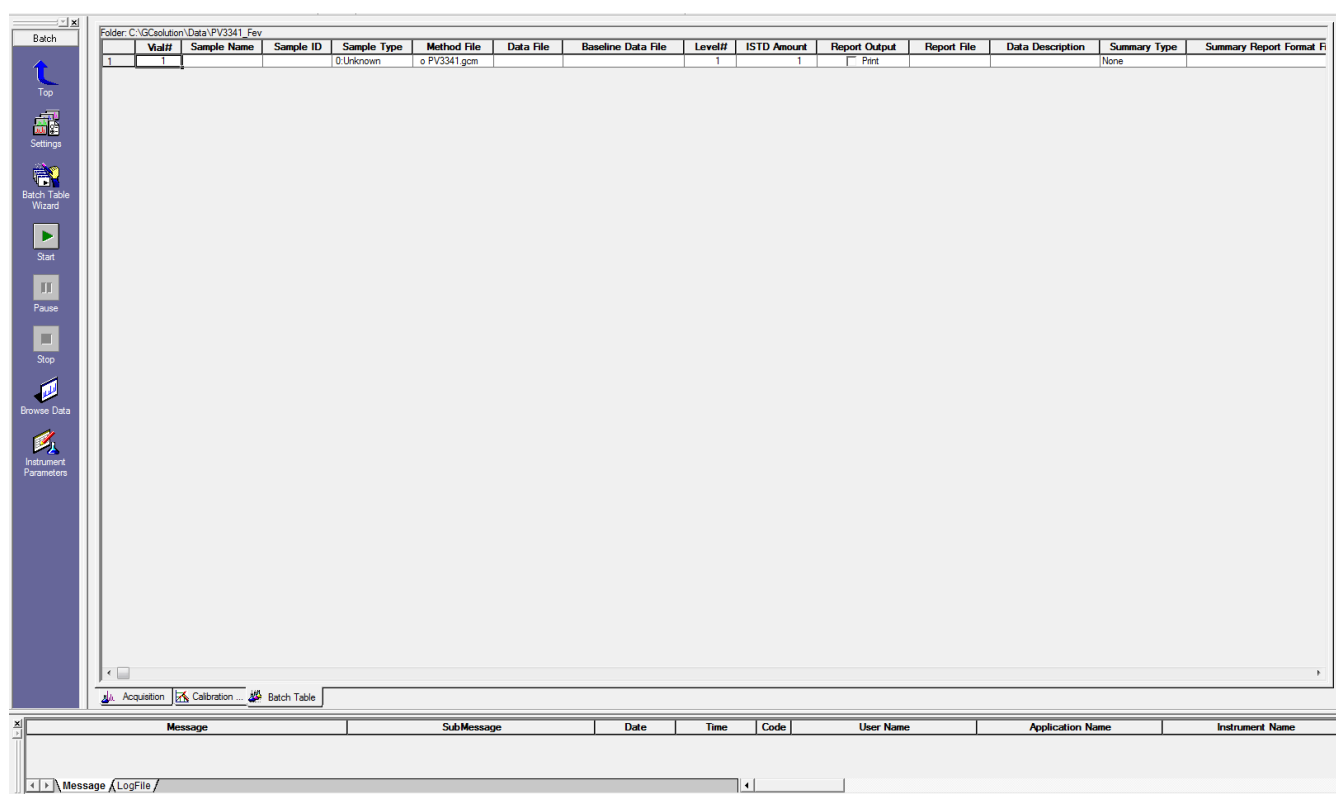


Figura II.9

Para dar um nome ao ensaio, basta clicar no campo "Data File" e aparecerá o seguinte pop-up (figura II.10):

Folder: C:\GCsolution\Data\PV3341_Fev

	Vial#	Sample Name	Sample ID	Sample Type	Method File	Data File	Baseline Data File
1	1			0:Unknown	o PV3341.gcm		

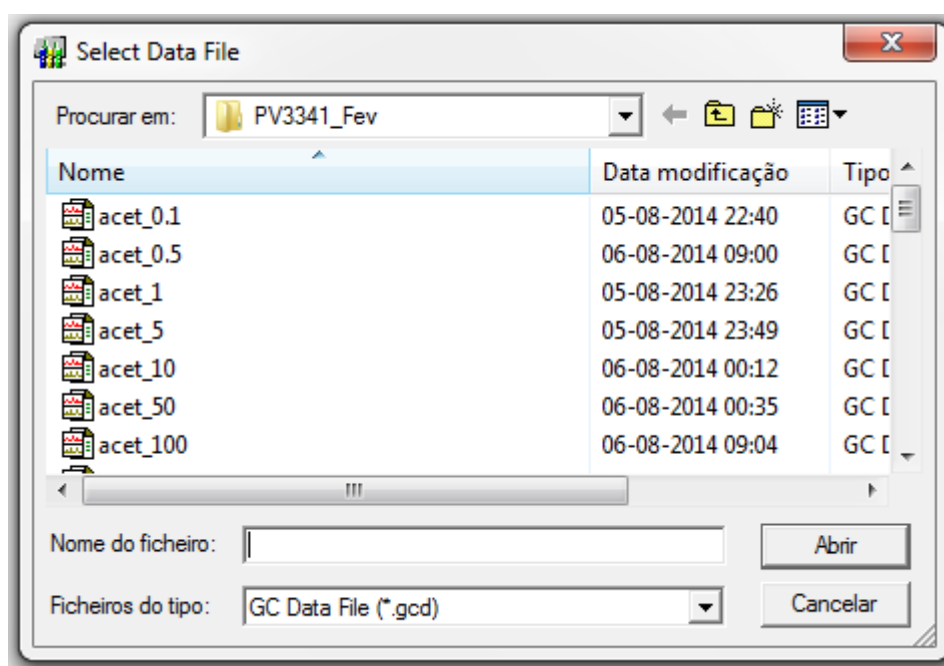


Figura II.10

Dá-se o nome pretendido e carrega-se em "Abrir". Para adicionar linhas de ensaio basta colocar o rato sobre a linha anterior (1), carregar no botão direito e aparecerá o menu (figura II.11):

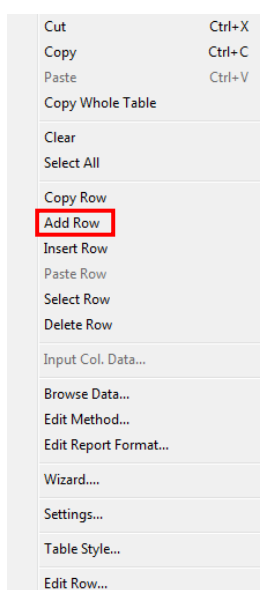


Figura II.11

É só seleccionar "Add Row" e assim sucessivamente. No final, para iniciar o ensaio e enviar os dados para o autosampler, basta clicar em START no menu esquerdo (figura II.12).

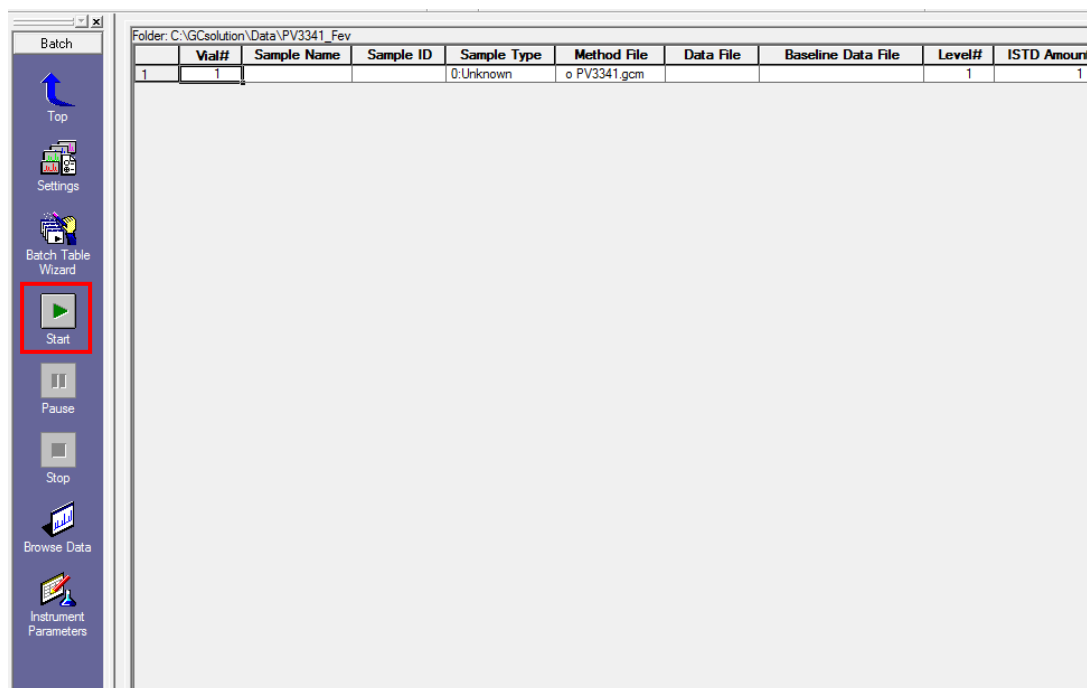


Figura II.12

De seguida programa-se o *autosampler*. No ecrã do mesmo escolhe-se a opção MET para definir um novo método de ensaio. Aparecerá o seguinte no ecrã (figura II.13):

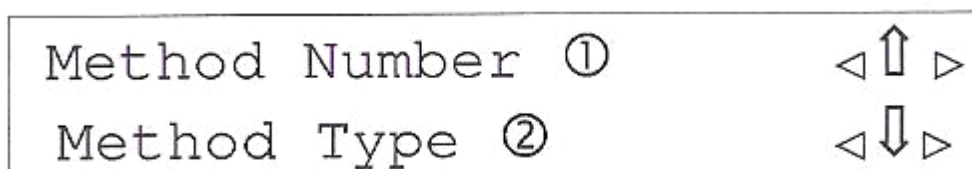


Figura II.13

Utilizando as setas que se encontram do lado direito do ecrã, pode-se escolher um número para o método e o tipo C (constate) ou P (progressivo). Neste caso o tipo que deve ser escolhido é o C. Continuando tem-se (figura II.14):

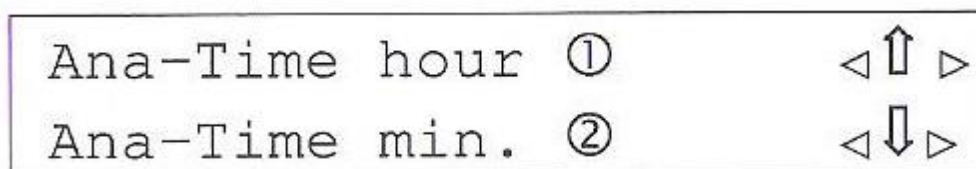


Figura II.14

Aqui define-se o tempo de análise de cada amostra. Pode-se utilizar o pré definido que é de 20 minutos, ou seja, *Ana-Time hour* é 0 e *Ana-Time min.* é 20. De seguida aparece (figura II.15):

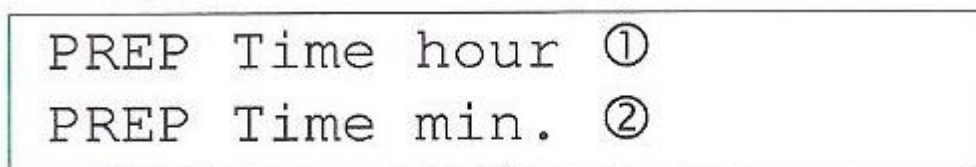


Figura II.15

Este menu aparece apenas por alguns segundos e é calculado automaticamente pelo equipamento. Definem-se agora os parâmetros do forno (figura II.16):

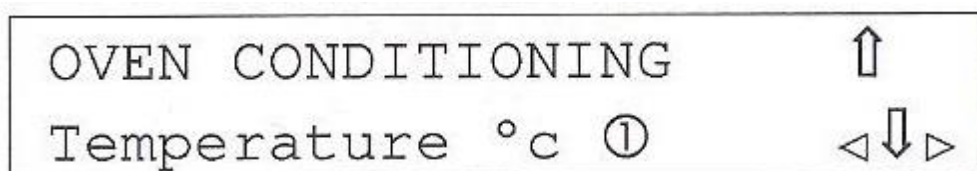


Figura II.16

A temperatura pode variar entre os 40°C e os 150°C. Neste caso, pode-se usar o pré definido de 120°C.

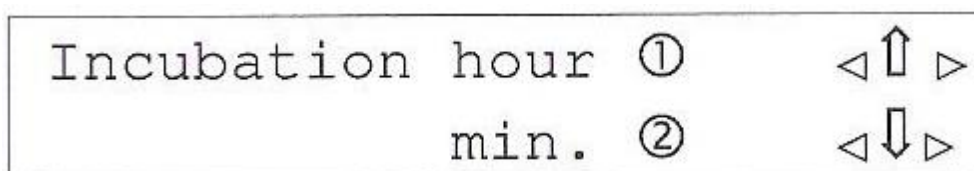


Figura II.17

O tempo de incubação (figura II.17) deve ser de 5 horas, ou seja, *Incubation hour* é 5 e *min.* é 0. O menu que aparece de seguida é o *SHAKER*. Como não é pretendida qualquer vibração, os dois valores devem ser 0. Posteriormente, definem-se os parâmetros da seringa (figura II.18):

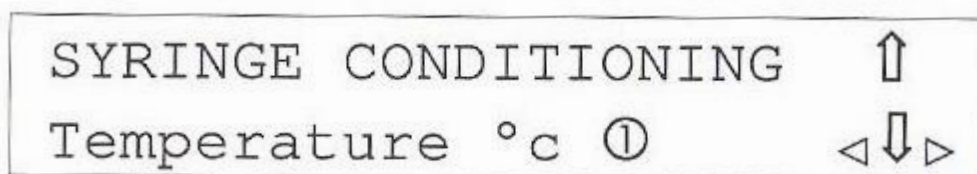


Figura II.18

A temperatura pode variar dos 40°C aos 150°C. Pode-se usar o pré definido, 125°C, pois é superior à temperatura do forno (120°C).

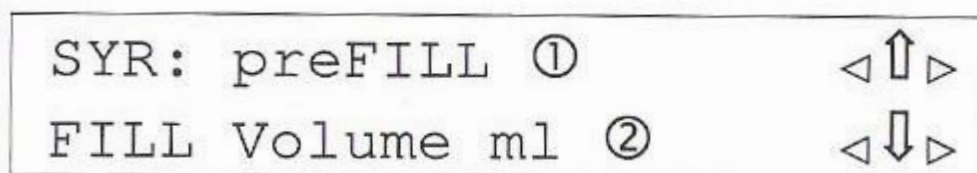
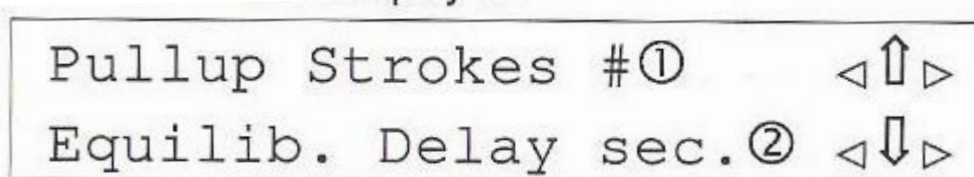


Figura II.19

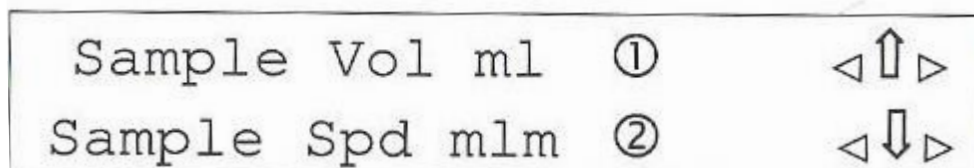
Não será efetuado nenhum *preFILL*, pelo que se deve seleccionar "No" e o *FILL Volume ml* deve ser 0 (figura II.19).



Pullup Strokes #① ▲▼

Equilib. Delay sec.② ▲▼

Figura II.20



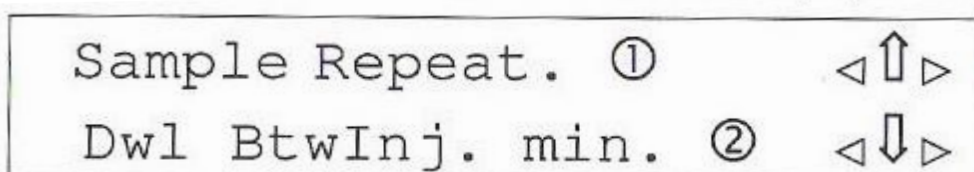
Sample Vol ml ① ▲▼

Sample Spd mlm ② ▲▼

Figura II.21

Podem-se definir dois *Pullup Strokes*, mas com *Equilib. Delay sec* de 0 (figura II.20).

O volume da amostra é de 1mL. O *Sample Spd mlm* pode ser o pré definido, 100 (figura II.21).

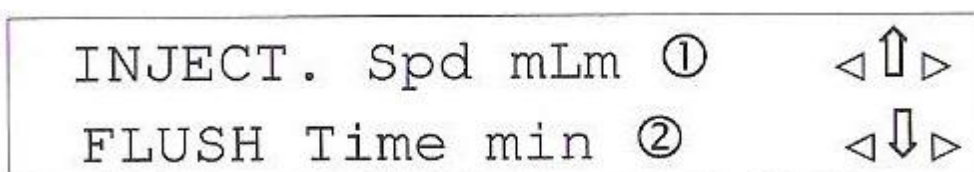


Sample Repeat. ① ▲▼

Dwl BtwInj. min. ② ▲▼

Figura II.22

No menu da figura II.22 define-se o número de repetições/enchimentos de análise a cada amostra. Neste caso o *Sample Repeat.* é 1. Na segunda linha define-se o tempo de espera entre cada enchimento que, neste caso, é 0.

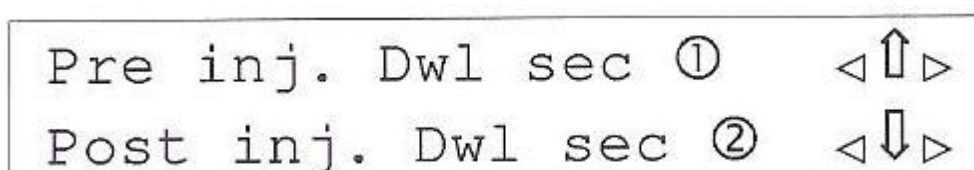


INJECT. Spd mLm ① ▲▼

FLUSH Time min ② ▲▼

Figura II.23

No menu II.23, pode-se utilizar o pré definido que é *INJECT: Sdp mLm* 100 e *FLUSH Time min* 0.



Pre inj. Dwl sec ① ▲▼

Post inj. Dwl sec ② ▲▼

Figura II.24

No menu da figura II.24 define-se o tempo que a agulha estará dentro do injetor antes e depois da injeção. Será 0 nos dois casos.

No final, para guardar o novo método definido, basta selecionar "ENTER", tal como diz o menu da figura II.25.

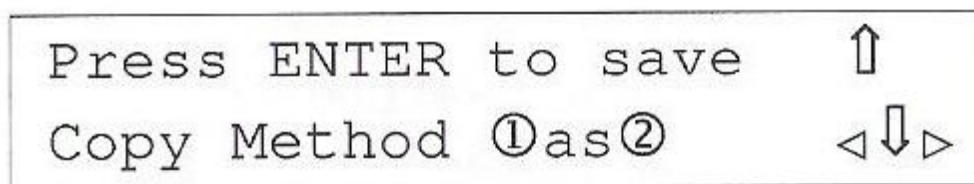


Figura II.25

Pode-se criar seguidamente outro método para análise de soluções de calibração. Todos os parâmetros se mantêm iguais, exceto o tempo de condicionamento, que passa a ser de 1h (figura II.26).

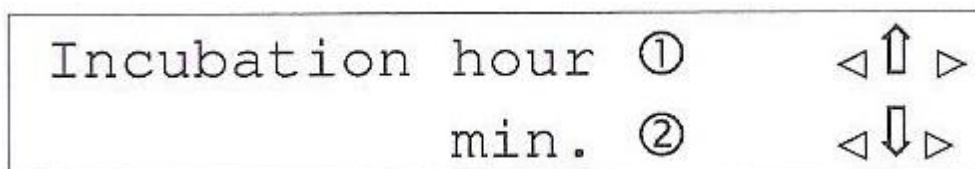


Figura II.26

Já estão definidos dois métodos: 0.C e 1.C. O primeiro tem um tempo de incubação de 5h e o segundo de 1h.

Seguidamente, cria-se a sequência pretendida, carregando em SEQ no monitor do *autosampler*. Escolhe-se um número para a sequência e diz-se qual o método que será aplicado na mesma (figura II.27).

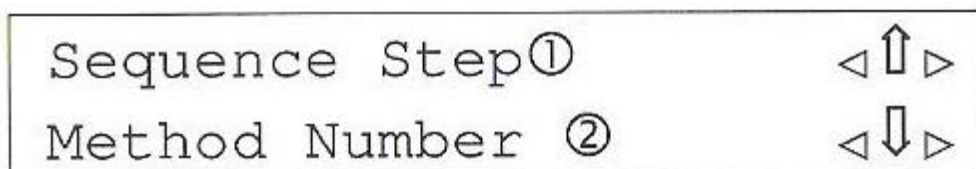


Figura II.27

Indica-se o número da primeira e da última amostra a serem analisadas com este método (figura II.28).

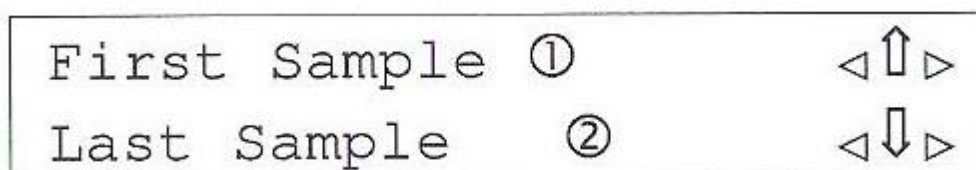


Figura II.29

Seguidamente, pode-se criar outro passo, seleccionando NXT no menu da figura II.29. Assim, é possível que o equipamento analise primeiramente as soluções padrão e, posteriormente, as amostras com outro método.

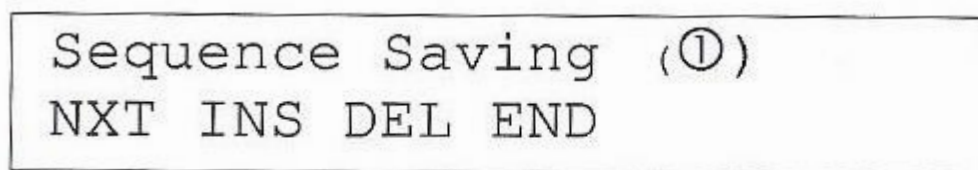


Figura II.29

No final, para salvar a sequência, selecciona-se END. Após definir os parâmetros no software GC Solution, pode-se então dar indicação ao *autosampler* para começar. Carregando em “EXIT” e voltando a carregar em SEQ aparecerá o menu da figura II.30:

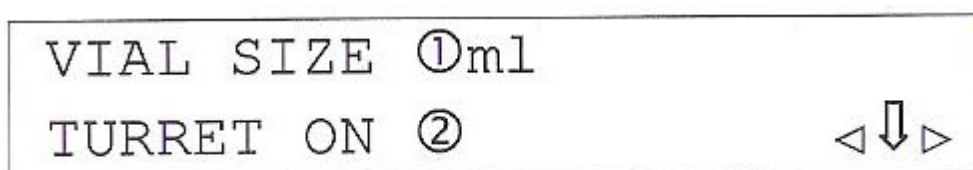


Figura II.30

No menu da figura II.31 selecciona-se a que temperatura se quer a seringa e o forno do *autosampler* para o condicionamento, ou seja, 125°C e 120°C, respetivamente.

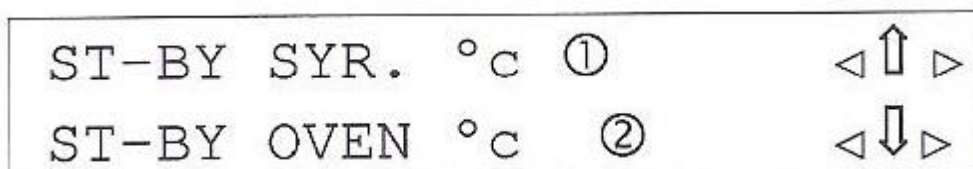


Figura II.31

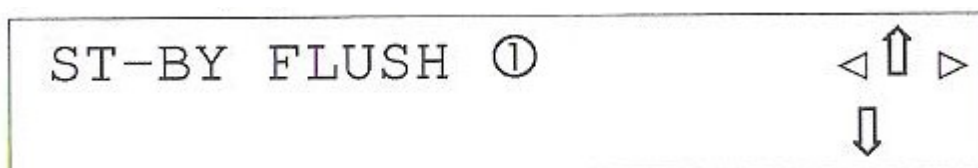


Figura II.32

Não se usa flush, ou seja, fica “off” (figura II.32).

A injeção é normal e “single” (figura II.33).

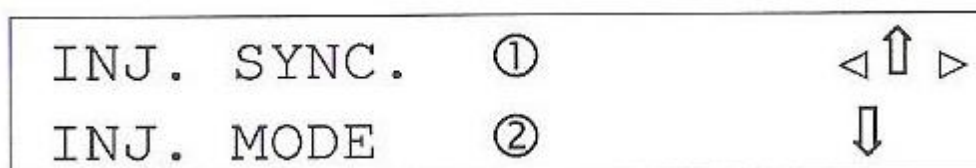


Figura II.33

No “Automatic Run” (figura II.34) seleciona-se a seta da direita e aparece o menu da figura II.35:



Figura II.34

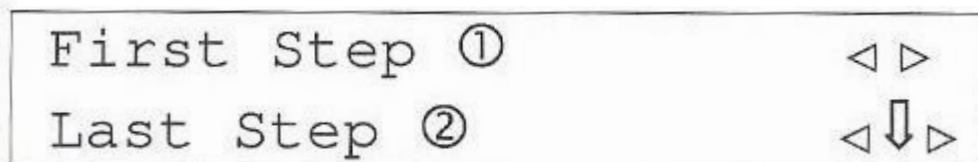


Figura II.35

No menu da figura II.35, o sistema adota automaticamente o primeiro e último passos como sendo os que foram definidos anteriormente na sequência. No entanto, estes são editáveis. Por fim, é só selecionar “START” para o equipamento começar a operar.

6.9. ANÁLISE DOS RESULTADOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA

Para fazer a análise dos resultados, seleciona-se a opção "Postrun" no menu principal (figura II.36).

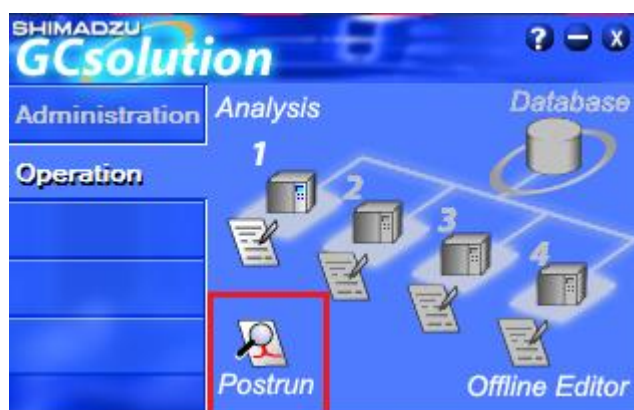


Figura II.36

Aparecerá o seguinte (figura II.37):

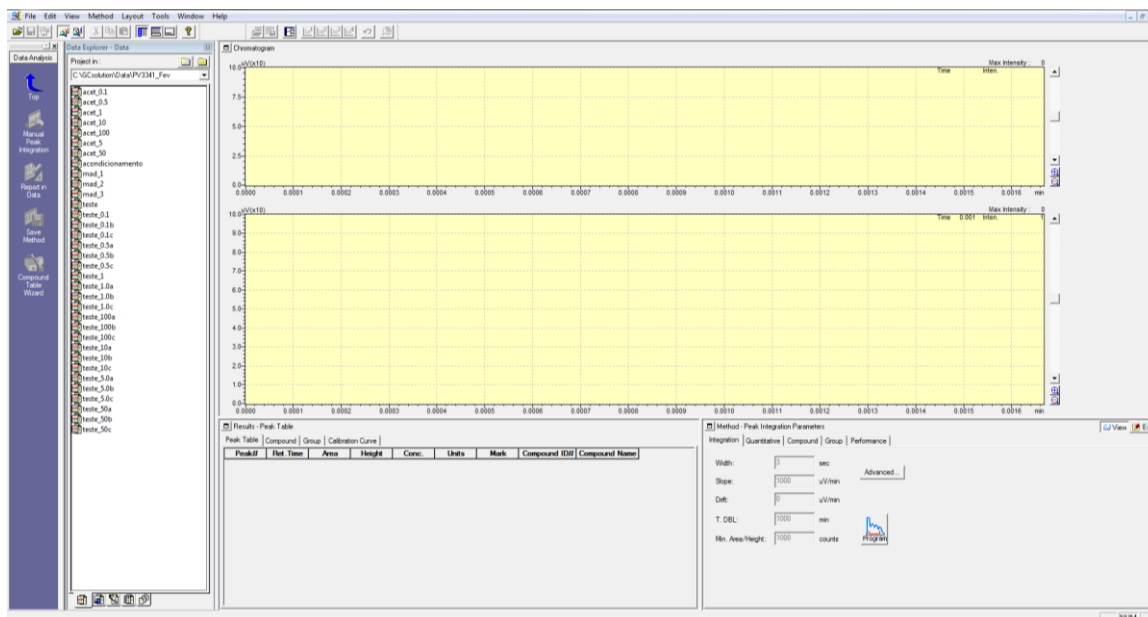


Figura II.37

Do lado esquerdo pode-se selecionar a pasta onde estão os ficheiros das amostras analisadas e tratar os dados um a um, editando as opções de análise no canto inferior direito.

No menu da figura II.38, selecionando "Compound" aparecerá a primeira linha de uma tabela, mas sem picos adicionados.

Method - Compound Table									
Integration Quantitative Compound Group Performance									
ID#	Name	Type	Ret. Time	Band	Conc. 1	Curve	Zero	Weight	

Figura II.38

Para adicionar picos basta carregar no botão direito do rato, sobre a tabela, e aparecerá o seguinte menu (figura II.39):

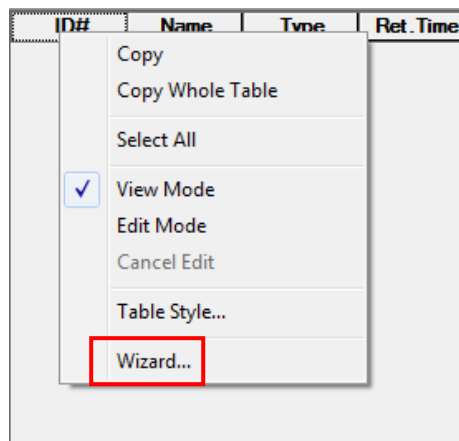


Figura II.39

Selecione-se "Wizard" e aparecerá o menu da figura II.40.

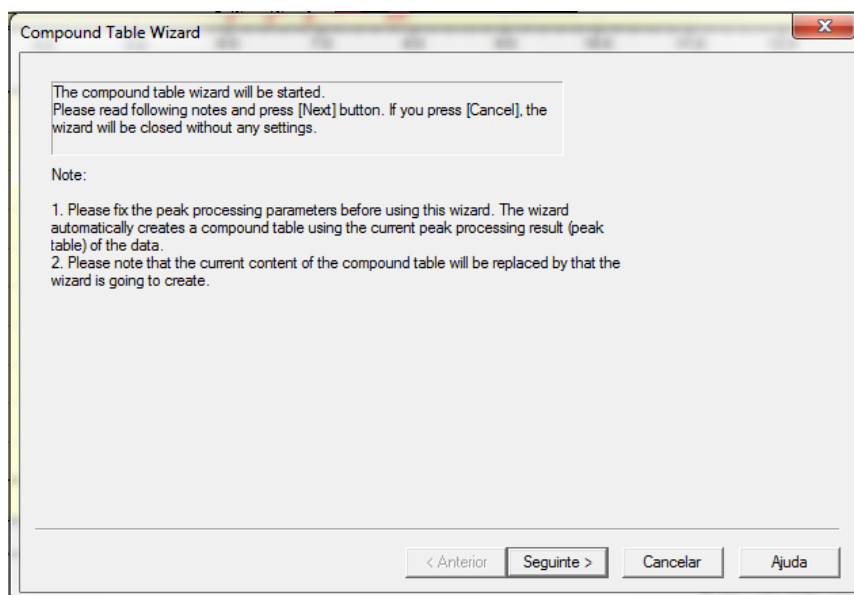


Figura II.40

Carregando em seguinte aparecerá o menu da figura II.41.

Compound Table Wizard

Select the quantitative and the peak identification settings.

Quantitation

Quantitative Method:

Calculated by: ☒ Area ☐ Height

of Calib. Levels:

Curve Fit Type:

Zero:

Weighting Method:

Unit:

X Axis of Calib. Curve: ☐ Conc. ☒ Area/Height

Identification

Window/Band: ☒ Window ☐ Band

Window: %

Default Band Time: min

Identification Method:

Peak Select:

Grouping:

Correction of RT: ☒ No Change ☐ Replace ☐ Average

< Anterior Seguinte > Cancelar Ajuda

Figura II.41

Aqui podem-se alterar os níveis de calibração para 7 e as unidades da concentração para g/l.

Carregando em seguinte pode-se seleccionar os picos que se quer considerar (figura II.42):

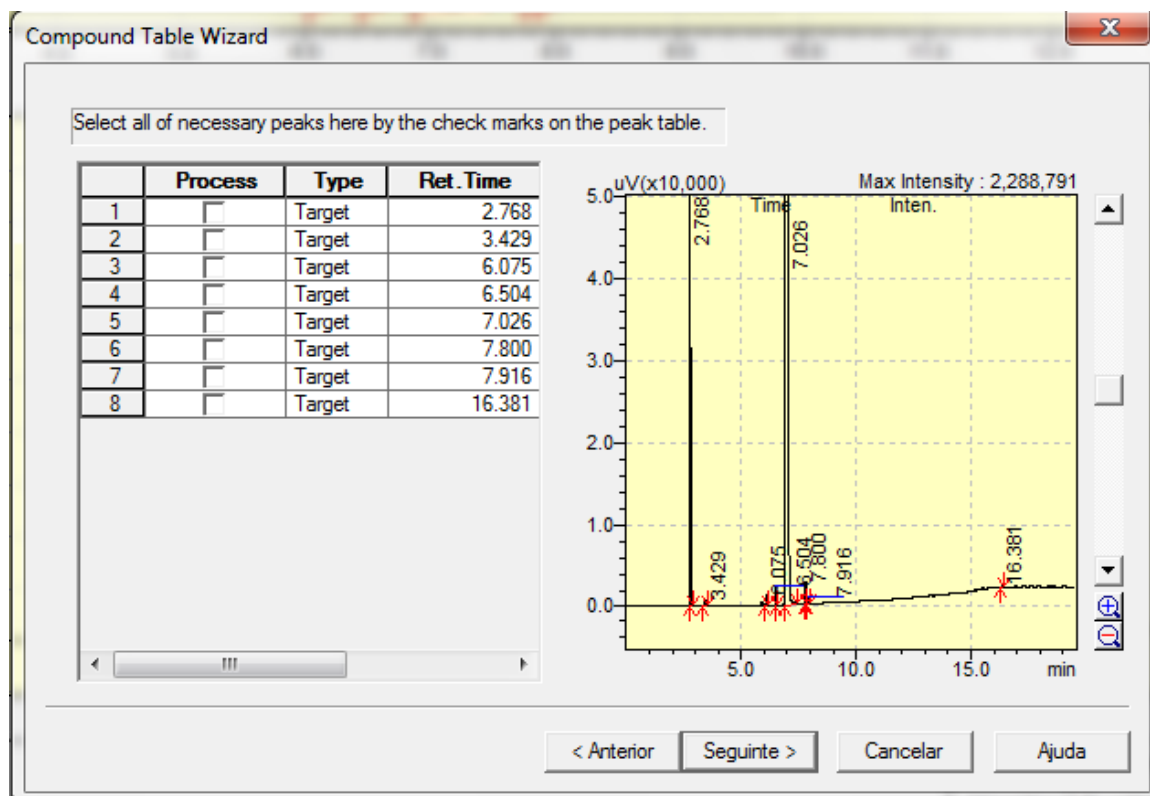


Figura II.42

Carregando em “Seguinte” aparecerá o menu da figura II.43. Para concluir seleciona-se “YES”:

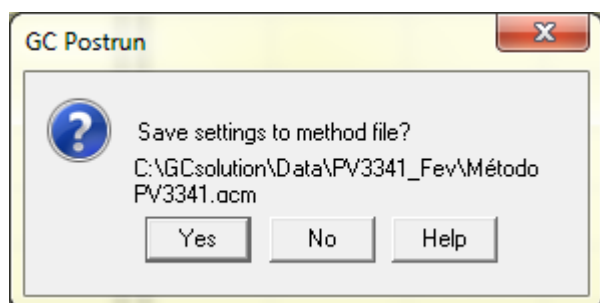


Figura II.43

Como na norma diz que os picos devem ter uma área 10% superior à área do pico com 0,5g/l de concentração, na janela "Integration" altera-se essa mesma área mínima (figura II.44).

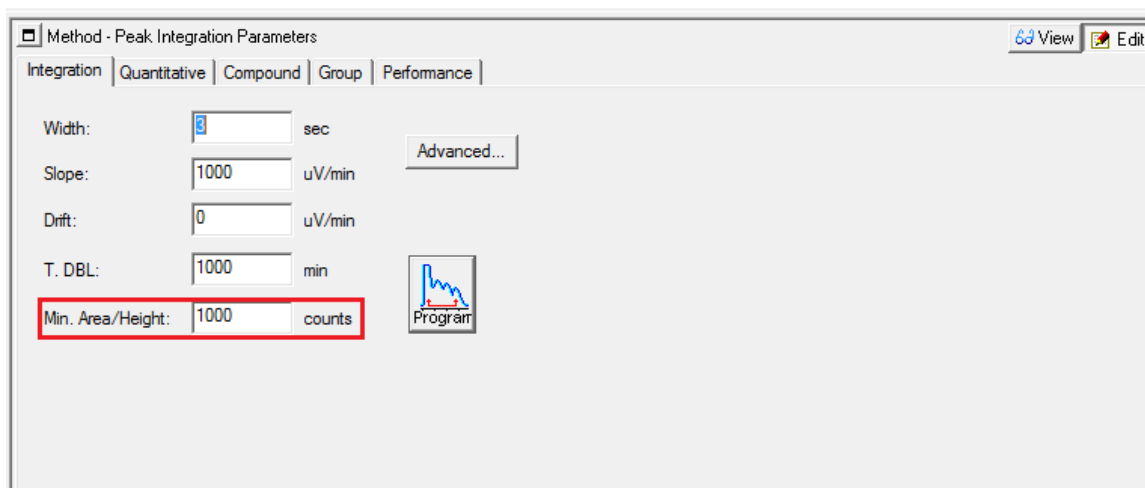


Figura II.44