

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Determinação do teor de compostos aromáticos policíclicos em óleos minerais isolantes para transformadores

Joana Sofia Faria de Abreu

Outubro de 2012

Orientação: Maria Teresa de Oliva Teles Moreira

Co-Orientação: Maria João Ferreira / Maria Cristina Ferreira

Agradecimentos

A realização desta Dissertação de Mestrado apenas foi possível graças à colaboração e ao contributo de várias pessoas e instituições, às quais apresento os mais sinceros agradecimentos e profundo reconhecimento:

- À Dra. Maria Cristina Ferreira da EFACEC, pela orientação fornecida durante todo este trabalho, pelos sinceros conselhos, pela total acessibilidade, força, amizade e compreensão.
- À Dra. Teresa Oliva Teles, pela orientação exemplar, por todas as palavras de apoio, por transmitir os seus bons conhecimentos científicos e pela ajuda incansável.
- À Dra. Maria João Ramalhosa pela simpatia, disponibilidade e pela ajuda técnica que forneceu neste trabalho.
- À EFACEC, pela grande oportunidade que me deu em poder trabalhar e ao incentivo que mostrou no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao ISEP, por ter sido ao longo dos últimos anos o instituto responsável pela minha formação académica do qual me orgulho e transmito sempre muita satisfação, pelos bons ensinamentos científicos e disciplinares e acima de tudo pelos professores de excelência que fazem parte da sua estruturação. Um obrigado também, pela disponibilidade dos seus laboratórios para a concretização desta Dissertação.
- Aos meus pais e família, pela força que sempre me deram para concretizar todos os meus sonhos, pela total confiança que depositam em mim e acima de tudo pelo amor incondicional.
- Ao Bruno Reis, por estar sempre do meu lado nos bons e nos maus momentos, pela orientação que me deu para tomar as melhores decisões, por acreditar no meu potencial e, acima de tudo, pelo amor, dedicação e paciência.
- Aos meus colegas e amigos do ISEP, pela amizade, companheirismo, apoio, espírito de entreajuda e por tornarem estes últimos anos únicos e inesquecíveis.

Sumário

Este relatório insere-se na disciplina Dissertação/Estágio do Mestrado de Engenharia Química – Tecnologias de Proteção Ambiental e descreve o estágio de mestrado realizado na empresa EFACEC ENERGIA - Máquinas e Equipamentos Elétricos S.A. e no laboratório GRAQ (Grupo de Reação e Análises Químicas), que integra a rede Requimte, situada no Instituto Superior de Engenharia do Porto.

A EFACEC ENERGIA encontra-se situada em Leça do Balio, S. Mamede Infesta e dedica-se à produção de transformadores e outros equipamentos elétricos. O grupo EFACEC está ligado a várias áreas de negócio: energia, transportes e logística, engenharia, ambiente e serviços. A EFACEC ENERGIA possui um Laboratório de Química onde se realizam vários ensaios químicos e físico-químicos nomeadamente ensaios normalizados pela CEI (Comissão Eletrotécnica Internacional) e pela ASTM (American Society for Testing and Materials).

Este projeto tem como objetivo a quantificação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) nos óleos minerais isolantes de transformadores de energia. Os transformadores de energia são máquinas elétricas estáticas que permitem a transferência de energia elétrica de um circuito para outro, e que apresentam como material isolante líquido, o óleo mineral. As propriedades dos óleos são controladas por ensaios laboratoriais, de modo a manter o bom funcionamento dos transformadores de energia. Os HAP são poluentes orgânicos persistentes prejudiciais ao Ambiente e à saúde humana e animal, sendo fundamental a sua determinação. Os HAP foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e deteção por fluorescência e por arranjo de fotodiodos. Os compostos estudados foram os 16 considerados prioritários pela US EPA (United States Environmental Protection Agency) e outros quatro compostos, dois deles que apareceram em teores elevados nas amostras de óleo estudadas o 1-Metilnaftaleno e o 2-Metilnaftaleno, o Dibenzo(a,l)pireno devido à sua elevada toxicidade e o Benzo(j)fluoranteno por co-eluir com o Benzo(b)fluoranteno.

As amostras foram previamente preparadas utilizando a extração em fase sólida (SPE) e a extração em QuEChERS. Entre as duas metodologias a extração em QuEChERS foi a mais eficiente, económica e rápida.

Os resultados da metodologia analítica foram considerados bons. Nos ensaios obtiveram-se valores de coeficientes de determinação (R^2) entre os 0,9960-0,9999 para as várias curvas de calibração; a repetibilidade dos tempos de retenção teve

desvios padrão relativos entre os 0,05-0,24 % e nos ensaios recuperação obtiveram-se maioritariamente recuperações entre os 85-125 %.

O método desenvolvido para a análise dos 20 HAP foi aplicado a 5 óleos minerais isolantes de transformadores de energia, 4 deles (X2-X5) eram óleos novos de diferentes fornecedores e o óleo X1 era um óleo envelhecido mas do mesmo fornecedor que o óleo X5.

Os óleos com designações de X1, X2, X3, X4 e X5 apresentaram concentrações totais destes HAP de 276,64 ppm, 194,75 ppm, 88,03 ppm, 343,38 ppm e 174,50 ppm, respetivamente. Os compostos Acenafteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno não foram encontrados em nenhum dos óleos e os compostos 1 e 2-Metilnaftaleno, o Fluoreno e o Antraceno são os que têm maiores concentrações. O composto mais tóxico, o Dibenzo(a,l)pireno, apenas aparece nos óleos X1 e X5 em concentrações muito baixas, de 0,66 ppm e 0,60 ppm, respetivamente. Verificou-se que com o processo de envelhecimento de um óleo isolante, neste caso do óleo X1, o teor de HAP aumentou em relação à concentração total de HAP do óleo novo X5.

Os resultados obtidos, tendo em conta os objetivos propostos, foram muito satisfatórios. Resta futuramente estudar outros HAP que possam estar presentes nos óleos minerais isolantes.

Abstract

This report is part of the discipline Dissertation / Stage Master of Chemical Engineering - Environmental Protection Technologies and describes the stage at the Masters held company EFACEC ENERGY - Machinery and Electric Equipment SA and laboratory GRAQ (Group Reaction and Chemical Analysis) that integrates network Requite, located at Instituto Superior de Engenharia do Porto.

EFACEC ENERGY is located in Leca do Balio, S. Mamede Infesta and is dedicated to the production of transformers and other electrical equipment. The group EFACEC is connected to multiple business areas: energy, transport and logistics, engineering, environment and services. EFACEC ENERGY has a Chemistry Laboratory where they perform various tests chemical and physico-chemical tests including standardized by the IEC (International Electrotechnical Commission) and ASTM (American Society for Testing and Materials).

This project aims at the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mineral oil insulating power transformers. The power transformers are static electric machines that allow the transfer of electrical energy from one circuit to another, and presenting as liquid insulation material, mineral oil. The properties of the oils are controlled by laboratory tests in order to keep the good functioning of power transformers. PAHs are persistent organic pollutants harmful to the environment and human and animal health, being fundamental to its determination. The PAHs were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and fluorescence detection and a photodiode array. The compounds studied were the 16 were considered priorities by the U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) and other four compounds, two of which appeared in high levels in oil samples studied the 1-Methylnaphthalene and 2-Methylnaphthalene, the Dibenzo(a,l)pyrene because of its high toxicity and Benzo(j)fluoranthene by co-elute with Benzo(b)fluoranthene.

The samples were previously prepared using solid phase extraction (SPE) and QuEChERS extraction. Between the two methodologies in QuEChERS extraction was the most efficient, economical and fast.

The results of the analytical methodology were considered good. In the tests there were obtained values of determination coefficients (R^2) between 0.9960 to 0.9999 for different calibration curves; repeatability had retention times relative standard deviation between 0.05 to 0.24 %; recovery assays were obtained mainly recoveries between 85 to 125 %.

The method developed for the analysis of PAH 20 was applied to five mineral oils insulating power transformers, four of them (X2-X5) were new oils from different vendors and X1 oil was an oil aged but the same supplier as the oil X5.

Oils with designations X1, X2, X3, X4 and X5 showed total concentrations of these PAHs 276.64 ppm, 194.75 ppm, 88.03 ppm, 174.50 ppm and 343.38 ppm, respectively. Compounds Acenaphthene and Indeno(1,2,3-cd)pyrene were not found in any of the oils and the compounds 1 and 2-Methylnaphthalene, Fluorene and Anthracene are those which have higher concentrations. The most toxic compound, the Dibenzo(a,l)pyrene, appears only in oils X1 and X5 very low concentrations of 0.66 ppm and 0.60 ppm, respectively. It was observed that with the aging process of an insulating oil, the oil case X1, content of PAH increased in relation to the total concentration of PAHs new oil X5.

The results obtained, taking into account the objectives set were very satisfactory. It remains future study other PAHs that may be present in mineral insulating oils.

Índice Geral

1.Introdução.....	1
1.1.A Empresa	1
1.2.Transformadores de energia	3
1.3.Óleo mineral isolante.....	6
1.4.Laboratório de Química	8
1.5.Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	10
1.6.Métodos de análise cromatográfica	14
1.6.1.Cromatografia líquida de alta eficiência	17
1.7.Preparação de amostras	20
1.7.1.Extração em fase sólida.....	20
1.7.2.Extração por QuEChERS.....	22
1.8.Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	23
1.9.Objetivos do trabalho.....	24
2.Parte experimental.....	27
2.1.Material e Equipamento.....	27
2.2.Reagentes e preparação de soluções	28
2.3.Amostras	31
2.4.Condições cromatográficas	31
2.5.Métodos de extração	32
3.Resultados.....	35
3.1.Análise cromatográfica	35
3.2.Extração dos HAP	40
3.3.Identificação e quantificação de HAP em óleos minerais isolantes.....	46
4.Conclusões.....	61
4.1.Limitações e trabalho futuro	62
5.Bibliografia.....	63
Anexos	67

Anexo A – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP).....	67
Anexo B – Registos experimentais	69
Anexo C – Fichas de segurança	81
C.1. Acetonitrilo	81
C.2. Álcool isopropílico	82
C.3. Diclorometano.....	83
C.4. Metanol.....	84
C.5. Tolueno.....	85

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Instalações fabris da EFACEC em Leça do Balio, 1951 ^[2]	1
Figura 1.2 - Sistemas de tratamento para melhoria da qualidade da água (A) e do ar (B) e aproveitamento solar (C) ^[1]	2
Figura 1.3 - Mercados da EFACEC no mundo ^[1]	3
Figura 1.4 - Núcleo de um transformador de potência ^[3]	4
Figura 1.5 - Transformador de potência	5
Figura 1.6 – Processo de produção do óleo mineral isolante ^[6]	6
Figura 1.7 - Laboratório de Química da empresa EFACEC ENERGIA.....	9
Figura 1.8 - Estruturas químicas dos HAP estudados neste trabalho. A moldura identifica os 4 compostos estudados que não constam da lista de prioritários da EPA ^[10]	12
Figura 1.9 - Transporte dos HAP pelas diferentes vias de exposição ^[12]	14
Figura 1.10 - Mikhail Semenovitch Tswett ^[14]	15
Figura 1.11 - Exemplo de um cromatograma ^[17]	17
Figura 1.12 - Esquema de um equipamento de HPLC ^[18]	18
Figura 1.13 - Etapas envolvidas na extração em fase sólida ^[19]	21
Figura 1.14 – QuEChERS.....	23
Figura 1.15 – Tubo para limpeza	23
Figura 2.1 - Fluxograma do procedimento da extração dos HAP por SPE	32
Figura 2.2 - Fluxograma do procedimento da extração dos HAP por QuEChERS	33
Figura 3.1 – Espectro de absorção do composto Naftaleno (300 ppb), por HPLC-PAD36	
Figura 3.2 – Espectro de absorção do composto Antraceno (50 ppb), por HPLC-PAD36	
Figura 3.3 – Cromatograma do composto Acenaftileno (50 ppb), por HPLC-PAD	36
Figura 3.4 – Cromatograma de deteção do Naftaleno (300 ppb), por fluorescência....	37

Figura 3.5 – Cromatograma de deteção do Fluoreno (20 ppb), por fluorescência.....	37
Figura 3.6 – Cromatograma de deteção do Acenafteno (100 ppb), por fluorescência .	38
Figura 3.7 – Cromatograma de deteção do Benzo(b)fluoranteno (20 ppb), por fluorescência	38
Figura 3.8 - Cromatogramas de HPLC-FLD obtidos na extração de padrão de Naftaleno (c=300 ppb), usando um cartucho HR-P (linha verde), Florisil (linha vermelha) e Strata PAH (linha azul).....	41
Figura 3.9 – Cromatograma de HPLC-FLD da extração de “1 g óleo (óleo X2) com 10 mL H2O e 10 mL ACN” (azul) e de “1 g óleo (óleo X2) com 20 mL ACN” (preto), pela extração em QuEChERS	42
Figura 3.10 – Cromatograma de HPLC-FLD da solução de extração por QuEChERS de 2 g (preto) e de 0,1 g de óleo X2 (vermelho).....	43
Figura 3.11 – Cromatograma de HPLC-FLD da solução de extração por QuEChERS de 0,6 g de óleo X2.....	43
Figura 3.12 – Cromatogramas de HPLC-FLD dos extratos de óleo X2 em QuEChERS (0,6 g), com limpeza do seu sobrenadante (preto) e sem limpeza (azul)	44
Figura 3.13 – Cromatogramas de HPLC-FLD do extrato do óleo X2 (0,6 g) em QuEChERS (MgSO ₄ + NaCl) (azul) e em (MgSO ₄ + CH ₃ COONa) (preto).....	45
Figura 3.14 – Cromatogramas de soluções de óleo (óleo X2) com extração em SPE (vermelho) e com extração em QuEChERS (preto)	46
Figura 3.15 – Cromatogramas HPLC-PAD da solução de óleo X2 com deteção aos 254 nm (A) e aos 229 nm (C) e da solução EPA P com deteção aos 254 nm (B) e aos 229 nm (D), tratadas por QuEChERS	48
Figura 3.16 – Cromatograma de HPLC-PAD do composto 2,6-di-terc-butil-paracresol (vermelho)	49
Figura 3.17 – Cromatogramas de HPLC-FLD de uma amostra de óleo (óleo X2) (vermelho) e de uma solução padrão de Acenafteno (100ppb) (preto)	49
Figura 3.18 – Cromatograma de HPLC-FLD de uma solução com os 20 HAP estudados.....	51

Figura 3.19 – Cromatogramas de HPLC-FLD das análises da solução de extração do óleo X2, em dois dias diferentes: a preto assinala-se o resultado da análise realizada 2 dias após a primeira vermelho	54
Figura 3.20 – Cromatogramas de HPLC-FLD da análise dos óleos X1 envelhecido (vermelho) e X5 novo (preto)	56
Figura 3.21 – Cromatograma de HPLC-FLD da análise da amostra de óleo X2, extraída com QuEChERS	57
Figura 3.22 – Cromatogramas de HPLC-FLD das amostras extraídas por QuEChERS dos óleos X2 (preto) e X3 (vermelho)	58
Figura 3.23 – Cromatogramas de HPLC-FLD das amostras de óleo X2 (preto) e X4 (vermelho), extraídas com QuEChERS.....	59
Figura B.1 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Naftaleno ..	70
Figura B.2 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Acenaftileno71	
Figura B.3 – Representação gráfica da curva de calibração do composto 1-Metilnaftaleno	71
Figura B.4 – Representação gráfica da curva de calibração do composto 2-Metilnaftaleno	72
Figura B.5 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Acenafteno72	
Figura B.6 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Fluoreno ...	73
Figura B.7 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Fenantreno73	
Figura B.8 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Antraceno .	74
Figura B.9 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Fluoranteno74	
Figura B.10 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Pireno.....	75
Figura B.11 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(a)antraceno	75
Figura B.12 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Criseno ...	76
Figura B.13 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(b)fluoranteno e do composto Benzo(j)fluoranteno	76

Figura B.14 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(k)fluoranteno	77
Figura B.15 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(a)pireno	77
Figura B.16 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Dibenzo(a,l)pireno	78
Figura B.17 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Dibenzo(a,h)antraceno	78
Figura B.18 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(g,h,i)perileno.....	79
Figura B.19 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Indeno(1,2,3-cd)pireno.....	79

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Características típicas de um óleo isolante novo após tratamento ^[3]	8
Tabela 1.2 - Abreviaturas e classificação dos principais HAP quanto ao poder carcinogénico e à potência carcinogénica relativa ^[8]	11
Tabela 1.3 - Métodos cromatográficos em coluna ^[15]	16
Tabela 2.1 - Características dos reagentes HAP estudado neste trabalho	29
Tabela 2.2 – Concentrações de HAP na solução padrão-mãe misto (EPA M) e na solução utilizada em estudos de otimização	30
Tabela 2.3 – Propriedades dos óleos estudados	31
Tabela 3.1 - Tempos de retenção e comprimentos de onda dos HAP	39
Tabela 3.2 - Gamas de concentração e equações da curva de calibração de cada HAP	40
Tabela 3.3 – Parâmetros das curvas de calibração utilizadas para quantificação dos 20 HAP nos óleos, a partir da solução HAP2.....	50
Tabela 3.4 – Parâmetros do estudo de repetibilidade dos tempos de retenção dos HAP relativos à curva de calibração.....	52
Tabela 3.5 – Percentagens de recuperação médias efetuadas aos 5 óleos estudados	53
Tabela 3.6 – Concentração de HAP (C) presente nos óleos X1, X2, X3, X4 e X5 e desvios padrão relativos (DR).....	55
Tabela A.1 – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e as respetivas normas de segurança ^[43]	67
Tabela B.1 – Níveis de concentração (ppb) dos padrões mistos preparados a partir da solução padrão HAP1 para a elaboração da curva de calibração, usada para ensaios de quantificação dos óleos	69
Tabela B.2 – Áreas médias obtidas dos 10 níveis de concentração do padrão misto HAP1, de acordo com a tabela anterior	70
Tabela B.3 – Concentração (ppb) de HAP presente nas soluções de extração por QuEChERS de 0,6 g de óleos minerais isolantes	80

Nomenclatura

Ace – Acenafteno

Acen – Acenaftileno

ACN – Acetonitrilo

Ant – Antraceno

ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) – Extração Acelerada com Solvente

ASTM (*American Society for Testing and Materials*) – Sociedade Americana de Testes e Materiais

B(a)ant – Benzo(a)antraceno

B(a)pir – Benzo(a)pireno

B(b)flt – Benzo(b)fluoranteno

B(g,h,i)per – Benzo(g,h,i)perileno

B(j)flt – Benzo(j)fluoranteno

B(k)flt – Benzo(k)fluoranteno

CG – Cromatografia Gasosa

CG-MS – Cromatografia Gasosa-Espetrometria de Massa

Cri – Criseno

Db(a,h)ant – Dibenzo(a,h)antraceno

Db(a,l)pir – Dibenzo(a,l)pireno

EPA (*Environmental Protection Agency*) – Agência de Proteção Ambiental

Fen – Fenantreno

FLD (*Fluorescence Detector*) – Detetor de Fluorescência

Flt – Fluoranteno

Flu – Fluoreno

GRAQ – Grupo de Reações e Análises Químicas

HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HPLC-MS – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-Espetrometria de Massa

Ind – Indeno(1,2,3-cd)pireno

LDI – Limite de Deteção Instrumental

LQI – Limite de Quantificação Instrumental

Naf – Naftaleno

PCB (*Polychlorinated Biphenyls*) – Bifenilos Policlorados

PAD (*Photodiode Array Detector*) – Detetor de Arranjo de Fotodiodos

Pir – Pireno

QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe*) – Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro

SPE (*Solid Phase Extraction*) – Extração em Fase Sólida

SPME (*Solid Phase Microextraction*) – Microextração em Fase Sólida

tr – tempo de retenção

US (*United States*) – Estados Unidos

UV – Ultravioleta

UV-VIS – Ultravioleta-Visível

1-Metil – 1-Metilnaftaleno

2-Metil – 2-Metilnaftaleno

1. Introdução

1.1. A Empresa

Esta Dissertação foi realizada na empresa EFACEC ENERGIA - Máquinas e equipamentos elétricos S.A., que faz parte do grupo EFACEC. As instalações desta empresa, onde se encontra a sede do grupo, estão implantadas no concelho de Matosinhos, freguesia de Leça do Balio.

O grupo EFACEC, com mais de meio século de atividade, surgiu da Electro - Moderna, uma pequena organização fabricante de motores e uma das mais antigas empresas no setor elétrico. ^[1] Essa sociedade surgiu a 12 de Agosto de 1948 e com o objetivo de criar uma empresa sólida e tecnicamente capaz de se impor no mercado, a Electro - Moderna associou-se a outras organizações empresariais. A 23 de Junho de 1951, foram inauguradas as instalações fabris da Arroteia, em Leça do Balio (Figura 1.1). O nome EFACEC surgiu apenas em 1962. Inicialmente dedicada à produção de material elétrico e mecânico e acreditando cada vez mais na sua capacidade tecnológica, decide dedicar-se também à produção de transformadores de energia aumentando, com o passar dos anos, a sua capacidade industrial nas áreas de aparelhagem elétrica de alta e média tensão, na área dos sistemas de tração e nos elevadores. Com estas operações, passa a ser a maior sociedade portuguesa no campo da eletrotecnia desde a década de 70.

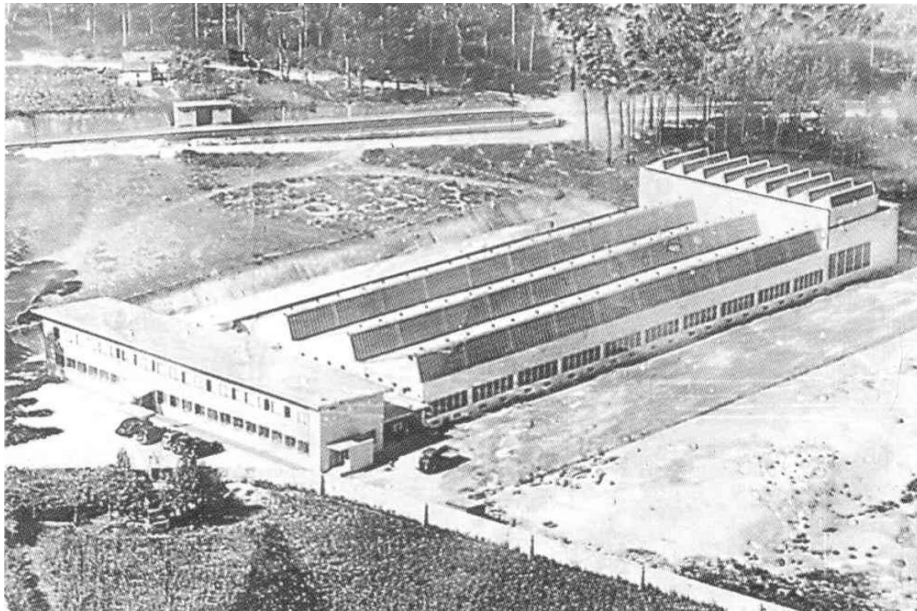


Figura 1.1 - Instalações fabris da EFACEC em Leça do Balio, 1951 ^[2]

Para satisfazer as necessidades do mercado atual, o grupo EFACEC concentrou o seu portfólio de atividades, em três grandes áreas de negócio:

- Ambiente, Engenharia, Serviços e Renováveis;
- Transportes e Logística;
- Energia;

Na área do Ambiente, a EFACEC é a líder no mercado Português no fornecimento de soluções de tratamento para a melhoria da qualidade ambiental (Figura 1.2). Neste domínio, a sua atividade está dividida em três áreas distintas, o tratamento de águas, o tratamento de ar e o tratamento de resíduos sólidos. A unidade fornece soluções para o tratamento de água para consumo humano, tratamento de efluentes líquidos, domésticos e industriais e estações elevatórias de água. Para o ar são fornecidas soluções para a indústria de despoejamento e lavagem de gases, nomeadamente filtros de mangas e filtros eletrostáticos. Nos resíduos sólidos, trabalha para centrais de compostagem, triagem e valorização energética de biogás dos aterros, produzindo, por exemplo, sistemas de trituração de resíduos. Incorpora também no seu portfólio produtos e serviços que utilizam fontes de energia renovável como a energia das ondas, energia eólica e solar fotovoltaica.



Figura 1.2 - Sistemas de tratamento para melhoria da qualidade da água (A) e do ar (B) e aproveitamento solar (C) ^[1]

Na área dos transportes e logística, o grupo atua desde a fase de projeto à fase de funcionamento de sistemas de metros e aeroportos e desenvolve sistemas de

automação de processos produtivos como, por exemplo, sistemas automáticos de armazenagem e sistemas de transporte de bagagens.

A energia é uma das áreas mais importantes do grupo EFACEC, sendo a responsável pelo elevado prestígio do grupo e com reconhecimento mundial. Dedicase à produção de transformadores de potência, transformadores de distribuição, subestações móveis e aparelhagem de média e alta tensão. Permite também a prestação de serviços a instalações industriais, centrais hidroelétricas, centrais termoelétricas, entre outros. A aposta do grupo no mercado internacional e o forte investimento na inovação e no desenvolvimento de novas tecnologias, fazem com que esta empresa tenha conseguido impor-se no mercado e encontrando-se posicionada na linha da frente da indústria portuguesa. O grupo EFACEC foca as suas atividades em oito regiões: Estados Unidos da América, América Latina (Brasil, Argentina e Chile), Europa Central (Roménia, Bulgária, República Checa, Eslováquia e Hungria), Magreb (Argélia, Marrocos e Tunísia), África Austral (Angola, África do Sul e Moçambique), Espanha, Índia e Portugal (Figura 1.3).^[1]



Figura 1.3 - Mercados da EFACEC no mundo^[1]

1.2. Transformadores de energia

A empresa EFACEC ENERGIA dedica-se maioritariamente à produção de transformadores de energia, que são máquinas elétricas estáticas que permitem a transferência de energia elétrica de um circuito para outro, mantendo a mesma frequência e variando valores de corrente e de tensão.

O princípio de funcionamento de um transformador baseia-se no fenómeno da indução eletromagnética mútua entre bobinas. A principal função de um transformador

é reduzir as perdas em transmissão por redução da corrente requerida para transmitir uma determinada potência elétrica. A temperatura de funcionamento dos transformadores de energia varia entre os 60 °C e os 80 °C. Em caso de anomalia, por exemplo, quando há um sobreaquecimento localizado do circuito magnético, podem atingir-se pontos quentes de temperatura da ordem dos 700 °C. [3]

Um transformador é constituído por:

- Núcleo (Figura 1.4);
- Bobinas;
- Tanque;
- Material isolante (papel e óleo).

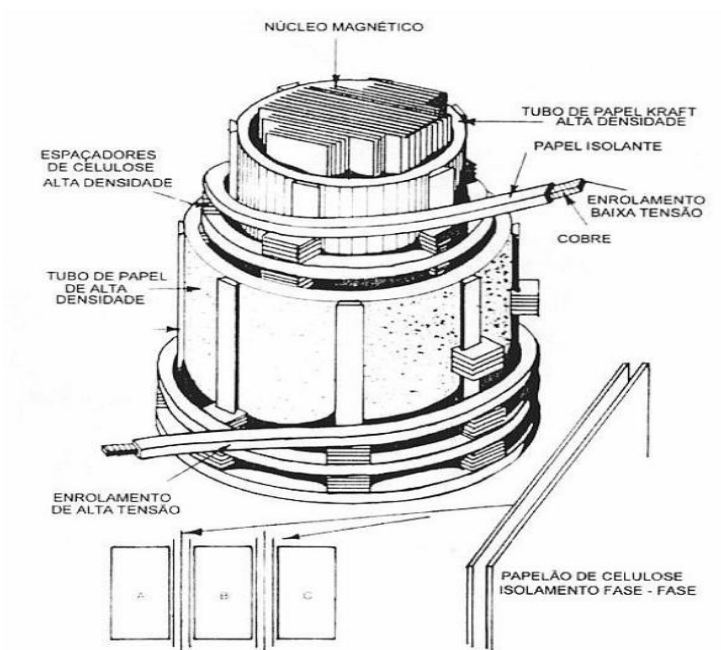


Figura 1.4 - Núcleo de um transformador de potência [3]

A EFACEC ENERGIA dedica-se ao fabrico de dois tipos de transformadores:

➤ Transformadores de distribuição

- ✓ Transformadores trifásicos de distribuição secos, capsulados em resina, de 250 a 6300 kVA, até 36 kV;

- ✓ Transformadores trifásicos de distribuição de 50 a 6300 kVA, até 36 kV, herméticos, imersos em óleo mineral e para instalação interior ou exterior;
- ✓ Transformadores imersos de conservador até 20 MVA e 66 kV para instalação interior ou exterior, com regulação em carga e de arrefecimento com radiadores. ^[1]

Os transformadores de distribuição são utilizados para reduzir a tensão trifásica em redes de distribuição elétrica a tensão de consumo domiciliar. Alguns destes transformadores podem não ter na sua constituição óleo isolante, são chamados transformadores secos. ^[4]

➤ Transformadores de potência

- ✓ Transformadores SHELL | até 500 MVA; 525 kV;
- ✓ Transformadores CORE | até 350 MVA; 400 kV;
- ✓ Subestações móveis CORE ou SHELL | até 60 MVA; 245 kV.

Os transformadores de potência (Figura 1.5) permitem elevar a tensão da energia gerada a tensões superiores para a sua transmissão. Os transformadores de potência podem também reduzir a tensão desde os níveis utilizados na transmissão aos níveis apropriados para a distribuição da energia. As subestações móveis encontram-se no grupo dos transformadores de potência e são unidades móveis onde são integrados o transformador e o seu equipamento de manobra permitindo mobilizar o mesmo rapidamente e prestar serviço com os mínimos requeridos de instalação. ^[4]



Figura 1.5 - Transformador de potência

1.3. Óleo mineral isolante

O óleo mineral isolante é utilizado em transformadores de energia, desde o final do século passado e continua a ser o material isolante líquido mais utilizado, juntamente com o papel. O óleo mineral isolante é a matriz utilizada neste estudo.

Os óleos minerais isolantes, são óleos derivados diretamente do petróleo, e obtidos por processos de refinação e extração adequados a partir da fração entre os 300 °C e os 400 °C da destilação do petróleo natural bruto. [3]

O processo básico da produção destes óleos (Figura 1.6) dá-se da seguinte maneira:

1. Destilação do petróleo bruto separando-se a fração com 20 mm²/s de viscosidade, à temperatura ambiente.
2. A fração destilada é refinada inúmeras vezes, removendo-se ou preservando-se alguns dos compostos, até obter uma solução de compromisso com as propriedades desejadas. A refinação inclui: [5]
 - Tratamento ácido para remoção dos compostos ácidos;
 - Hidrogenação catalítica para remoção da maior parte dos compostos sulfurosos, azoto e oxigénio e para melhorar o odor e estabilidade da cor;
 - Adição de agentes absorventes para remoção de alguns compostos aromáticos indesejáveis;
 - Desparafinação com solventes para remoção das n-parafinas (ceras).

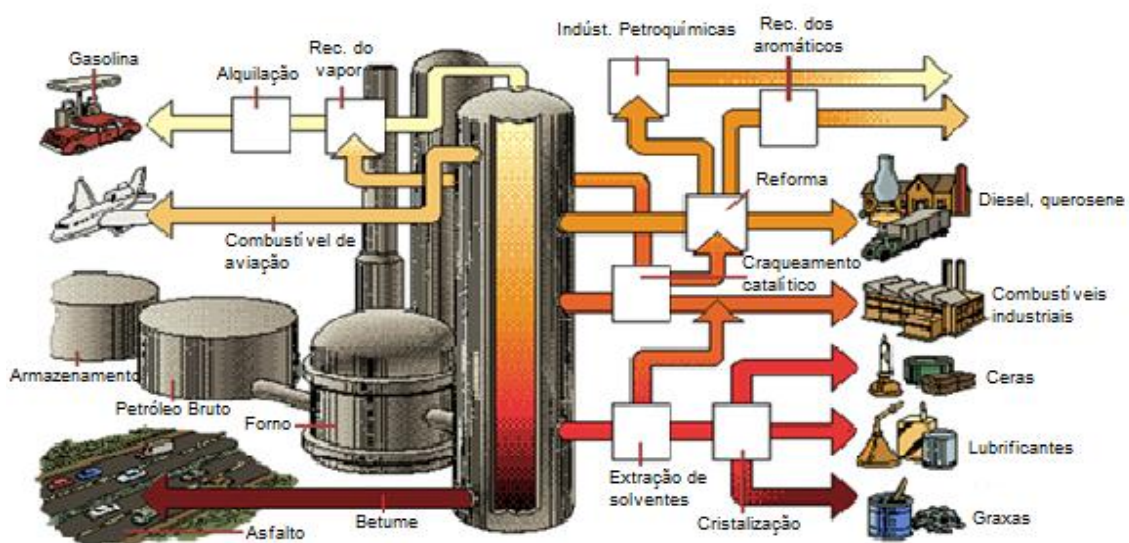


Figura 1.6 – Processo de produção do óleo mineral isolante [6]

Os óleos minerais isolantes são constituídos essencialmente por hidrocarbonetos e, em quantidades pequenas, por compostos que apresentam azoto, enxofre e oxigénio. Estão divididos em dois grupos: os óleos parafínicos (são hidrocarbonetos cuja razão entre a percentagem de carbonos parafínicos e nafténicos é superior a 2) e os óleos nafténicos (são hidrocarbonetos onde a razão entre a percentagem de carbonos nafténicos e parafínicos é próxima de 1).

Os óleos nafténicos têm por natureza um teor de n-parafinas (ceras) e um ponto de fluidez muito baixos, não necessitando de desparafinação, nem adição de aditivos para melhorar as suas propriedades de viscosidade. São óleos mais utilizados como solventes do que os parafínicos, portanto as lamas e depósitos formados com o envelhecimento são mais solúveis neste tipo de óleos. Por estas razões, os óleos nafténicos são os escolhidos, na maioria dos países, como os isolantes líquidos de transformadores. ^[5]

O óleo de um transformador desempenha duas funções distintas. Uma das funções é ser isolante elétrico, ou seja, permite conter as solicitações elétricas impostas pelo funcionamento do transformador principalmente para os de níveis de tensão mais elevados. A outra função é ser um fluido de arrefecimento que permite transferir para as paredes da cuba, o calor produzido pelas perdas na parte ativa do aparelho, visto que a temperatura de operação de um transformador varia entre os 60 °C e os 80 °C. A fim de executar devidamente estas funções, o óleo mineral deve possuir determinadas características entre as quais as mais importantes são:

- Baixa viscosidade;
- Baixa reatividade química;
- Elevado ponto de inflamação;
- Elevada tensão disruptiva;
- Boa estabilidade à oxidação;
- Boa condutividade térmica;
- Baixo custo.

Uma baixa viscosidade do óleo isolante permite a sua rápida circulação entre as fontes de calor e o meio externo. A viscosidade diminui com a temperatura. Como o óleo circula em todo o transformador e está em contacto com todos os materiais

presentes no equipamento, o óleo não deve atacar quimicamente esses materiais para estes não perderem as suas propriedades iniciais. O óleo apresenta um ponto de inflamação elevado, portanto, tem a vantagem de suportar elevadas temperaturas. Apresenta a desvantagem de ser inflamável, acumular humidade e sofrer oxidação, perdendo as características dielétricas iniciais. ^[3]

Na tabela 1.1 encontram-se os valores e características típicas de um óleo mineral isolante novo, após o tratamento de filtração e secagem.

Tabela 1.1 - Características típicas de um óleo isolante novo após tratamento ^[3]

Propriedade	Óleo mineral
Cor	Amarelo
Densidade a 20°C	<0,895
Viscosidade a 20°C (mm ² /s)	<23
Ponto de ignição (°C)	>140
Ponto de inflamação (°C)	>130
Tensão disruptiva (kV)	>30
Tensão interfacial a 25°C (mN/m)	>40
Conteúdo máximo de água (mg/Kg)	<10
Acidez (mg KOH/g óleo)	<0,05

No fim da sua vida útil como líquido isolante para transformadores, os óleos são reaproveitados para o funcionamento de fornos ou caldeiras e por outro lado, podem simplesmente ser reciclados ou incinerados.

Com o funcionamento de um transformador, o óleo passa por um processo de envelhecimento, devido maioritariamente às elevadas temperaturas a que o transformador está sujeito. Este envelhecimento é avaliado pelo controlo das propriedades do óleo, através de ensaios laboratoriais.

1.4. Laboratório de Química

O Laboratório de Química da EFACEC ENERGIA (Figura 1.7), iniciou a sua atividade em 1970 e foi criado para dar apoio ao fabrico de transformadores, com o objetivo principal de fazer ensaios de receção dos óleos isolantes.

Com as crescentes exigências da qualidade e como suporte às atividades desenvolvidas pela empresa, o Laboratório de Química expandiu a sua atividade, relativamente aos ensaios para todo o tipo de materiais isolantes (sendo as análises aos óleos de transformadores as mais requisitadas). Passou a ser fundamental a

intervenção do Laboratório nos ensaios para a receção de materiais, para a produção e para a assistência nas reparações. Os resultados das análises são importantes para o diagnóstico das avarias de transformadores.

Atualmente, o Laboratório integra o Departamento de Qualidade de transformadores de potência da EFACEC ENERGIA, constituindo um serviço interno de apoio às várias empresas do grupo EFACEC.

Por outro lado, em 2002, o Laboratório de Química despertou para um serviço direto de realização de ensaios para clientes começando a mobilizar esforços no sentido da procura de novos clientes.

Os principais ensaios realizados são os de caracterização físico-química. Analisa-se essencialmente o teor de água, a acidez, a tensão disruptiva, a tensão interfacial, a tangente delta (mede as correntes de fuga de um óleo isolante), a cor e o número de partículas. O Laboratório de Química também faz ensaios cromatográficos aos óleos dos transformadores para a quantificação de gases dissolvidos no óleo (por exemplo o hidrogénio, o etano, o etileno e o acetileno), para a quantificação de bifenilos policlorados (PCB) para controlo ambiental e compostos furânicos para avaliação do estado do papel isolante dos transformadores.

Com as crescentes preocupações ambientais, o Laboratório de Química da EFACEC pretende, com este projeto, desenvolver um método para quantificar os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) presentes nos óleos minerais isolantes.



Figura 1.7 - Laboratório de Química da empresa EFACEC ENERGIA

1.5. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) são compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogénio contendo 2 ou mais anéis aromáticos organizados de forma linear, angular ou agrupada.

As suas propriedades físico-químicas são importantes para compreender o seu comportamento ambiental e biológico. Os HAP são, de um modo geral, pouco solúveis na água, diminuindo a sua solubilidade com o aumento do número de anéis (Anexo A). Apresentam coeficientes de partição octanol/água superiores a 1000, demonstrando a grande afinidade lipofílica, que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. A volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HAP de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. Como exemplo, tem-se o Naftaleno (2 anéis aromáticos) que apresenta um ponto de ebulição de 218 °C e o Fenantreno (3 anéis aromáticos) que apresenta um ponto de ebulição de 332 °C. ^[7]

Estes compostos são poluentes orgânicos que aparecem nos diferentes compartimentos ambientais (ar, solo e água) e de grande persistência ambiental. Muitos são capazes de reagir, após transformações metabólicas, com o ADN, tornando-se carcinogénicos e potenciais mutagénicos.

Os HAP considerados prioritários e com maior impacto na saúde pública ainda não estão bem definidos pelas diferentes organizações ambientais. Na tabela 1.2, apresentam-se as siglas com que habitualmente se representam estes compostos, assim como a classificação quanto ao seu poder carcinogénico pela United States Environmental Protection Agency (US EPA) e pela International Agency for Research of Cancer (IARC). ^[8]

Tabela 1.2 - Abreviaturas e classificação dos principais HAP quanto ao poder carcinogénico e à potência carcinogénica relativa ^[8]

HAP	Abreviatura	EPA	IARC	Potência carcinogénica relativa (WHO)
Naftaleno	Naf	C*	2B	-
Acenaftileno	Acen	D*	não avaliado	-
1-Metilnaftaleno	1-Metil	C*	2B	-
2-Metilnaftaleno	2-Metil	C*	2B	-
Acenafteno	Ace	não avaliado	3	-
Fluoreno	Flu	D*	3	-
Fenantreno	Fen	D*	3	-
Antraceno	Ant	D*	3	-
Fluoranteno	Flt	D*	3	0,005
Pireno	Pir	D*	3	-
Benzo(a)antraceno	B(a)ant	B2*	2B	0,05
Criseno	Cri	B2*	2B	0,01
Benzo(b)fluoranteno	B(b)flt	B2*	2B	0,12
Benzo(j)fluoranteno	B(j)flt	não avaliado	2B	-
Benzo(k)fluoranteno	B(k)flt	B2*	2B	0,03
Benzo(a)pireno	B(a)pir	B2*	1	1
Dibenzo(a,l)pireno	Db(a,l)pir	não avaliado	2A	100
Dibenzo(a,h)antraceno	Db(a,h)ant	B2*	2A	5
Benzo(g,h,i)perileno	B(g,h,i)per	D*	3	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Ind	B1*	2B	0,13

Legenda:

A* – Cancerígeno para os humanos;

1 – Cancerígeno;

B* – Provavelmente cancerígeno para os humanos;

2A – Provavelmente cancerígeno;

B1* – Baseado em evidências carcinogénicas em humanos e suficientes nos animais;

B2* – Baseado em evidências carcinogénicas suficientes em animais;

C* – Possivelmente cancerígeno para os humanos;

2B – Possivelmente cancerígeno;

D* – Classificável como não cancerígeno para os humanos;

3 – Classificável como não cancerígeno.

Na figura 1.8, estão representadas as estruturas químicas dos 20 HAP estudados neste trabalho. A US EPA considera prioritários os seguintes compostos (16): Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno,

Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno e Indeno(1,2,3-cd)pireno. Foram também quantificados o Dibenzo(a,l)pireno devido à sua elevada toxicidade e o Benzo(j)fluoranteno devido à sua difícil separação cromatográfica do Benzo(b)fluoranteno e o 1-Metilnaftaleno e 2-Metilnaftaleno referidos na bibliografia por serem detetados em elevadas concentrações nos óleos minerais. [9]

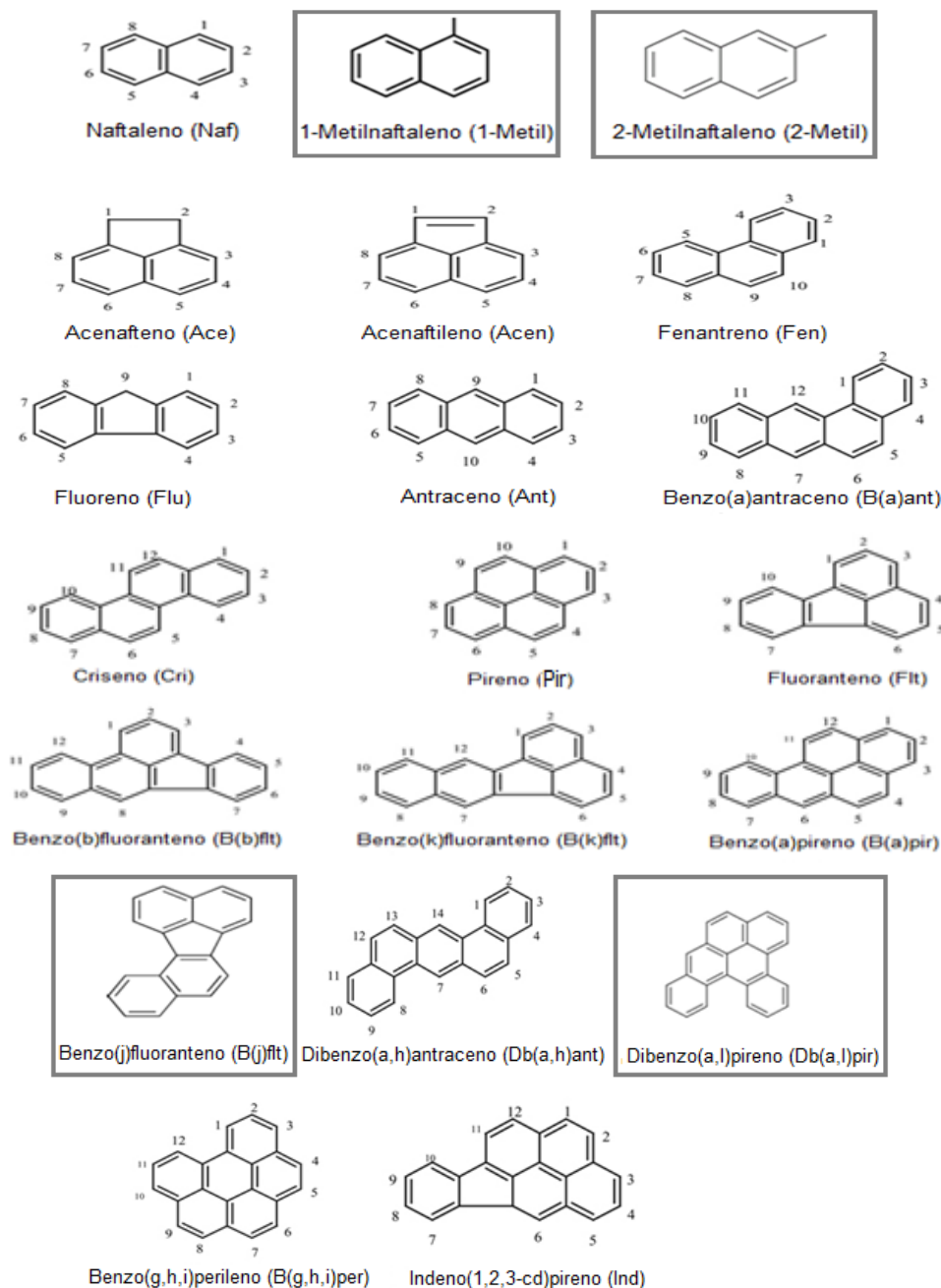


Figura 1.8 - Estruturas químicas dos HAP estudados neste trabalho. A moldura identifica os 4 compostos estudados que não constam da lista de prioritários da EPA [10]

As fontes de emissão dos HAP são naturais, como emissões vulcânicas e processos geotérmicos, e principalmente antropogénicas, como a refinação do petróleo, queima de combustíveis fósseis, incêndios e emissão de gases de motores de veículos. ^[11] A exposição humana a estes compostos dá-se principalmente através da contaminação ambiental. Após a emissão dos mesmos, estes distribuem-se nos vários compartimentos ambientais (Figura 1.9) em proporções que dependem das suas propriedades físico-químicas e das propriedades dos diferentes meios. Os HAP podem ser transmitidos por: ^[11]

- Ar: dependendo da distribuição e do equilíbrio entre a fase gasosa/particulada (por exemplo pressão de vapor, temperatura e humidade);
- Água: as concentrações de HAP encontradas na água são pouco significativas devido à baixa solubilidade em água e elevada afinidade para a matéria particulada;
- Alimentos: por métodos de conservação e de processamento de certos alimentos e devido a materiais de embalagens que tiveram tratamentos prévios com óleos minerais e aditivos alimentares ou pela própria contaminação ambiental;
- Solos: apresentam altos coeficientes de partição entre solventes orgânicos e água, tendo como consequência a acumulação em compartimentos ricos em matéria orgânica e;
- Contacto com a pele.

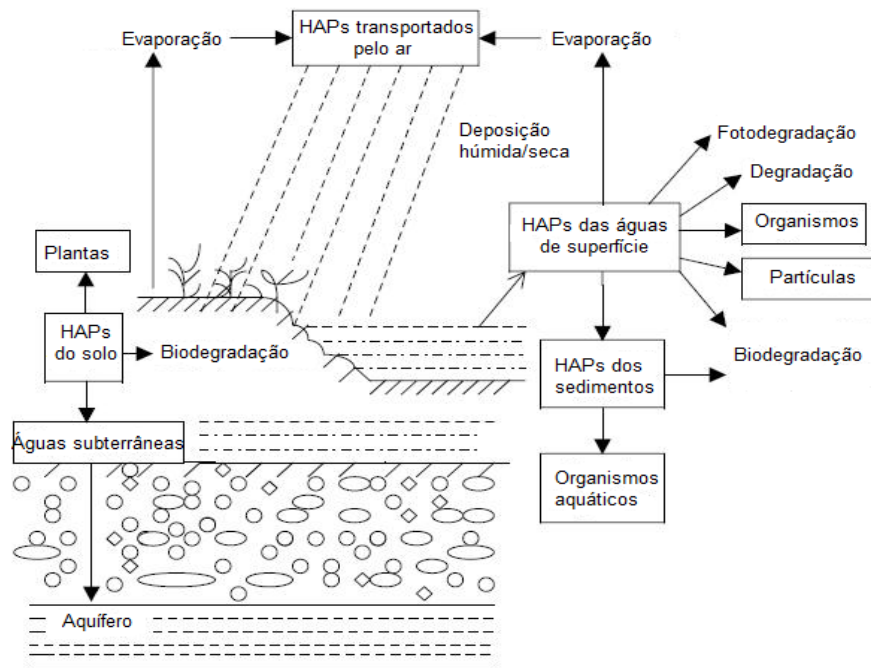


Figura 1.9 - Transporte dos HAP pelas diferentes vias de exposição ^[12]

A refinação do petróleo também produz produtos contendo HAP. Consequentemente, a sua determinação nos óleos minerais isolantes de transformadores de energia torna-se relevante. Para além disso, há formação de HAP durante a combustão incompleta de materiais contendo carbono e hidrogénio existentes no interior dos transformadores, referente a processos de pirólise e de pirossíntese. No primeiro, há a conversão de compostos orgânicos em moléculas pequenas e instáveis, a altas temperaturas. No segundo processo, há a combinação destas pequenas moléculas e outros radicais, produzindo moléculas de estruturas de maior dimensão e mais estáveis, como por exemplo os HAP. ^[11]

1.6. Métodos de análise cromatográfica

Os métodos de análise química são geralmente seletivos e poucos deles são específicos. A separação de um analito de potenciais interferentes é uma etapa crucial nos procedimentos analíticos em amostras que têm vários componentes e que são complexas. Nos dias de hoje, as separações analíticas são maioritariamente feitas por cromatografia ou eletroforese.

Com origem no grego “chroma + graphein”, a cromatografia ou escrita da cor, é um método que ganhou relevo por volta de 1903, com o botânico Mikhail Semenovitch Tswett (Figura 1.10), nascido em Asti (Itália) a 14 de Maio de 1872, sendo a família originária da Rússia. ^[13]



Figura 1.10 - Mikhail Semenovich Tswett ^[14]

Este cientista fez um extensivo estudo ao longo dos anos que resultou essencialmente nos principais aspetos: a realização da primeira versão de cromatografia – a cromatografia de eluição, o número de adsorventes orgânicos e inorgânicos investigados (109), o uso de vários solventes incluindo misturas binárias, a deteção espectroscópica das substâncias separadas, a possibilidade da análise ser qualitativa e quantitativa e a avaliação das possibilidades de separação com a combinação do deslocamento e versões de eluição. Desde então, a cromatografia tornou-se uma poderosa ferramenta de análise que tem aplicação em todos os ramos da ciência. ^[13]

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de operações que permitem a separação de componentes de misturas complexas. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. A separação resulta de diferentes retenções dos componentes de uma amostra numa fase estacionária fixa, que se encontra numa coluna ou numa superfície sólida, imiscível com a fase móvel. Estas duas fases são escolhidas de modo a que os componentes da mistura se distribuam entre as fases móvel e estacionária em diversos graus. Os componentes que são mais fortemente retidos na fase estacionária movem-se muito lentamente no fluxo da fase móvel, e os que se ligam mais fracamente à fase estacionária, movem-se mais rapidamente. Com essas diferenças na mobilidade, os componentes da amostra separam-se em bandas ou zonas discretas que podem ser analisadas qualitativa ou quantitativamente.

Os métodos cromatográficos estão classificados em função das fases (móvel e estacionária) e nos tipos de equilíbrio envolvidos na transferência de solutos entre fases. A tabela 1.3 mostra três categorias de classificação geral de cromatografia: a líquida, a gasosa e a cromatografia com fluido supercrítico. ^[15]

Tabela 1.3 - Métodos cromatográficos em coluna ^[15]

Classificação geral	Fase móvel	Método específico	Fase estacionária	Tipo de equilíbrio
Cromatografia gasosa (CG)	Gás	Gás-líquido	Líquido adsorvido num sólido	Partição entre gás e líquido
		Fase gás-ligado	Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre líquidos e superfície ligada
		Gás-sólido	Sólido	Adsorção
Cromatografia líquida (HPLC)	Líquido	Líquido-líquido ou partição	Líquido adsorvido num sólido	Partição entre líquidos imiscíveis
		Fase líquido-ligado	Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre líquidos e superfície ligada
		Troca iónica	Resina de troca iónica	Troca iónica
		Exclusão por tamanho	Líquido em interstícios de sólido polimérico	Partição/filtração
		Líquido-sólido ou adsorção	Sólido	Adsorção
Cromatografia com fluido supercrítico (CFS)	Fluido supercrítico		Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre fluido supercrítico e superfície ligada

Quando a fase estacionária apresenta menor polaridade que o solvente, a cromatografia recebe a denominação de cromatografia de fase reversa, ou na situação inversa é designada por cromatografia de fase normal. ^[16]

Os constituintes da amostra que se deslocam gradualmente através da fase estacionária, a velocidades diferentes, de acordo com os respetivos graus de afinidade, são progressivamente separados ao longo da fase estacionária e posteriormente identificados por um detetor adequado. O gráfico resultante dessa separação é designado por cromatograma (Figura 1.11). ^[16]

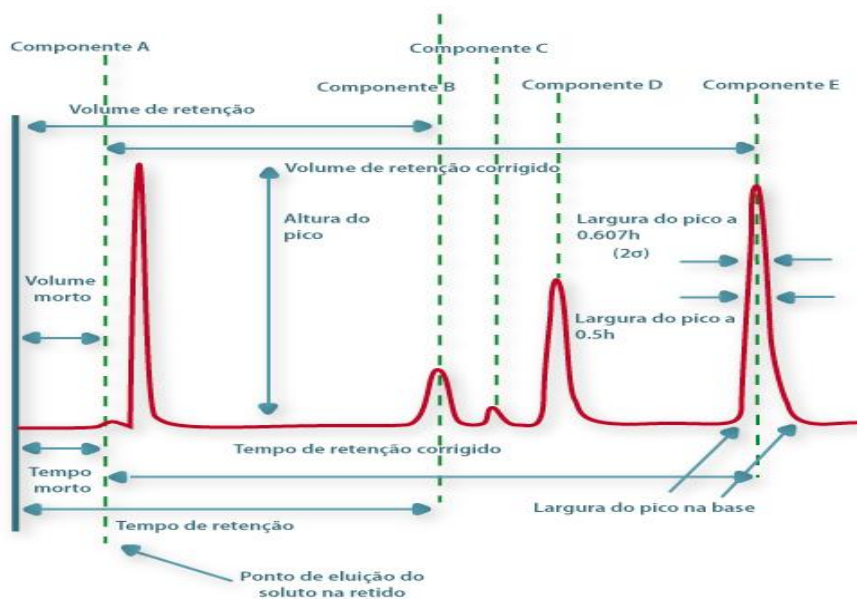


Figura 1.11 - Exemplo de um cromatograma ^[17]

No cromatograma da figura 1.11, são apresentados alguns dos termos mais usados quando é feita a análise. O tempo morto é o tempo necessário para um produto “não retido” atravessar a coluna, este tempo morto está relacionado com o volume morto. O tempo de retenção ou tempo estequiométrico, t_r , é o tempo que decorre entre o ponto de injeção até meia eluição (máximo do pico). Pode-se dizer, também que o volume de retenção é o volume de eluente correspondente ao tempo de retenção de um pico.

A cromatografia quantitativa baseia-se na interpolação gráfica (curva de calibração) da área do pico do analito da amostra. A curva de calibração é obtida pela análise de soluções-padrão de composição próxima da solução amostra.

1.6.1. Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é a mais usada de todas as técnicas analíticas de separação, para fins quantitativos e qualitativos. As razões para a sua popularidade são a sensibilidade, a adequação à separação de espécies não-voláteis ou termicamente instáveis e, em grande parte, à ampla aplicabilidade na análise de substâncias diversas como hidrocarbonetos, drogas, pesticidas, entre outras. ^[15]

Na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a fase estacionária é constituída por micropartículas porosas e esféricas, designadas sorbentes, que estão empacotadas sob pressão numa coluna. A eluição cromatográfica atinge pressões

elevadas, que podem ser superiores a 350 bar, requerendo a utilização de bombas para a eluição forçada da fase móvel. ^[15] A utilização destas fases estacionárias, associada ao desenvolvimento da instrumentação, permitiu uma melhor performance da técnica, em termos de quantificação, deteção em menor tempo de análise e resolução. ^[16]

A instrumentação é extremamente sofisticada. Na figura 1.12 encontra-se um esquema exemplificativo de um cromatógrafo de HPLC.

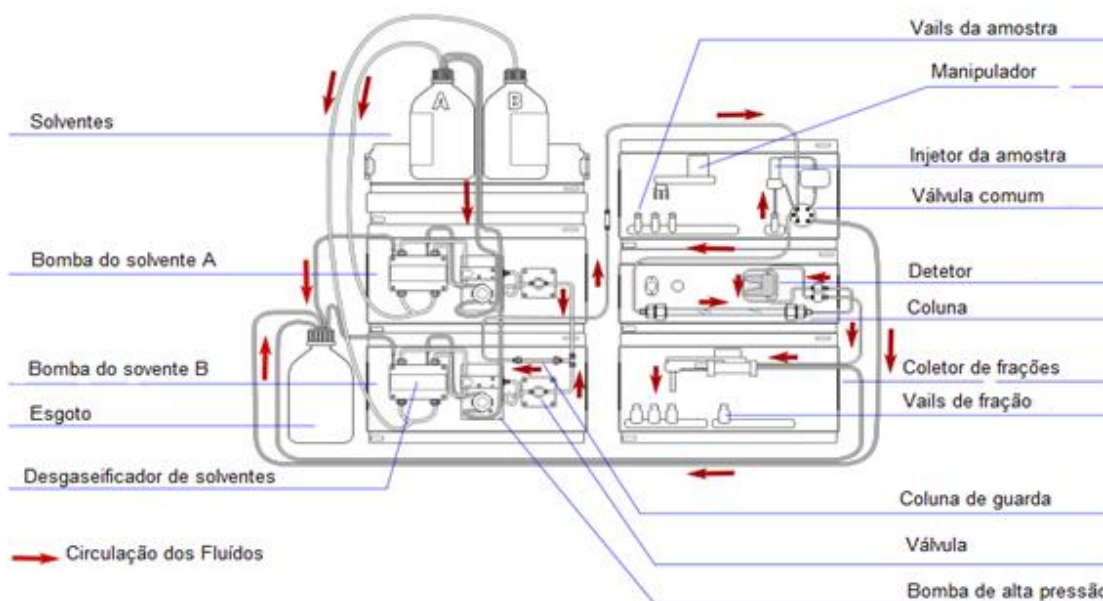


Figura 1.12 - Esquema de um equipamento de HPLC ^[18]

Para a introdução da amostra, o método mais utilizado está baseado na válvula de amostragem de 6 portas com alça (*loop*, em inglês). Estes dispositivos são parte integrante destes cromatógrafos e possuem alças que podem ser trocadas, permitindo a escolha de tamanhos de amostra que pode variar entre 5 a 500 μL . ^[15]

As colunas para HPLC geralmente são constituídas por tubos de aço inoxidável empacotadas com sorbentes sólidos. Centenas de colunas empacotadas estão disponíveis no mercado, diferindo no tamanho das partículas e na composição da fase estacionária, que depende dos compostos e das concentrações nas amostras que se pretendem determinar.

O desenvolvimento de colunas com fases estacionárias preparadas com partículas de menor diâmetro, as quais ofereciam maior resistência à passagem de fase móvel, tornou necessária a utilização de sistemas de bombeamento mais eficientes. O sistema de bombeamento do HPLC usado é rigoroso e deve ter: ^[15]

- Saída com ausência de pulsos;
- Velocidades de fluxo que variam entre 0,1 e 10 mL/min;
- Um controlo de fluxo;
- Reprodutibilidade relativa de fluxo de 0,5% ou mais;
- Uma geração de pressões que atualmente vai dos 1000 psi a 10000 psi;
- Componentes resistentes à corrosão.

O detetor do cromatógrafo é um dispositivo ligado na saída da coluna que deteta a presença dos compostos numa amostra e emite um sinal a ser registado, na forma de um pico, cuja área é diretamente proporcional à quantidade do composto analisado. As características mais importantes a ter em conta na escolha deste dispositivo são: ^[15]

- Alta seletividade;
- Baixo limite de deteção;
- Alta sensibilidade;
- Boa estabilidade e reprodutibilidade;
- Ser similar na resposta para todos os solutos;
- Permitir uma resposta rápida;
- Não deve destruir a amostra.

Para este trabalho foram utilizados dois detetores, um arranjo de fotodiodos (*Photodiode Array Detector*, PAD) e um de fluorescência (FLD).

O detetor de espectrometria de ultravioleta-visível (UV-VIS) é o mais utilizado em HPLC e tem como princípio a absorção de radiação ultravioleta ou visível (190-850 nm), por parte do analito, a um dado comprimento de onda de radiação eletromagnética. O detetor de arranjo de diodos (PAD) também se baseia na absorção da radiação ultra-violeta, mas dá uma resposta tridimensional (sinal em função do comprimento de onda e do tempo). Este detetor tem a vantagem de permitir a seleção do melhor comprimento de onda para cada um dos compostos, nas análises de multicomponentes, otimizando desta forma a sensibilidade, com redução do tempo de análise.

O detetor de FLD é um detetor para compostos que fluorescem, com a vantagem de ser bastante mais seletivo e sensível do que os detetores UV-VIS e PAD. Tem como princípio a emissão de energia fluorescente por um soluto excitado por uma determinada radiação de ultravioleta-visível. Baseia-se no facto de que quando uma molécula absorve luz, existe uma série de caminhos não radiantes pelos quais esta energia pode ser dissipada, como por exemplo a transferência para as moléculas vizinhas. No entanto, algumas moléculas podem perder apenas parte da energia, por passagem do eletrão de um estado excitado para o mais baixo nível vibracional. A energia restante pode ser perdida pela emissão de um fóton, sendo este processo designado por fluorescência. ^[15]

1.7. Preparação de amostras

O pré-tratamento das amostras é uma etapa fundamental de uma análise por cromatografia. A amostra é preparada de modo a que se encontre livre de interferentes, não danifique a coluna e seja compatível com o eluente a ser utilizado. De um modo geral, é a etapa mais demorada do método de análise e é a responsável por muitos dos erros experimentais.

Este procedimento inclui sempre uma extração do analito antes de ser injetada no cromatógrafo. Uma das extrações mais utilizadas nos dias de hoje é a extração em fase sólida (SPE). A técnica de extração designada por QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe*) é um processo mais recente. Estas foram as técnicas estudadas para a concretização deste projeto.

1.7.1. Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (SPE) baseia-se na retenção seletiva dos componentes de interesse de uma matriz complexa. Os mesmos princípios da cromatografia líquida aplicam-se aqui, para conseguir a seletividade desejada. Na figura 1.13, estão representadas as diferentes etapas que fazem parte deste tipo de extração. Na primeira fase, no condicionamento do cartucho, é usado um solvente para ativar a fase estacionária por solvatação. Depois, faz-se a adição da amostra ao cartucho, com um caudal de cerca de 5 mL/min forçado por uma bomba de vácuo, onde se pretende a retenção dos solutos de interesse, enquanto os interferentes da matriz não retidos na fase estacionária são rejeitados. A lavagem é feita para a remoção de interferentes menos retidos que o soluto de interesse. Quando se trabalha no modo reverso de eluição, esta etapa é feita com água, tamponada com um eletrólito e por vezes misturada à solução aquosa uma pequena quantidade de

solvente orgânico. No modo normal, esta etapa é feita com um solvente orgânico ou misturas de solventes apolares. Por fim, a última etapa tem como objetivo arrastar apenas o analito, utilizando um solvente compatível com a análise cromatográfica, se possível. Um aspeto a ter em conta é o caudal com que é feita a adição da amostra, que não deve ser elevado, para que haja uma boa interação entre o soluto e a fase estacionária, permitindo, assim, otimizar a retenção do analito. ^[19] Como somente um pequeno volume de solvente é necessário para a eluição final do analito, consegue-se uma alta concentração. Nesta técnica não há muita manipulação da amostra, reduzindo-se muitos dos erros associados a medidas de volumes.

É necessária uma adequada seleção da fase sólida e da fase líquida. Para a extração por SPE existem algumas fases estacionárias para a extração em fase normal, fase reversa e troca iónica, que têm de ser escolhidas consoante o tipo de analito e amostra que se pretende estudar. A extração em fase reversa é a mais aplicada, e utiliza partículas de sílica modificadas por grupos octadecilsilano (C₁₈) e octasilano (C₈). Existem outras fases muito utilizadas e mais específicas tais como fases de ciano, fenil ou amino, que podem ser manipuladas manual ou automaticamente. ^[20]

A SPE tem como objetivos a concentração do analito de interesse, a remoção de substâncias interferentes ou até mesmo a mudança de matriz do analito conforme o que se pretende em análises subsequentes. ^[19]

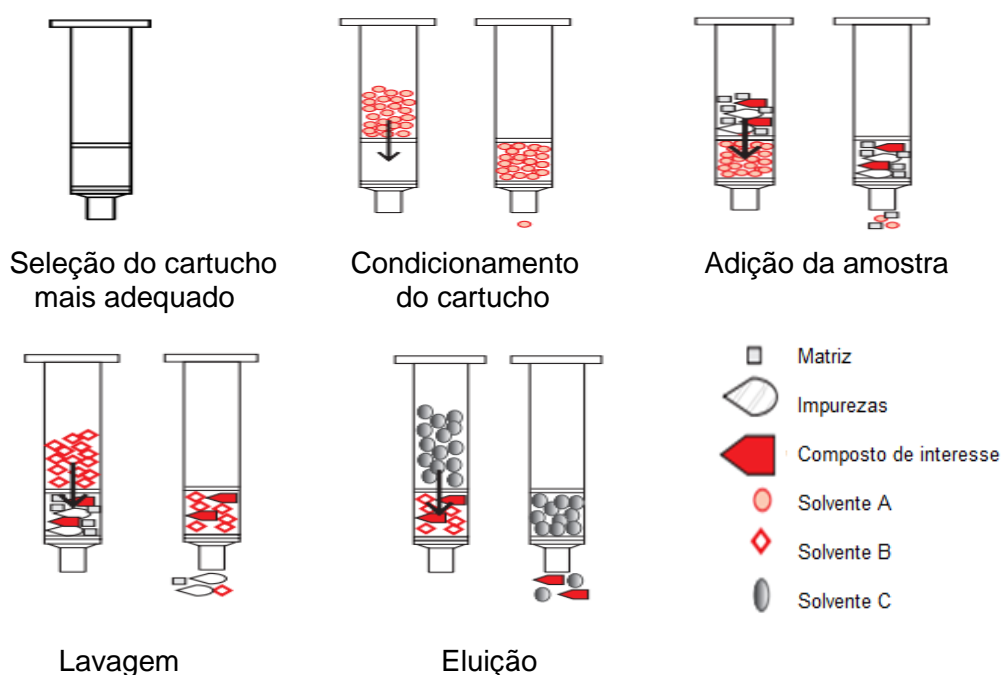


Figura 1.13 - Etapas envolvidas na extração em fase sólida ^[19]

1.7.2. Extração por QuEChERS

Um método muito recente (desde 2003) de extração dos compostos é o QuEChERS. ^[21, 22] Esta é uma metodologia que vem sendo aplicada com muito sucesso na determinação de pesticidas em produtos alimentares como ovos, leite, mel, azeite, frutas e legumes. ^[21] Na indústria farmacêutica os QuEChERS também são cada vez mais utilizados na extração de fármacos e toxinas. ^[22] Tal como o nome refere é uma alternativa rápida, simples e de baixo custo, eficaz, robusta e segura para a extração de analitos e eliminação de interferentes de uma determinada amostra, de matriz complexa.

A extração em QuEChERS está dividida em duas etapas, a extração em fase sólida dispersiva e a limpeza do extrato. O QuEChERS é constituído por um tubo rolhado (normalmente de 50 mL) de Teflon (polímero politetrafluoretileno) em forma de cone, onde se colocam os sais extratores (por exemplo cloreto de sódio e sulfato de magnésio), a amostra e o solvente de extração (por exemplo o acetonitrilo, ACN) (Figura 1.14). Na etapa da extração em fase sólida dispersiva dá-se o contacto entre a matriz da amostra, os sais e o solvente extrator, havendo migração do(s) analito(s) para o solvente. Posteriormente o QuEChERS é submetido a um processo de agitação (Vórtex) seguido de centrifugação, em que a solução sobrenadante é a fase de interesse que deverá ser analisada. A fase de limpeza do extrato (Figura 1.15), o sobrenadante, serve para eliminação de água e outros extratos interferentes sendo feita num pequeno tubo de Teflon que contém misturas de sais, como por exemplo, sulfato de magnésio, amina primária e secundária e C₁₈. Nesta etapa a amostra é submetida a um processo de agitação (Vórtex) e centrifugação. A solução límpida resultante, é injetada no HPLC e analisada. ^[21, 22] Esta metodologia tem, portanto, como principais vantagens a facilidade de manuseamento, o menor consumo de solvente e material, um menor tempo de preparação da amostra e a obtenção de boas recuperações.



Figura 1.14 – QuEChERS



Figura 1.15 – Tubo para limpeza

1.8. Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

A quantificação de HAP tem sido aplicada a matrizes muito diferentes, recorrendo a diferentes técnicas analíticas e métodos de preparação de amostra. [23, 24, 25] A determinação de HAP foi maioritariamente feita em águas residuais, águas utilizadas em processos industriais ou até mesmo de lagos ou rios. [23, 26] As técnicas de quantificação usadas foram a cromatografia gasosa com detetor de espectrometria de massa (CG-MS) [23] e a cromatografia líquida com detetor de fluorescência (HPLC-FLD) [26] ou com arranjo de fotodiodos (HPLC-PAD). [27, 28] Para a preparação das amostras de água foram usadas técnicas de microextração em fase sólida (SPME) [23, 27] e extração em fase sólida (SPE). [26, 28]

Também foram quantificados em matrizes alimentares, nomeadamente em óleos de sementes [24, 29], músculo de peixes [21] e em marisco. [22] Neste caso a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi a mais usada com deteção de fluorescência (FLD) e a preparação de amostra foi realizada através de técnicas de SPE [24, 29] e de QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe*). [21, 22]

Tendo em conta que estes compostos são poluentes orgânicos persistentes no ambiente que se ligam fortemente a fases não aquosas, acumulando-se nos sedimentos dos solos, também foram estudados os HAP em solos contaminados com compostos petrolíferos, analisados por CG-MS [25, 30] após a extração de HAP por soxhlet [30] ou extração acelerada com solvente (ASE). [25]

Devido às excessivas emissões de gases, principalmente antropogénicas, foram determinados HAP em partículas atmosféricas no ambiente exterior (matéria particulada de 2,5 μm , $\text{PM}_{2,5}$ e de 10 μm , PM_{10}), com recurso à técnica de HPLC-FLD após a extração assistida em micro-ondas.^[31]

Relativamente aos derivados de petróleo ou outros combustíveis fósseis foram analisadas emissões gasosas de combustíveis^[32, 33], emissões gasosas de incêndios^[34], produtos derivados do carvão^[35], produtos derivados do petróleo^[36, 37, 38, 39] ou até mesmo óleos minerais de transformadores^[40, 41, 42]. Estes estudos têm vindo a ser cada vez mais recorrentes visto que os compostos em questão são constituintes naturais destas matrizes aumentando a sua concentração através de combustões incompletas dessas mesmas matrizes. Para a análise de emissões gasosas ou produtos provenientes do carvão foi usado o HPLC-FLD^[32, 33] ou HPLC-UV-FLD^[35] e as amostras foram preparadas por SPE.^[32, 33] Em emissões de incêndios o GC-MS foi o mais utilizado.^[34] Para derivados do petróleo foi utilizada técnica de HPLC-PAD e GC-MS e preparação da amostra com diluição em ciclo-hexano^[36], ou somente CG-MS^[37, 39] e HPLC-FLD com extração líquido-líquido.^[38] Para os óleos minerais isolantes foram aplicadas as técnicas de CG-MS e extração em fase sólida^[41, 40] e as técnicas de HPLC com deteção por índice de refração utilizando apenas a diluição em solventes na preparação da amostra.^[42]

1.9. Objetivos do trabalho

A técnica de HPLC sendo muito eficiente é bastante utilizada no Laboratório de Química da empresa EFACEC ENERGIA para a determinação de compostos orgânicos, foi a técnica escolhida para a quantificação do teor de HAP em óleos minerais isolantes de transformadores de energia.

Os objetivos deste trabalho foram:

- Seleção e otimização da técnica de preparação de amostras. Estudou-se a extração em fase sólida (SPE) e a extração por QuEChERS;
- Desenvolvimento do método cromatográfico com otimização das condições cromatográficas, tais como a escolha da fase estacionária e da fase móvel, caudal a utilizar e os comprimentos de onda de excitação e de emissão de cada HAP a ser detetado;
- Validação do método desenvolvido;

- Aplicação da metodologia desenvolvida a diferentes amostras de óleos minerais isolantes de transformadores de energia de diferentes fornecedores;
- Estudo do teor de HAP em óleos novos e envelhecidos.

2. Parte experimental

Para o desenvolvimento do método de identificação e quantificação de HAP nos óleos minerais isolantes utilizados em transformadores de energia por HPLC-FLD-PAD foi necessário fazer o estudo de várias etapas. De referir, a seleção de solventes (acetoneitrilo e água), as condições cromatográficas e a técnica de preparação de amostra. Os HAP iniciais que foram alvo de estudo neste trabalho foram os considerados prioritários pela US EPA. Esses compostos são 16. Como referido atrás, também foram introduzidos neste projeto mais 4 HAP, o 1-Metilnaftaleno, o 2-Metilnaftaleno, o Benzo(j)fluoranteno e o Dibenzo(a,l)pireno.

2.1. Material e Equipamento

Para a determinação dos diversos HAP em óleos minerais isolantes foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência de marca Shimadzu, modelo LC-10/20, equipado com detetor de fluorescência RF-10AXL e detetor de arranjo de diodos SPD-M20A, ambos da Shimadzu. A coluna cromatográfica, foi da marca Macherey-Nagel CC 150/4 Nucleosil 100-5 C₁₈ PAH, com 150 mm de comprimento, 4 mm de diâmetro e tamanho de partículas de 5 µm. As amostras foram injetadas numa válvula de 6 portas da Rheodyne com o auxílio de uma seringa de vidro de 500 µL de marca Hamilton, após filtração em teflon usando filtros da marca Teknokroma, com 0,22 µm de poros e 13 mm de diâmetro.

Os solventes usados no HPLC foram diariamente filtrados e desgaseificados em banho ultra-sons Starsonic 90 da Liarre. Na filtração usaram-se filtros de membranas de nylon com 0,22 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro (da Teknokroma) e uma bomba de vácuo (NEUBERGER D-79112).

Na preparação de amostras, foi utilizada uma balança analítica AE 200 da Mettler. Na extração em fase sólida, foram usados três tipos de cartuchos: cartuchos de SPE Strata PAH (750 mg/6 mL) da Phenomenex, Chromabond HR-P (500 mg/3 mL) e Chromabond Florisil (500 mg/3 mL) da Macherey-Nagel, com sorbentes de sílica, copolímero poliestireno-divinilbenzeno e silicato de magnésio, respetivamente. O sistema de extração das amostras foi um sistema multicanal para SPE da Phenomenex. Na extração por QuEChERS foram usados tubos de teflon de 50 mL da Restek, contendo 1g de cloreto de sódio e 4 g de sulfato de magnésio, um vórtex VM-10 da Wids e uma centrífuga 2-16 da Sigma. Na fase de limpeza das amostras, foram

utilizados tubos de 15 mL de teflon da RESTEK, contendo 900 mg de sulfato de magnésio, 300 mg de amina primária e secundária e 150 mg de C₁₈.

2.2. Reagentes e preparação de soluções

Os solventes da fase móvel utilizados foram o acetonitrilo (ACN) de qualidade HPLC em gradiente da J.T.Baker e água ultra-pura obtida num sistema de purificação Simplicity 185 da Millipore. Na extração por SPE foram usados vários reagentes, nomeadamente o diclorometano e o tolueno (Merck) e o metanol da J.T.Baker, todos para HPLC em gradiente.

Cloreto de sódio e sulfato de magnésio, ambos da Merck, foram usados na preparação de QuEChERS.

Os padrões individuais de HAP utilizados neste estudo foram padrões de referência fornecidos pela empresa Dr. Ehrenstofer. As soluções padrão dos HAP individuais foram preparadas a partir desses reagentes puros, por pesagem rigorosa para um balão volumétrico (100 mL) e diluído com acetonitrilo.

Foi utilizado também um padrão misto EPA 610 da Sigma Aldrich, cujas concentrações de cada HAP estão indicadas tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Características dos reagentes HAP estudado neste trabalho

HAP	Reagente individual	Solução EPA 610	
	Grau de pureza	Grau de pureza	Concentração ($\mu\text{g/L}$)
Naftaleno	<i>p.a.</i>	0,999	1000000
Acenaftileno		0,999	2000000
1-Metilnaftaleno	0,998	-	-
2-Metilnaftaleno	0,975	-	-
Acenafteno		0,999	1000000
Fluoreno		0,986	199900
Fenantreno		0,999	98800
Antraceno	<i>p.a.</i>	0,998	100000
Fluoranteno		0,982	200100
Pireno		0,966	99900
Benzo(a)antraceno		0,979	100100
Criseno		0,987	100000
Benzo(b)fluoranteno		0,999	200200
Benzo(j)fluoranteno	0,998	-	-
Benzo(k)fluoranteno		0,995	99900
Benzo(a)pireno		0,999	100000
Dibenzo(a,l)pireno	0,993	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno		0,996	200000
Benzo(g,h,i)perileno		0,991	200000
Indeno(1,2,3-cd)pireno		0,999	100100
Dibenzotiofeno	0,992	-	-
9-Metilantraceno	0,996	-	-
Perileno	0,998	-	-

Na tabela 2.2, encontram-se as concentrações de cada HAP presentes na solução padrão-mãe (designada por EPA M) preparada em balão volumétrico de 10 mL, à qual se adicionou 10 μL da solução EPA 610, 10 μL do padrão individual Benzo(j)fluoranteno e 10 μL do padrão individual Dibenzo(a,l)pireno, diluídos em ACN. Na preparação deste padrão teve-se em conta a concentração inicial da solução EPA 610, assim como a pureza de cada um dos HAP presentes nessa mistura (Tabela 2.1). A partir desta solução foram preparadas soluções padrão para o traçado da curva de calibração. Na tabela 2.2 apresenta-se a concentração da solução, utilizada em vários estudos de otimização, e designada por solução EPA P. Estas soluções foram utilizadas para o traçado da curva de calibração dos 18 HAP e para as análises

prévias às amostras de óleo estudadas. Serviu, também, para verificar a eficácia da coluna cromatográfica.

Tabela 2.2 – Concentrações de HAP na solução padrão-mãe misto (EPA M) e na solução utilizada em estudos de otimização

HAP*	Concentração da solução-padrão mãe EPA M (µg/L)	Concentração da solução-padrão EPA P (µg/L)
Naf	999,0	100,3
Acen	1998,0	499,7
Ace	999,0	100,3
Flu	197,1	19,79
Fen	98,7	10,01
Ant	99,8	10,02
Flt	196,5	19,73
Pir	96,5	9,690
B(a)ant	98,0	9,840
Cri	98,7	9,910
B(b)flt	200,0	40,08
B(j)flt	200,0	40,08
B(k)flt	99,4	9,980
B(a)pir	99,9	10,03
Db(a,l)pir	199,0	20,00
Db(a,h)ant	199,2	20,00
B(g,h,i)per	198,2	19,90
Ind	100,0	10,04

*Descrição das siglas apresentadas na tabela 1.2

Após a identificação da presença de 1-Metilnaftaleno e 2-Metilnaftaleno nos óleos, traçou-se uma curva de calibração, em que os padrões foram preparados a partir da solução padrão designada por HAP1. Nesta solução foi mantida a concentração dos 18 HAP da solução EPA M e adicionou-se 1-Metilnaftaleno e 2-Metilnaftaleno ao balão volumétrico de 10 mL.

Visto que os óleos apresentaram teores de alguns HAP muito elevados, com proporções relativas bastante diferentes das existentes na mistura EPA 610, foi preparada uma nova solução HAP2, a partir da solução HAP1. Num balão de 10 mL foram adicionados 10 µL de solução HAP1, com dopagens de padrões individuais de maneira a obter 10 novos níveis de concentração.

2.3. Amostras

Foram estudadas, neste trabalho, cinco amostras de óleo, X1, X2, X3, X4 e X5. Estas amostras foram escolhidas por serem de diferentes fornecedores. Os óleos X1 e o X5 são do mesmo fornecedor, com a diferença que X1 apresenta um envelhecimento, de cerca de dois anos, ou seja, o óleo X1 já se encontrava em uso no transformador há muito tempo. Na tabela 2.3, estão apresentadas as propriedades dos cinco óleos estudados.

Tabela 2.3 – Propriedades dos óleos estudados

Propriedade	Óleo X1	Óleo X2	Óleo X3	Óleo X4	Óleo X5
Cor	Amarelo escuro	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo
Densidade a 20°C	0,895	0,895	0,895	0,895	0,895
Viscosidade a 20°C (mm ² /s)	23	23	23	23	23
Ponto de ignição (°C)	140	140	140	140	140
Ponto de inflamação (°C)	130	130	130	130	130
Tensão disruptiva (kV)	60	40	50	40	45
Tensão interfacial a 25°C (mN/m)	25	46	47	48	46
Teor de água (mg/Kg)	18	10	8	7	8
Acidez (mg KOH/g óleo)	0,15	0,05	0,07	0,05	0,05
Origem	Nafténico	Nafténico	Nafténico	Nafténico	Nafténico
Inibidor (2,6-di-terc-butil-paracresol)	Não	Não	Não	Sim	Não

2.4. Condições cromatográficas

A técnica de separação e quantificação utilizada neste trabalho foi a HPLC-FLD-PAD em fase reversa (C₁₈). A fase móvel foi realizada em modo de gradiente com mistura de acetonitrilo (ACN) e água (H₂O), a um caudal de 0,8 mL/min. O volume de injeção foi de 20 µL.

A deteção destes compostos por fluorescência exigiu a seleção de comprimentos de onda de excitação e de emissão compreendidos para cada HAP. A deteção por fluorescência apenas é possível para 19 compostos, uma vez que o Acenaftileno não fluoresce com intensidade suficiente. Este HAP foi detetado por PAD, ao comprimento de onda de absorção de 229 nm (Figura 3.3). Traçaram-se os espetros de absorção entre os 190 e 430 nm dos vários compostos HAP individuais, por HPLC-PAD. Ao mesmo tempo, foram identificados os tempos de retenção de cada um deles e otimizado o gradiente da eluição cromatográfica. Para este estudo, foram preparadas soluções padrão em ACN de HAP individuais e da solução EPA M.

2.5. Métodos de extração

Para a extração dos HAP nos óleos de transformadores de energia foi estudada a técnica de SPE. Na fase de ativação do cartucho foram usados os solventes metanol e diclorometano, seguida da adição da amostra de óleo. A secagem do cartucho foi feita em 15 minutos com passagem de ar a um caudal baixo, controlado por bomba de vácuo, evitando a perda dos compostos mais voláteis. O arrastamento dos analitos (eluição) foi feito com tolueno ou diclorometano (10 mL). Tendo em conta nas análises por HPLC a fase móvel usada era acetonitrilo e água, houve necessidade de levar a solução à secura, com passagem de corrente de azoto, e recuperar os analitos com acetonitrilo (100%). Na figura 2.1 encontra-se o fluxograma onde se especifica o procedimento da extração por SPE dos HAP das amostras de óleos isolantes.

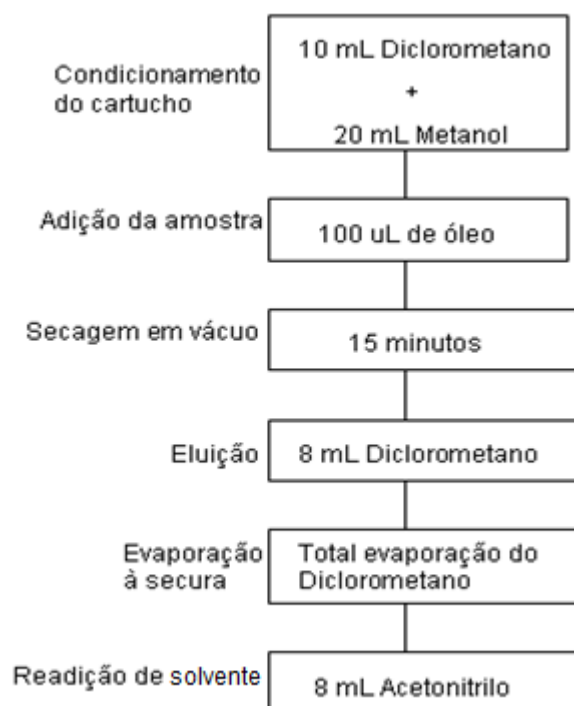


Figura 2.1 - Fluxograma do procedimento da extração dos HAP por SPE

Nas extrações em QuEChERS adicionou-se uma determinada massa de óleo mineral e um volume de acetonitrilo aos sais do QuEChERS. Agitou-se a mistura, primeiro manualmente e depois mecanicamente (Vórtex). Após a centrifugação, formam-se duas camadas, sendo a solução sobrenadante, onde ficam retidos os compostos HAP, filtrada e injetada no sistema de HPLC. Foram utilizados QuEChERS comerciais com combinações de sais de acetato de sódio e cloreto de sódio, e

QuEChERS preparados no laboratório constituídos por cloreto de sódio e sulfato de magnésio. Na figura 2.2 encontra-se o fluxograma, onde se especifica o procedimento da extração por QuEChERS.

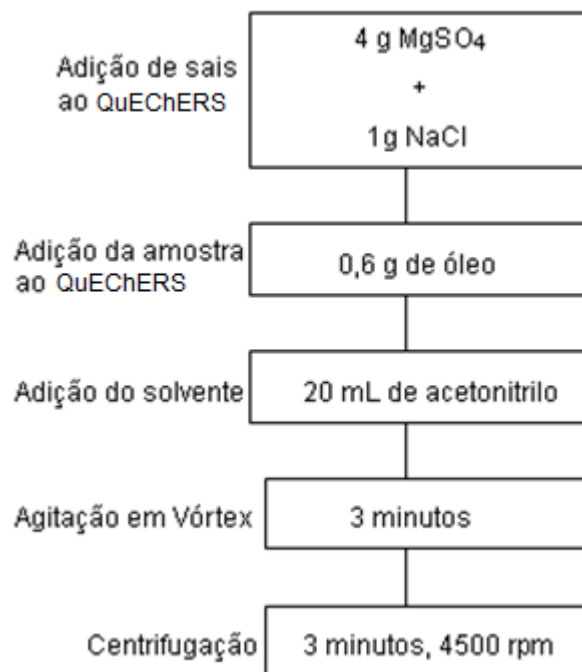


Figura 2.2 - Fluxograma do procedimento da extração dos HAP por QuEChERS

3. Resultados

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados referentes à identificação dos HAP, assim como os resultados de desenvolvimento de dois métodos de preparação de amostras (SPE e QuEChERS) e das análises feitas às cinco amostras de óleos minerais isolantes.

3.1. Análise cromatográfica

Os HAP iniciais que foram estudados neste trabalho foram os 16 considerados prioritários pela US EPA mais 4 HAP considerados importantes, o 1-Metilnaftaleno, o 2-Metilnaftaleno, o Benzo(j)fluoranteno e o Dibenzo(a,l)pireno. Os HAP estudados são ao todo 20 (Figura 1.8).

Soluções de padrões individuais foram injetadas no equipamento para se fazer o estudo dos gradientes de eluição, dos tempos de retenção, sensibilidade e linearidade.

Neste estudo verificou-se que a melhor separação cromatográfica dos HAP se conseguiu com a eluição em gradiente, em que nos primeiros 20 minutos se usou uma mistura de 50% de acetonitrilo e 50% de água, aumentando a percentagem em solvente orgânico até 100% de acetonitrilo, durante 14 minutos. Por fim, foi programada para as condições iniciais (50% de acetonitrilo e 50% de água), durante 5 minutos, sendo o tempo de equilíbrio otimizado de 10 minutos. O caudal utilizado foi de 0,8 mL/min.

Apresentam-se nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3, os espectros de absorção dos HAP Naftaleno e Antraceno e o cromatograma referente ao estudo da intensidade da absorção do composto Acenaftileno. Estes compostos foram obtidos por injeção de solução padrão de HAP individual no HPLC e detetados por PAD. Verificou-se que o Naftaleno, o Antraceno e o Acenaftileno absorvem aos comprimentos de onda de 220, 264 e 229 nm, respetivamente.

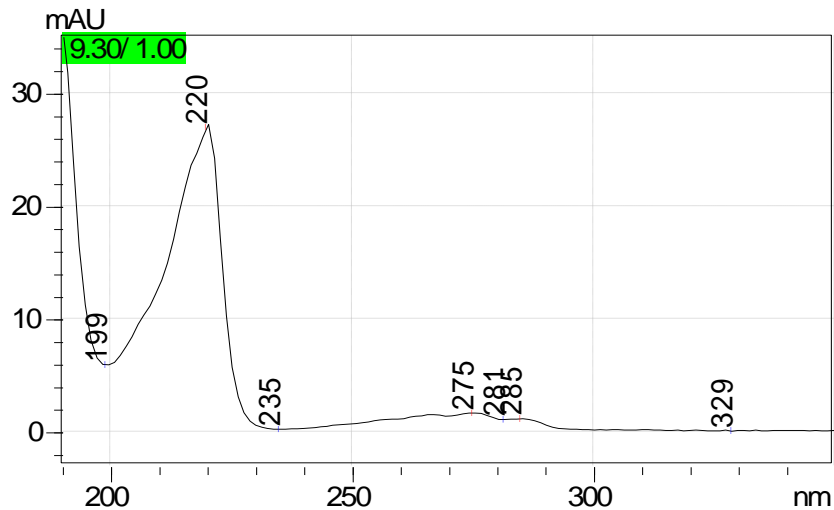


Figura 3.1 – Espectro de absorção do composto Naftaleno (300 ppb), por HPLC-PAD

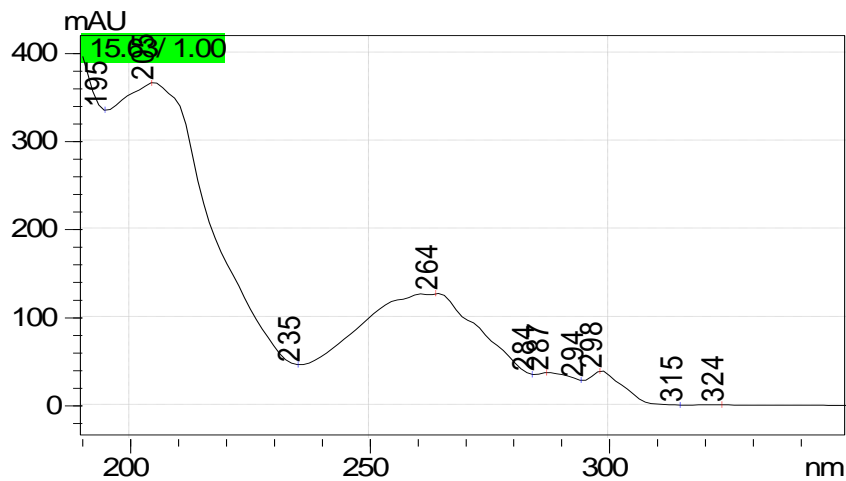


Figura 3.2 – Espectro de absorção do composto Antraceno (50 ppb), por HPLC-PAD

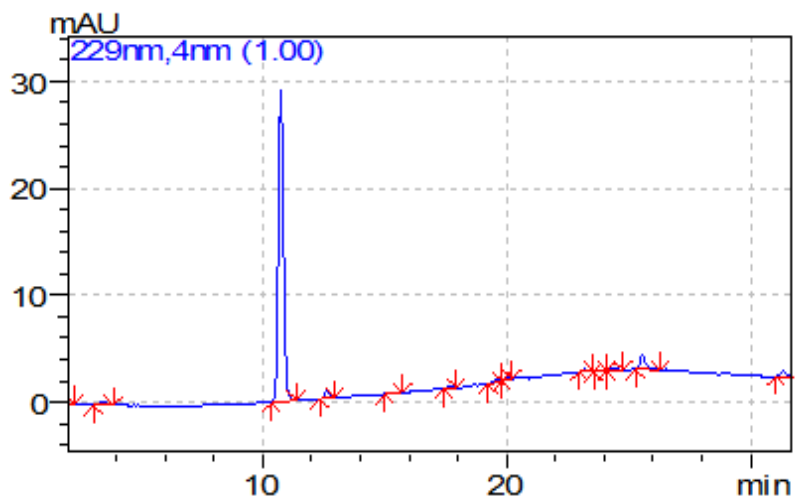


Figura 3.3 – Cromatograma do composto Acenafileno (50 ppb), por HPLC-PAD

Nas figuras 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 mostram-se os cromatogramas de soluções padrão de quatro HAP, para ilustrar o estudo efetuado na otimização da separação cromatográfica, onde se pode verificar os tempos de retenção de alguns compostos HAP estudados neste trabalho. O Naftaleno tem um tempo de retenção de 9,8 min, o Fluoreno de 13,1 min, o Acenafteno de 12,8 min e o Benzo(b)fluoranteno tem um tempo de retenção de 24,0 min. O Naftaleno, o Fluoreno e o Acenafteno foram detetados ao comprimento de onda de excitação de 260 nm e ao comprimento de onda de emissão de 315 nm, e o Benzo(b)fluoranteno foi detetado ao comprimento de onda de excitação de 260 nm e de emissão de 430 nm.

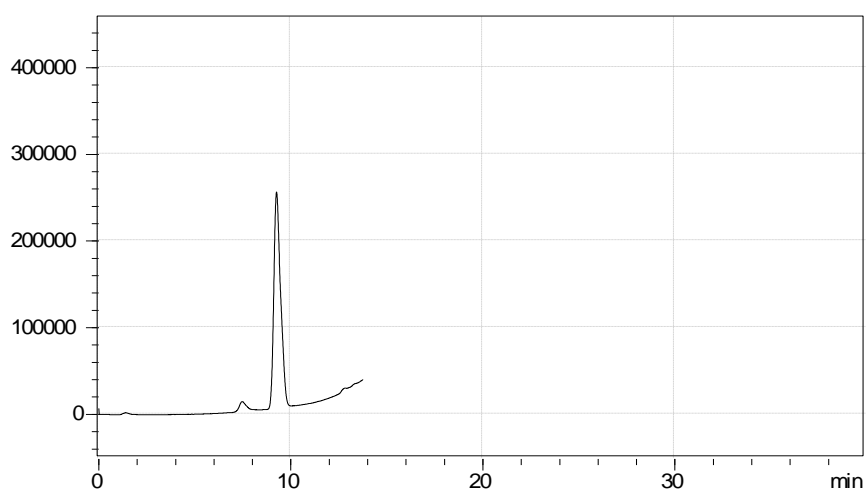


Figura 3.4 – Cromatograma de deteção do Naftaleno (300 ppb), por fluorescência

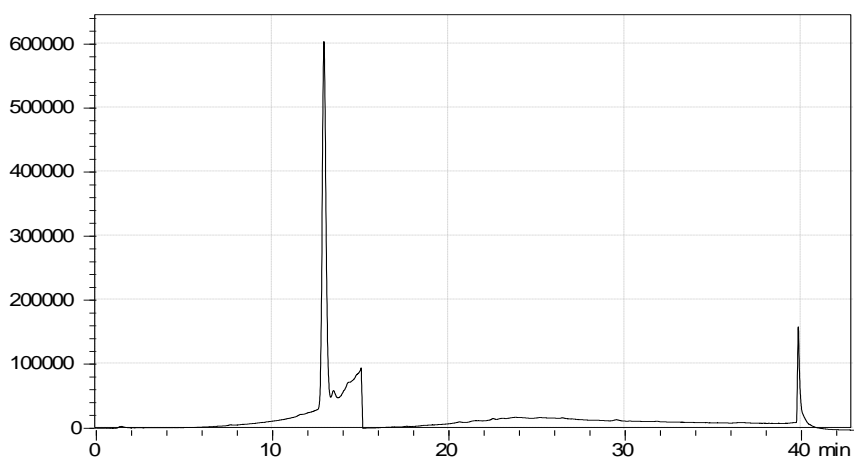


Figura 3.5 – Cromatograma de deteção do Fluoreno (20 ppb), por fluorescência

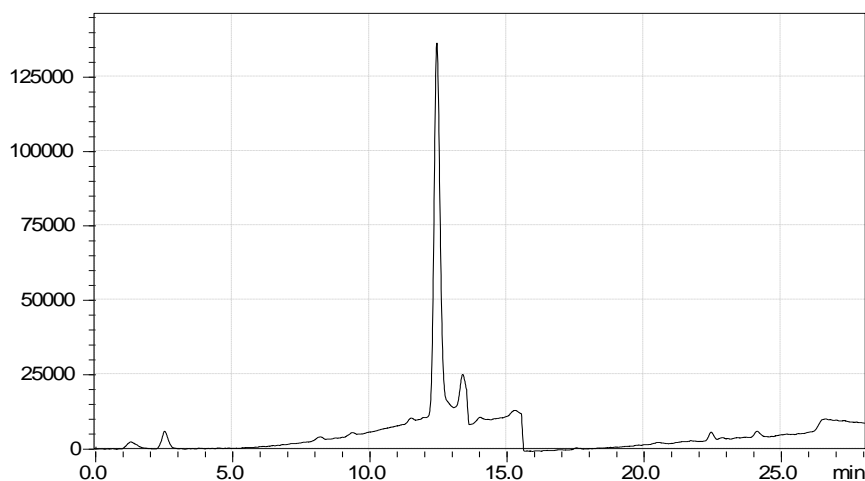


Figura 3.6 – Cromatograma de deteção do Acenafthene (100 ppb), por fluorescência

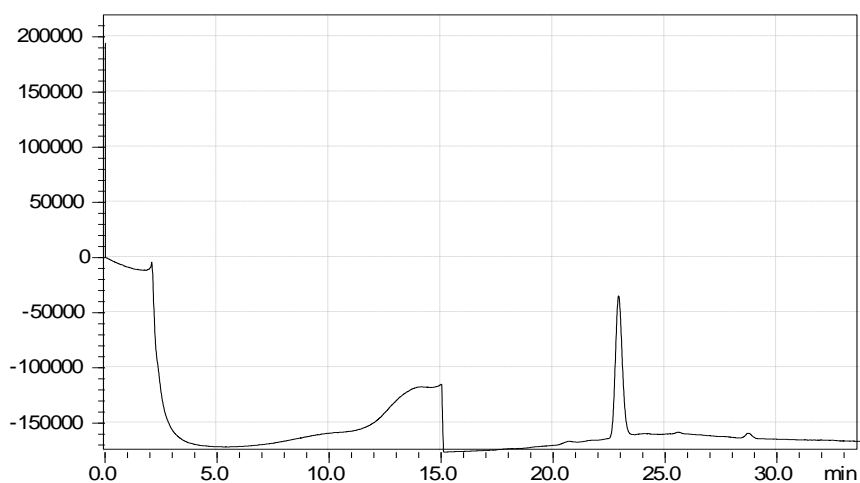


Figura 3.7 – Cromatograma de deteção do Benzo(b)fluoranteno (20 ppb), por fluorescência

Na tabela 3.1, encontram-se os tempos de retenção e os comprimentos de onda de excitação e emissão otimizados para os 20 compostos de HAP estudados. Pode-se verificar na tabela 3.1 que quanto maior o número de anéis dos HAP, maior o tempo de retenção.

Tabela 3.1 - Tempos de retenção e comprimentos de onda dos HAP

HAP	Número de anéis dos HAP	tr (min)	Comprimento de onda (nm)	
			λ_{exc}	λ_{emi}
Naftaleno	2	9,8	260	315
Acenaftileno	3	10,5	$\lambda_{abs} = 229^*$	
1-Metilnaftaleno	2	11,6	260	315
2-Metilnaftaleno	2	12,3	260	315
Acenafteno	3	12,8	260	315
Fluoreno	3	13,1	260	315
Fenantreno	3	14,0	260	366
Antraceno	3	15,3	260	366
Fluoranteno	4	16,6	260	430
Pireno	4	17,5	260	430
Benzo(a)antraceno	4	20,8	260	430
Criseno	4	21,6	260	430
Benzo(b)fluoranteno	5	24,0	260	430
Benzo(j)fluoranteno	5	24,0	260	430
Benzo(k)fluoranteno	5	25,2	260	430
Benzo(a)pireno	5	26,3	260	430
Dibenzo(a,l)pireno	6	27,2	260	430
Dibenzo(a,h)antraceno	5	28,2	260	430
Benzo(g,h,i)perileno	6	29,2	260	430
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	30,0	290	505

tr = tempo de retenção (min); λ_{abs} = comprimento de onda de absorção (nm);

λ_{emi} = comprimento de onda de emissão (nm); λ_{exc} = comprimento de onda de excitação (nm)

*comprimento de onda de absorção usado na quantificação por PAD

Fez-se o estudo da linearidade para avaliar a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito, determinando a faixa de concentrações mínimas e máximas de resposta linear às quais o composto pode ser quantificado, e calculando as respetivas curvas de calibração. Este estudo da linearidade foi baseado nas gamas de concentração usadas na bibliografia. ^[21] Na tabela 3.2 apresentam-se as gamas de concentração utilizadas para o estudo da linearidade de cada HAP, assim como as respetivas equações da reta que se obtiveram a partir das curvas de calibração (Anexo B).

Tabela 3.2 - Gamas de concentração e equações da curva de calibração de cada HAP

HAP	Gama de concentração (ppb)	Equação da reta	Coefficiente de determinação (R ²)
Naftaleno	5-1000	$y=7397x+92429$	0,9960
Acenaftileno	5-700	$y=268x+3455$	0,9999
1-Metilnaftaleno	10-1000	$y=4846x+23998$	0,9993
2-Metilnaftaleno	10-1000	$y=6834x-75949$	0,9966
Acenafteno	5-200	$y=700x-2957$	0,9999
Fluoreno	0,30-40	$y=202793x-15399$	0,9995
Fenantreno	1-145	$y=138724x+80026$	0,9988
Antraceno	5-150	$y=173604x-38520$	0,9992
Fluoranteno	10-600	$y=17106x+155581$	0,9992
Pireno	10-1000	$y=17826x+120760$	0,9985
Benzo(a)antraceno	0,30-20	$y=22686x-3894$	0,9999
Criseno	0,50-20	$y=8317x-3810$	0,9999
Benzo(b)fluoranteno +	0,50-40	$y=39620x-3169$	0,9999
Benzo(j)fluoranteno			
Benzo(k)fluoranteno	0,50-75,20	$y=91007x+4647$	0,9997
Benzo(a)pireno	0,40-58	$y=75449x+10566$	0,9997
Dibenzo(a,l)pireno	0,50-40	$y=32021x+10094$	0,9999
Dibenzo(a,h)antraceno	5-150	$y=143295x-1exp6$	0,9967
Benzo(g,h,i)perileno	0,26-39,64	$y=42179x+39658$	0,9995
Indeno(1,2,3-cd)pireno	10-500	$y=31843x-309$	0,9998

y = área do pico; x = concentração (ppb)

3.2. Extração dos HAP

Inicialmente, foi estudada a extração dos HAP por SPE utilizando três tipos de sorbentes diferentes e aplicando uma solução padrão individual de Naftaleno (concentração de 300 ppb), e posterior comparação relativa das áreas dos picos obtidos por HPLC-FLD, deste composto. Os cartuchos selecionados foram os cartuchos HR-P, Florisil e Strata PAH, cujos sorbentes são copolímero de poliestireno-divinilbenzeno, silicato de magnésio e sílica modificada quimicamente (C₁₈ adaptada à análise de HAP), respectivamente.

Na figura 3.8, apresentam-se os cromatogramas obtidos do padrão Naftaleno nos três tipos de cartuchos. A extração em cartucho HR-P foi aplicada para a extração de hidrocarbonetos (por exemplo pesticidas) ^[20], SPE de Florisil foi igualmente referida para a extração de hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo PCB) ^[20] e os cartuchos Strata PAH foram descritos para a extração de HAP em águas. A partir destes

resultados verificou-se que o sorbente que melhor extraiu os HAP foi do Strata PAH, visto que ao minuto 5 o pico de Naftaleno é detetado com maior área.

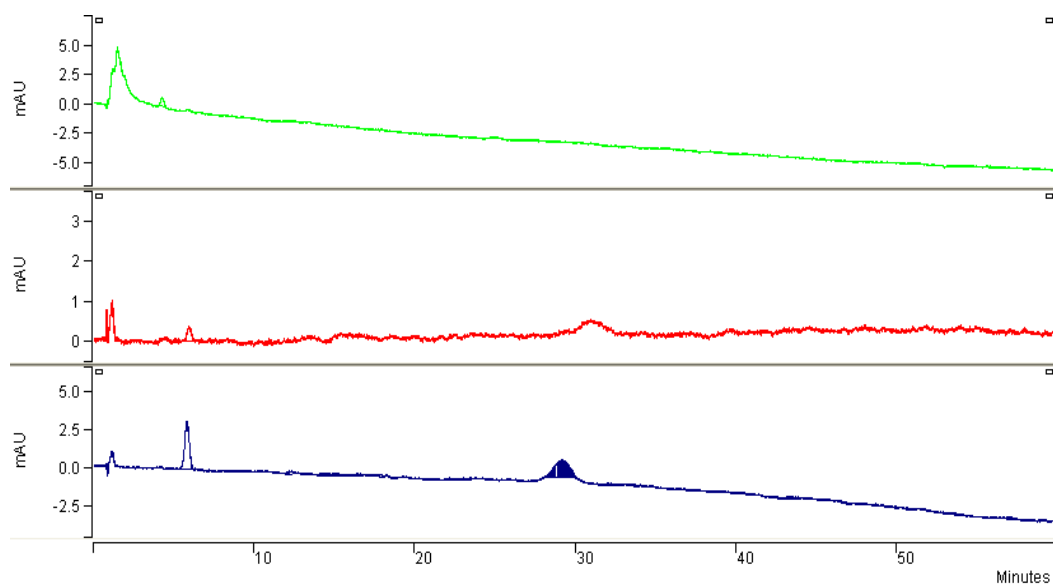


Figura 3.8 - Cromatogramas de HPLC-FLD obtidos na extração de padrão de Naftaleno ($c=300$ ppb), usando um cartucho HR-P (linha verde), Florisil (linha vermelha) e Strata PAH (linha azul)

A quantidade de amostra adicionada aos cartuchos SPE foi 100 μ L. Acima deste valor, a solução extraída deste óleo satura o sinal cromatográfico. Inicialmente, foram usados volumes de amostra de 1 mL, mas para além da saturação, a passagem de amostras de óleo dos cartuchos, forçada por sucção através de bomba por vácuo, era um processo muito moroso, devido à elevada viscosidade das amostras. O volume de solvente de eluição também foi estudado. Começou-se por usar pequenos volumes de tolueno e de diclorometano, mas analisando por cromatografia, verificou-se que para a eficiência máxima de eluição do Naftaleno, seriam necessários 8 mL de diclorometano.

No estudo inicial da extração dos HAP dos óleos por QuEChERS, utilizaram-se tubos comercializados, contendo sais de sulfato de magnésio e de acetato de sódio. Foram estudadas vários solventes extratores, constituídos por misturas de água e de acetonitrilo, visto que a fase móvel era constituída por esses dois solventes. Na figura 3.9, está representada a sobreposição dos cromatogramas de duas tomas de óleo X2 preparadas em QuEChERS, utilizando uma mistura de água e acetonitrilo (10 mL de cada) como solvente extrator (cromatograma azul) e apenas acetonitrilo (20 mL) (cromatograma preto).

Verificou-se que usando apenas 20 mL de acetonitrilo ou 10 mL de acetonitrilo e 10 mL de água, a eficiência de extração foi semelhante. Assim sendo, optou-se por utilizar apenas acetonitrilo.

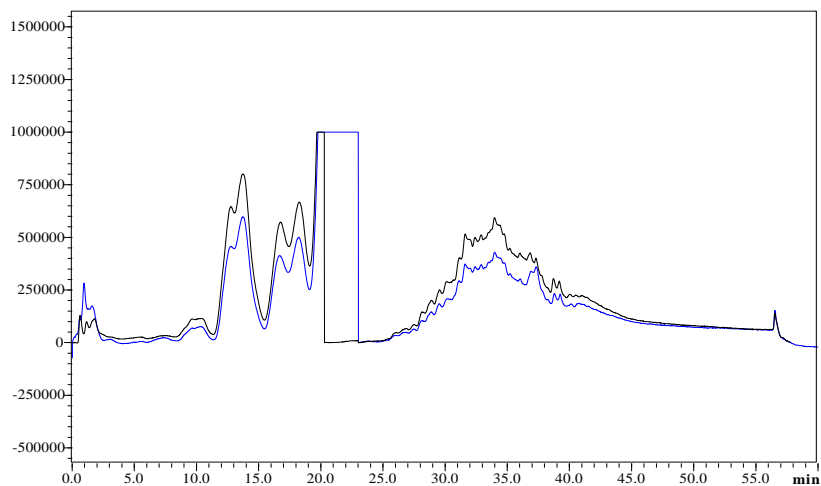


Figura 3.9 – Cromatograma de HPLC-FLD da extração de “1 g óleo (óleo X2) com 10 mL H₂O e 10 mL ACN” (azul) e de “1 g óleo (óleo X2) com 20 mL ACN” (preto), pela extração em QuEChERS

Foi feito um estudo sobre a quantidade de amostra adicionada ao QuEChERS para a sua preparação. Na figura 3.10, encontram-se cromatogramas obtidos após a extração da amostra X2 e cuja quantidade de óleo adicionada ao QuEChERS foi de 2 g e de 0,1 g. Na figura 3.11 encontra-se um cromatograma cuja quantidade de óleo utilizada foi de 0,6 g.

Verificou-se que 0,6 g de óleo adicionado ao QuEChERS foi suficiente para ser feita a quantificação dos HAP, sem saturar o sinal cromatográfico, conseguindo-se uma boa mistura entre o óleo e os sais extratores do QuEChERS.

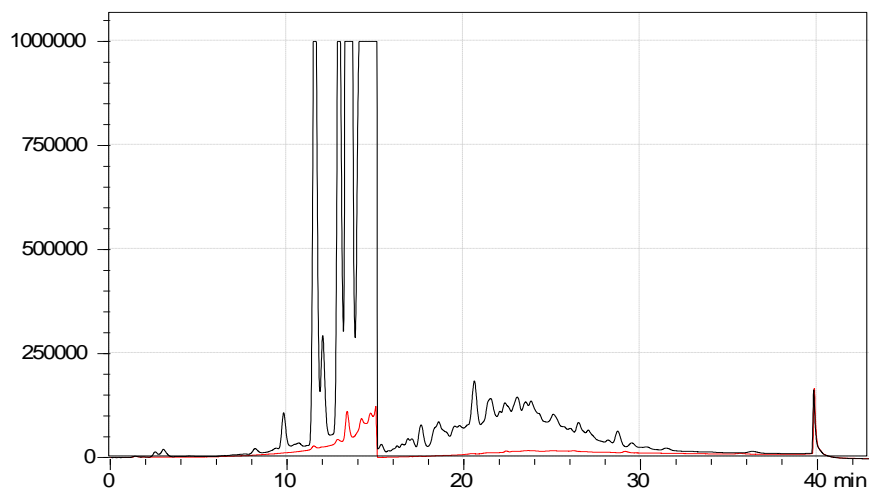


Figura 3.10 – Cromatograma de HPLC-FLD da solução de extração por QuEChERS de 2 g (preto) e de 0,1 g de óleo X2 (vermelho)

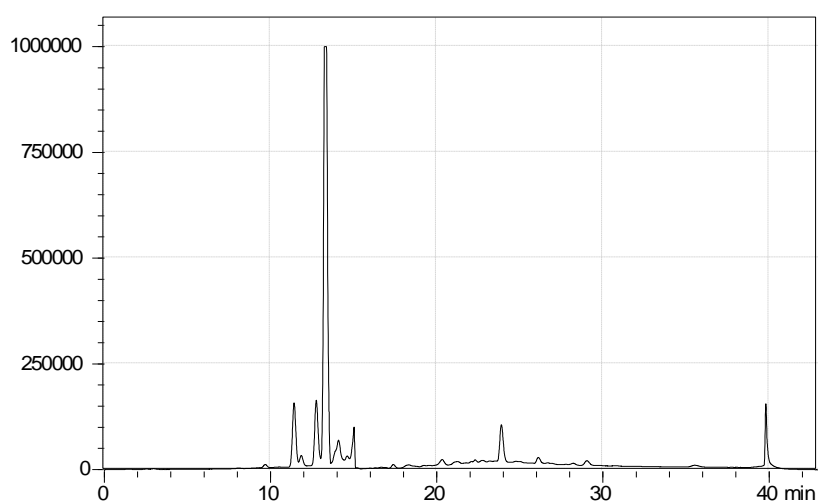


Figura 3.11 – Cromatograma de HPLC-FLD da solução de extração por QuEChERS de 0,6 g de óleo X2

Existem estudos cujas extrações com QuEChERS necessitam de mais um passo antes de a amostra ser injetada no sistema cromatográfico, a limpeza. Neste trabalho, foi colocada a solução sobrenadante num tubo de limpeza comercial, contendo uma mistura de $MgSO_4$, amina primária e secundária e C_{18} . Foram feitos ensaios com e sem limpeza. Na figura 3.12, está representada a sobreposição dos cromatogramas de duas soluções de óleo X2, em que uma foi submetida a uma limpeza no fim da extração com QuEChERS (cromatograma preto) e outra sem a etapa de limpeza (cromatograma azul).

Analisando estes cromatogramas optou-se por não acrescentar este passo ao procedimento da extração em QuEChERS, visto que o primeiro HAP que se pretende quantificar aparece aos 9,8 minutos e os compostos com retenção menor não têm interesse, por não ser HAP e, desse modo, eliminou-se a limpeza, o que tornou o processo de extração mais rápido e económico.

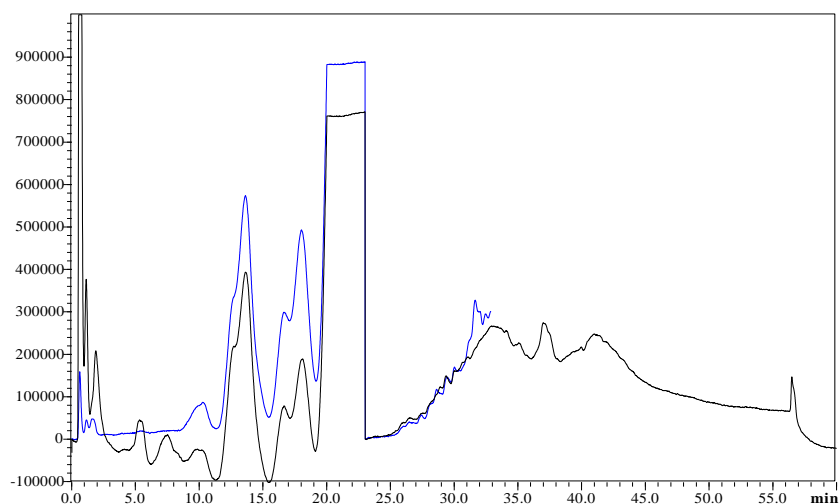


Figura 3.12 – Cromatogramas de HPLC-FLD dos extratos de óleo X2 em QuEChERS (0,6 g), com limpeza do seu sobrenadante (preto) e sem limpeza (azul)

A composição de sais a utilizar nos QuEChERS também foi estudada. Na figura 3.13, encontra-se representada a sobreposição de cromatogramas obtidos a partir de amostras de óleo X2, sendo uma submetida a uma extração em QuEChERS comercial usando sais de sulfato de magnésio e acetato de sódio (cromatograma preto) e outra cujo QuEChERS foi preparado em laboratório que continha sais de sulfato de magnésio e cloreto de sódio (cromatograma azul).

Verificou-se que o resultado foi semelhante, logo optou-se por usar cloreto de sódio e sulfato de magnésio em vez de acetato de sódio e sulfato de magnésio, de modo a tornar a preparação das amostras mais económica.

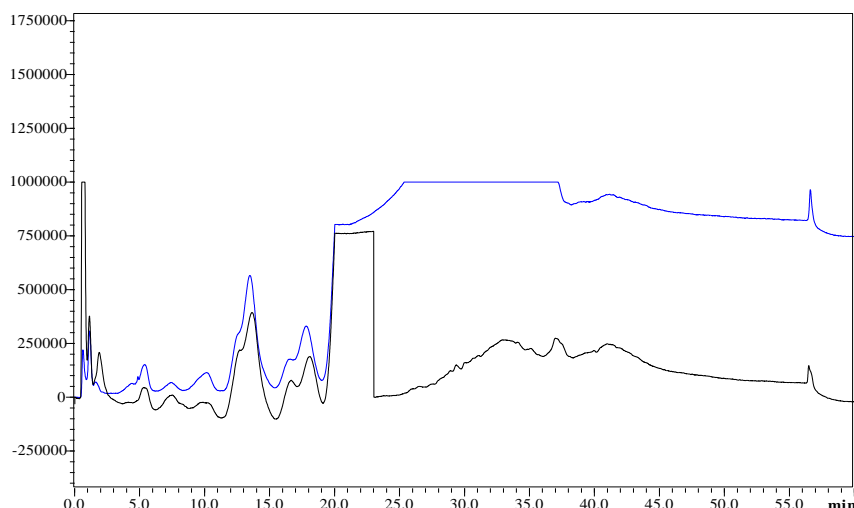


Figura 3.13 – Cromatogramas de HPLC-FLD do extrato do óleo X2 (0,6 g) em QuEChERS ($\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$) (azul) e em ($\text{MgSO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa}$) (preto)

De seguida, foram aplicadas as duas metodologias de extração desenvolvidas ao óleo X2. Na figura 3.14, encontra-se representada a sobreposição dos dois cromatogramas usando a mesma massa (0,6 g), uma submetida a uma extração em QuEChERS (cromatograma preto) e outra cuja preparação foi feita por extração SPE em cartucho de Strata PAH (cromatograma vermelho). Este estudo evidenciou que a extração com QuEChERS seria uma metodologia mais simples, rápida, económica e mais eficiente na determinação de compostos HAP em óleos isolantes de transformadores de energia do que a extração em fase sólida. Uma das desvantagens da extração utilizando cartuchos SPE é a previsível perda de alguns compostos da amostra de óleo na fase final deste procedimento. Esta perda resulta da necessidade de evaporação do eluato à secura, com passagem de azoto e retoma em solvente compatível com o método cromatográfico, e, como atrás foi referido, os HAP com menor peso molecular são mais voláteis. Tendo em conta todas estas evidências, decidiu-se optar pela extração com QuEChERS para a quantificação destes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos óleos minerais isolantes.

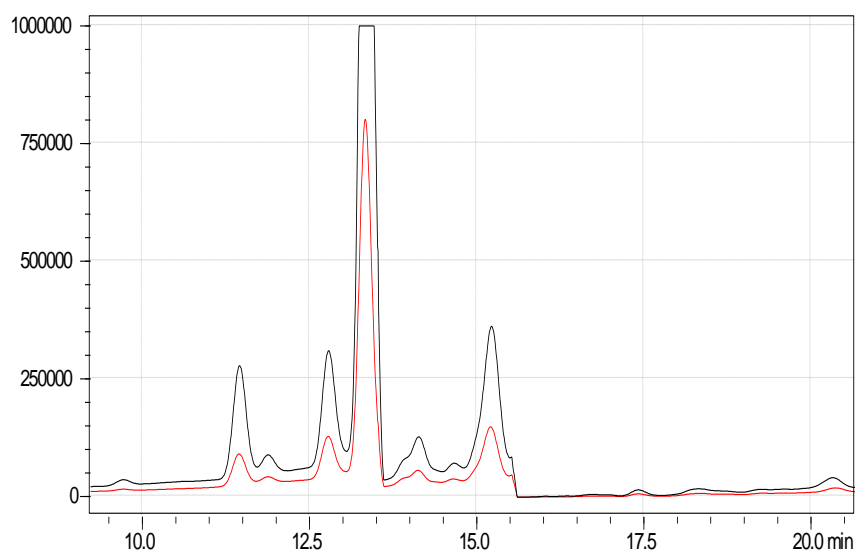


Figura 3.14 – Cromatogramas de soluções de óleo (óleo X2) com extração em SPE (vermelho) e com extração em QuEChERS (preto)

3.3. Identificação e quantificação de HAP em óleos minerais isolantes

Após o estudo e otimização do método de extração e das condições cromatográficas para a análise de HAP em óleos minerais isolantes, selecionou-se a técnica em QuEChERS e passou-se ao estudo de identificação e quantificação desses compostos em diferentes óleos de transformadores.

Foram realizados ensaios para identificar os HAP presentes nas amostras de óleo e avaliar os respetivos níveis de concentração. Este estudo prévio foi realizado recorrendo à curva obtida por diluições sucessivas de uma solução padrão-mãe EPA M (Tabela 2.2).

Na análise dos cromatogramas obtidos para todos os óleos estudados, verificou-se que o composto Acenafteno não estava presente em nenhum. Por outro lado, verificou-se sempre a presença de três bandas cromatográficas de compostos fluorescentes aos 11,6 min, 12,3 min e 13,5 min, que eram eluídos entre o Naftaleno ($t_r=9,8\text{min}$) e o Fenantreno ($t_r=14\text{min}$), que não fazem parte da mistura EPA 610. Como esses três compostos apareceriam em grandes quantidades relativas, houve necessidade de os identificar, tendo em consideração o objetivo principal deste projeto. Após pesquisa bibliográfica, estudaram-se os seguintes HAP: 1-Metilnaftaleno, 2-Metilnaftaleno, Perileno, Dibenzotiofeno e 9-Metilantraceno.^[9, 42] As soluções padrão individuais foram preparadas, injetadas e detetadas aos comprimentos de onda de excitação e emissão indicados na bibliografia e confirmados por HPLC-PAD. Os

tempos de retenção de cada um deles (1-Metilnaftaleno=11,6 min; 2-Metilnaftaleno=12,3 min; 9-Metilantraceno=16 min; Dibenzotiofeno=19 min; Perileno=22,5 min) e os respetivos espetros de absorção traçados por PAD, permitiram identificar dois dos três compostos, o 1-Metilnaftaleno ($t_r=11,6$ min) e o 2-Metilnaftaleno ($t_r=12,3$ min). O terceiro composto, que aparece logo a seguir ao Fluoreno, é presumivelmente um HAP com três anéis aromáticos (Tabela 3.1) mas ainda não foi identificado. Futuramente, haverá necessidade de o identificar, visto que a sua intensidade relativa é muito elevada, sugerindo uma concentração em todos os óleos muito elevada não se sabendo se é um hidrocarboneto policíclico aromático ou outro composto fluorescente.

Nas análises dos óleos por HPLC-PAD obtiveram-se cromatogramas que evidenciavam a co-eluição de outros compostos não fluorescentes aos comprimentos de onda (de excitação e emissão) programados e com intensidades muito elevadas. Na figura 3.15, estão apresentados os cromatogramas tipo de uma amostra de óleo (X2), extraída por QuEChERS e detetada por PAD, a 254 nm e a 229nm, e de um padrão EPA P igualmente extraído por QuEChERS aos mesmos comprimentos de onda. Pode-se verificar que aos 254 nm, o óleo X2 apresenta mais compostos e de maior intensidade do que o padrão EPA P. Ao comprimento de onda de 254 nm, são absorvidos mais compostos do que aos 229 nm.

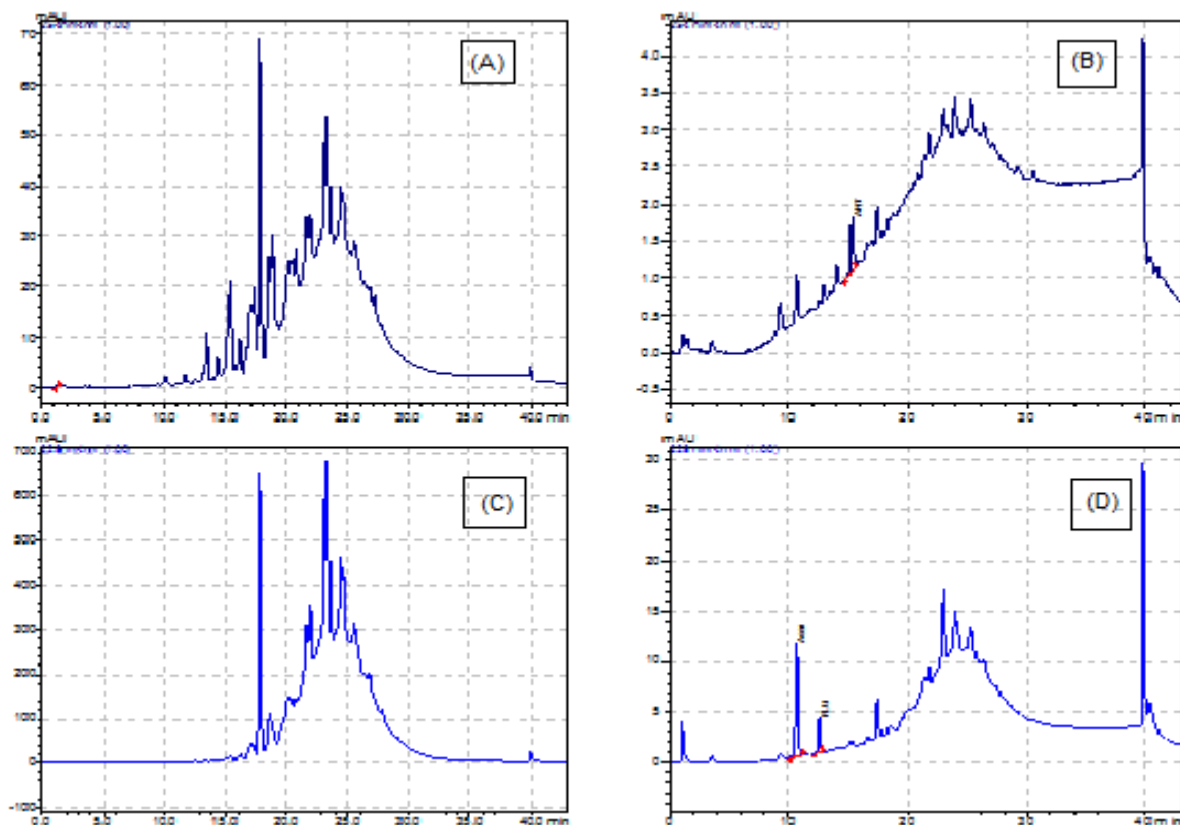


Figura 3.15 – Cromatogramas HPLC-PAD da solução de óleo X2 com deteção aos 254 nm (A) e aos 229 nm (C) e da solução EPA P com deteção aos 254 nm (B) e aos 229 nm (D), tratadas por QuEChERS

É de salientar que a quantificação de HAP em óleos isolantes de transformadores de energia realizada por Nynas Naphthenics AB ^[42] foi feita por HPLC com deteção por índice de refração, utilizando um detetor universal em que além dos HAP quantifica todos os compostos co-eluídos, como por exemplo, os compostos furânicos e o inibidor de oxidação 2,6-di-terc-butil-paracresol. Esses autores quantificam os HAP por grupos de anéis aromáticos, sendo descritos três grupos: os monoaromáticos, diaromáticos e poliaromáticos. Nestes trabalhos assumem que todos os compostos são HAP, o que pode não ser verdade e induzindo a erro por excesso. Estes factos, evidenciam a importância da deteção por fluorescência. Na figura 3.16, está representado o composto 2,6-di-terc-butil-paracresol, detetado por PAD.

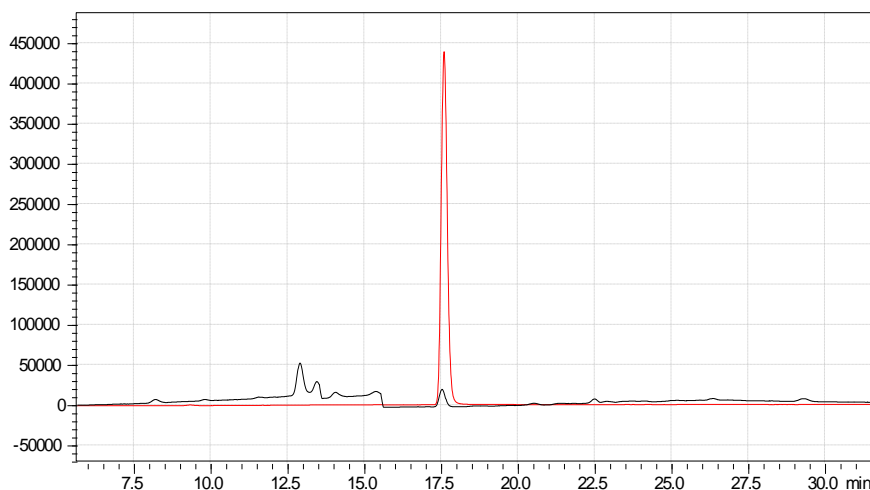


Figura 3.16 – Cromatograma de HPLC-PAD do composto 2,6-di-terc-butil-paracresol (vermelho)

A figura 3.17, mostra a sobreposição dos cromatogramas de HPLC-FLD de uma amostra de óleo X2 extraída em QuEChERS (cromatograma vermelho), com a do cromatograma de uma solução padrão de Acenafteno (cromatograma preto), onde se evidencia a não deteção deste HAP. Os mesmos resultados foram obtidos para os óleos X1, X3, X4 e X5.

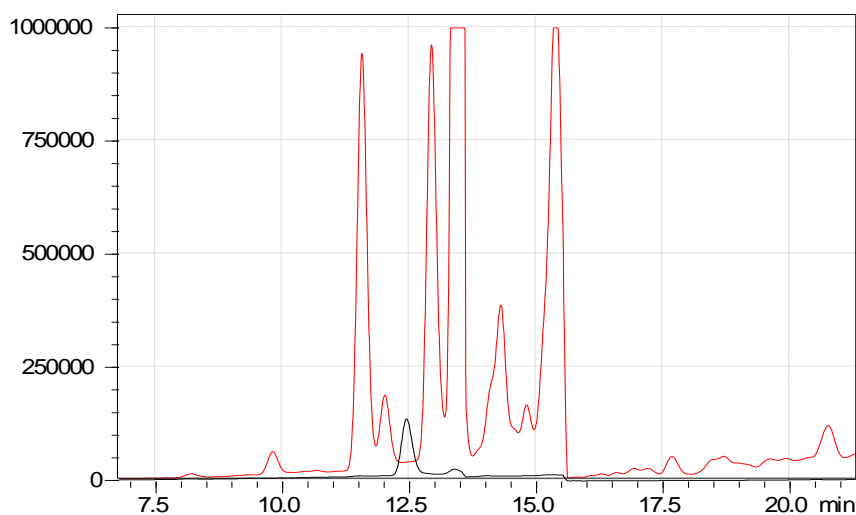


Figura 3.17 – Cromatogramas de HPLC-FLD de uma amostra de óleo (óleo X2) (vermelho) e de uma solução padrão de Acenafteno (100ppb) (preto)

Ao fazer a identificação dos HAP presentes nos óleos, averiguou-se também a ordem de grandeza dos teores de cada HAP. Este estudo baseou-se nos valores dos tempos de retenção e nas curvas de calibração de cada HAP, obtidas pela análise das soluções padrão preparadas por diluição da solução EPA M. Verificou-se que os óleos

apresentam teores de alguns HAP muito elevados, em particular para os constituídos por 2 ou 3 anéis aromáticos e que as proporções relativas eram bastante diferentes das existentes na mistura EPA 610. Assim, para ser possível a quantificação dos compostos nos óleos, traçaram-se novas curvas de calibração, para as quais se otimizou a gama de trabalho de cada HAP, em função dos valores encontrados nos estudos prévios de cada óleos estudados. Para o traçado destas curvas de calibração foi preparada uma nova solução padrão-mãe, designada por HAP2 e foram considerados 10 níveis de concentração (Anexo B, Tabela B.1). Na tabela 3.3, estão apresentados os parâmetros das novas curvas de calibração, utilizadas na quantificação dos HAP nos óleos em estudo.

Tabela 3.3 – Parâmetros das curvas de calibração utilizadas para quantificação dos 20 HAP nos óleos, a partir da solução HAP2

HAP*	Gama de concentrações (ppb)	Equação da reta	R ²	LDI	LQI
Naf	3,8-583,3	$y = 6598,8x + 10159$	0,9990	20,7	68,9
Acen	33,5-5155,0	$y = 33,2x - 1856$	0,9985	222,1	740,2
1-Metil	1,3-200,0	$y = 3612,6x - 6417$	0,9988	7,7	25,8
2-Metil	1,3-200,0	$y = 4791,6x - 8695$	0,9987	7,8	25,9
Ace	1,1-161,3	$y = 1375,1x - 965$	0,9996	3,6	12,1
Flu	0,2-34,4	$y = 233059x + 4144$	0,9995	0,9	2,9
Fen	1,2-176,9	$y = 113738x + 68548$	0,9994	4,8	15,9
Ant	1,0-154,2	$y = 42091x + 457686$	0,9607	34,2	114,2
Flt	3,6-558,5	$y = 17672x + 10613$	0,9997	10,4	34,7
Pir	5,3-808,0	$y = 22558x - 21430$	0,9996	18,6	62,1
B(a)ant	0,1-16,1	$y = 53217x - 8693$	0,9951	1,2	4,1
Cri	0,1-18,6	$y = 18212x - 2037$	0,9913	1,9	6,3
B(b)flt+B(j)flt	0,1-16,9	$y = 662534x + 29668$	0,9995	0,4	1,5
B(k)flt	0,1-10,7	$y = 643129x - 530$	0,9995	0,3	0,9
B(a)pir	7,4-1142	$y = 3816,7x + 4830$	0,9998	18,6	61,8
Db(a,l)pir	0,1-8,0	$y = 40604x - 404$	0,9993	0,2	0,8
Db(a,h)ant	0,5-82,3	$y = 181274x - 16177$	0,9996	1,8	5,9
B(g,h,i)per	0,3-39,4	$y = 42672x + 40316$	0,9996	0,9	2,9
Ind	0,5-82,3	$y = 37175x + 189721$	0,9608	49,7	165,5

*Descrição das siglas apresentada na tabela 1.2

LDI – Limite de Detecção do Instrumento; LQI – Limite de Quantificação do Instrumento

R² – Coeficiente de determinação

Na figura 3.18, está representado um cromatograma com os 20 HAP estudados neste projeto.

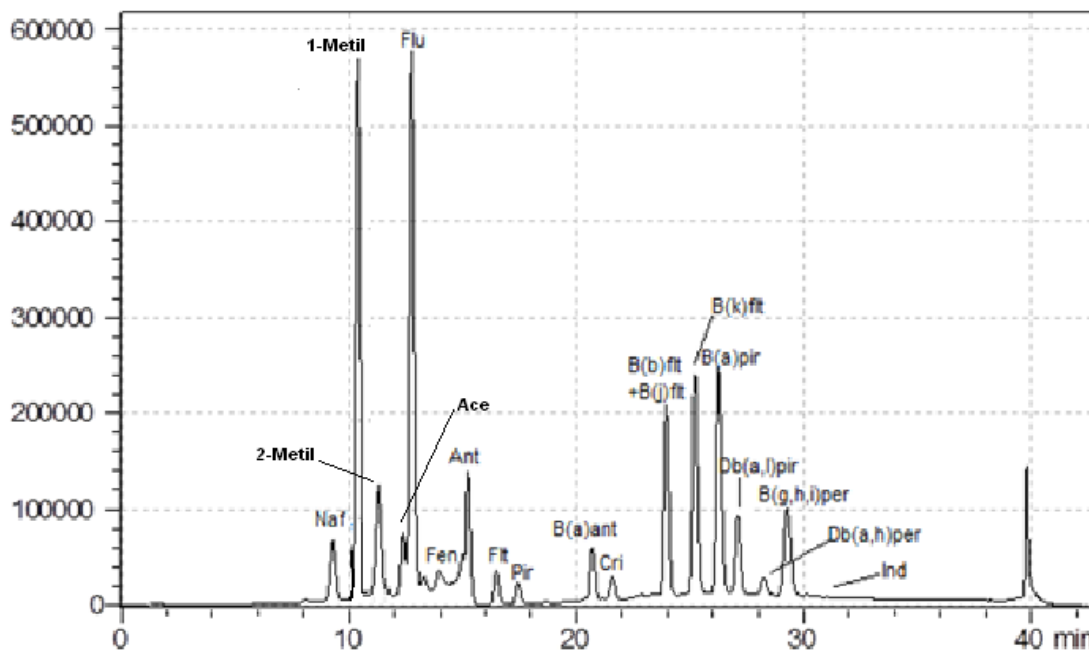


Figura 3.18 – Cromatograma de HPLC-FLD de uma solução com os 20 HAP estudados

Na tabela 3.4, estão representados os tempos de retenção de cada HAP e os respetivos desvios padrão relativos, calculados a partir dos resultados obtidos em 10 curvas de calibração traçadas em 5 dias. Os desvios padrão obtidos foram baixos (menores do que 1%), e deram confiabilidade na identificação dos picos nas amostras de óleos. Como a deteção dos HAP foi feita em comprimentos de onda específicos e como a resolução dos picos para cada um dos compostos foi sempre muito satisfatória, considerou-se que o método em estudo era um método seletivo.

Tabela 3.4 – Parâmetros do estudo de repetibilidade dos tempos de retenção dos HAP relativos à curva de calibração

HAP*	tr (min)	Desvio padrão relativo (%)
Naf	9,8	0,05
Acen	10,5	0,06
1-Metil	11,6	0,10
2-Metil	12,3	0,05
Ace	12,8	0,06
Flu	13,1	0,06
Fen	14,0	0,10
Ant	15,3	0,10
Flt	16,6	0,10
Pir	17,5	0,05
B(a)ant	20,8	0,22
Cri	21,6	0,24
B(b)flt+B(j)flt	24,0	0,10
B(k)flt	25,2	0,20
B(a)pir	26,3	0,24
Db(a,l)pir	27,2	0,20
Db(a,h)ant	28,2	0,06
B(g,h,i)per	29,2	0,06
Ind	30,0	0,06

*Descrição das siglas apresentada na tabela 1.2

Depois de otimizada a curva de calibração, fez-se o estudo da exatidão do método, realizando ensaios de recuperação de cada HAP nas 5 amostras de óleo, X1, X2, X3, X4 e X5. Este estudo foi realizado por análise de amostras de óleo e de amostras de óleo enriquecidas com 250 μ L da mistura padrão HAP2 (correspondente ao nível 6 de concentrações indicado no anexo B, tabela B.1). Foram realizadas réplicas de cada óleo.

Na tabela 3.5, encontram-se as percentagens de recuperação realizadas aos cinco óleos minerais estudados. Pode-se verificar que em alguns óleos se obtiveram valores de recuperação um pouco elevados para determinados compostos (139,15%, 146,50% e 192,48%, valores assinalados a negrito). Estes valores podem ter sido causados por efeitos de co-eluição ou efeitos de matriz, e que terão que ser futuramente estudados, como exemplo, deverão ser realizados ensaios à matriz. Em relação às recuperações abaixo de 90% (80,83% e 80,41%), pode-se dizer que poderá

ter havido perdas que ocorreram durante a metodologia analítica. Relativamente às percentagens com “nd”, o mais certo é ter ocorrido um erro, visto que deveria ter aparecido pelo menos o valor da concentração de Acenafteno no padrão utilizado no ensaio. Após análise das taxas de recuperação obtidas, pode ser considerado que a metodologia de extração com QuEChERS e quantificação por HPLC-FLD-PAD poderá vir a ser um método de extração para a determinação de HAP em óleos minerais isolantes, mas que ainda não está concluído.

Tabela 3.5 – Percentagens de recuperação médias efetuadas aos 5 óleos estudados

HAP*	% de Recuperação									
	Óleo X1 (n=2)	DR (%)	Óleo X2 (n=2)	DR (%)	Óleo X3 (n=2)	DR (%)	Óleo X4 (n=2)	DR (%)	Óleo X5 (n=2)	
Naf	95,58	0,18	109,72	0,48	95,58	0,48	94,06	0,28	91,80	
Acen	98,97	0,04	90,94	0,54	94,64	0,56	80,83	0,34	89,70	
1-Metil	89,17	0,19	96,54	0,29	95,69	0,39	101,47	0,19	92,40	
2-Metil	86,38	0,34	80,41	0,34	94,50	0,24	88,15	0,11	90,70	
Ace	98,71	-	91,28	-	nd	-	nd	-	89,60	
Flu	128,08	0,30	108,99	0,20	97,64	0,20	125,09	0,10	100,90	
Fen	139,15	0,50	104,61	0,50	107,52	0,50	121,65	0,50	99,90	
Ant	110,33	0,36	192,48	0,07	97,54	0,07	126,33	0,33	100,20	
Flt	102,23	0,45	98,35	0,79	96,37	0,79	96,93	0,32	97,90	
Pir	88,26	0,38	108,91	0,38	96,29	0,38	96,86	0,18	93,00	
B(a)ant	92,41	0,69	125,40	0,79	88,60	0,59	98,23	0,19	89,60	
Cri	97,96	0,56	146,50	0,56	96,70	0,36	102,24	0,26	95,30	
B(b)flt+B(j)flt	98,06	0,45	82,37	0,45	99,59	0,45	95,50	0,15	85,90	
B(k)flt	88,23	0,33	92,63	0,33	95,52	0,33	94,21	0,20	98,80	
B(a)pir	96,36	0,89	103,03	0,29	99,47	0,49	94,52	0,11	96,30	
Db(a,l)pir	101,67	0,48	83,75	0,48	102,13	0,48	87,67	0,28	99,30	
Db(a,h)ant	94,09	0,72	93,18	0,32	96,79	0,73	95,71	0,12	87,90	
B(g,h,i)per	96,82	0,54	84,31	0,54	100,46	0,54	91,41	0,14	92,90	
Ind	91,87	0,86	85,82	0,26	97,99	0,86	94,72	0,06	90,40	

*Descrição das siglas apresentada na tabela 1.2

DR – desvio relativo

nd – não detetado

Na figura 3.19, está representada a análise da amostra X2, correspondente à mesma extração, injetada em dois dias diferentes, que permitiu verificar a ausência de desvios nos tempos de retenção. Os tempos de saída dos compostos são influenciados pelas variações da temperatura ambiente, pelo que por vezes dificultou a identificação de alguns HAP. Esta figura evidenciou também que o método era reprodutível, como foi posteriormente estudado.

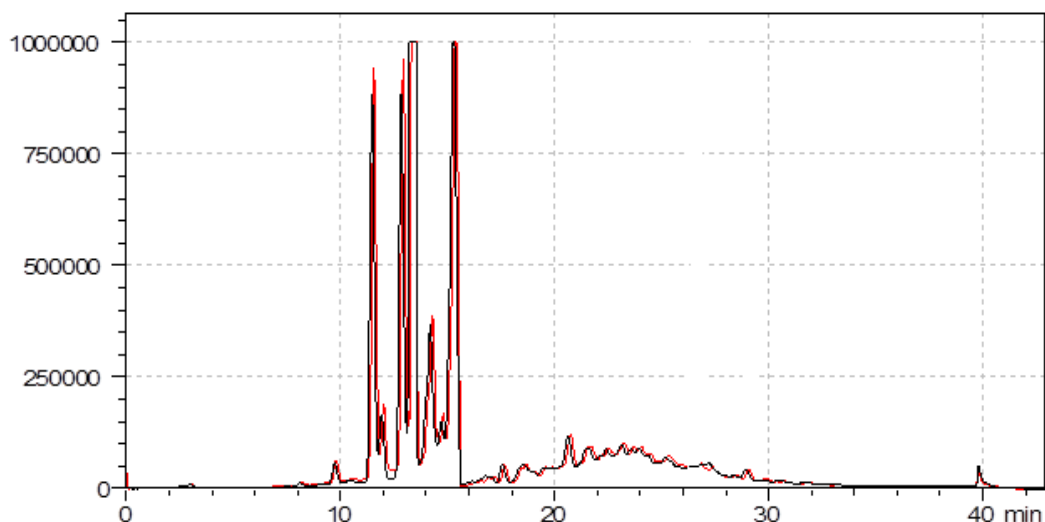


Figura 3.19 – Cromatogramas de HPLC-FLD das análises da solução de extração do óleo X2, em dois dias diferentes: a preto assinala-se o resultado da análise realizada 2 dias após a primeira vermelho

Depois de feito o estudo das percentagens de recuperação passou-se à quantificação dos HAP nas 5 amostras de óleo X1, X2, X3, X4 e X5. As extrações foram feitas com QuEChERS utilizando 0,60 g de óleo e 20,00 mL de acetonitrilo. Foram realizados quatro ensaios para cada um dos óleos, feitos em 5 dias consecutivos, e quantificados na mesma curva de calibração. Na tabela 3.6, encontram-se as concentrações médias, em ppm, de cada composto, assim como a concentração total de HAP encontradas nos óleos isolantes e os respetivos desvios padrão relativos. Verificou-se que o teor total de HAP nos 5 óleos era bastante diferente assim como as concentrações individuais desses compostos. Contudo, apresentavam certas características comuns: o Acenafteno (Ace) e o Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind) não foram detetados em nenhum dos óleos e, por outro lado, o 1-Metilnaftaleno (1-Metil), o 2-Metilnaftaleno (2-Metil), o Fluoreno (Flu) e o Antraceno (Ant) foram compostos que apareceram em maiores quantidades em todos os óleos. De referir que para a análise do 1-Metilnaftaleno, 2-Metilnaftaleno e Fluoreno foi necessário efetuar diluições, de 20 vezes, às soluções extraídos de todos os óleos. O óleo X4, é o óleo que apresentou uma concentração total de HAP mais elevada, 343,4 ppm.

Tabela 3.6 – Concentração de HAP (C) presente nos óleos X1, X2, X3, X4 e X5 e desvios padrão relativos (DR)

HAP*	Óleo X1		Óleo X2		Óleo X3		Óleo X4		Óleo X5	
	C (ppm)	DR (%)	C (ppm)	DR (%)	C (ppm)	DR (%)	C (ppm)	DR (%)	C (ppm)	DR (%)
Naf	nd	0,48	nd	0,41	3,28	0,48	1,21	0,42	nd	0,44
Acen	nd	0,54	nd	0,54	4,67	0,50	7,10	0,51	nd	0,59
1-Metil	131,58	0,29	81,63	0,26	31,31	0,30	176,03	0,24	80,64	0,24
2-Metil	21,30	0,34	19,08	0,30	13,57	0,31	35,73	0,22	18,05	0,25
Ace	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-
Flu	19,69	0,80	26,76	0,85	18,38	0,83	37,69	0,81	9,99	0,75
Fen	9,33	0,50	8,27	0,47	5,80	0,43	18,56	0,59	5,96	0,65
Ant	21,85	1,07	16,37	1,10	7,14	1,21	42,21	1,12	16,68	0,89
Flt	5,63	1,79	7,21	1,69	0,54	1,82	8,04	1,61	3,35	1,59
Pir	2,82	1,38	6,93	1,32	0,25	1,42	1,97	1,46	1,47	1,49
B(a)ant	7,83	0,79	13,54	0,68	2,81	0,82	2,49	0,69	5,17	0,97
Cri	52,35	0,56	14,13	0,59	0,22	0,59	12,35	0,51	28,83	0,69
B(b)flt+B(j)flt	0,01	0,45	0,31	0,42	nd	0,42	nd	0,49	<Ld	0,44
B(k)flt	0,14	0,33	0,09	0,38	nd	0,30	nd	0,31	0,11	0,41
B(a)pir	3,44	0,89	0,10	0,91	nd	0,82	nd	0,91	2,65	0,92
Db(a,l)pir	0,66	0,48	nd	0,53	nd	0,49	nd	0,29	0,60	0,53
Db(a,h)ant	0,01	0,72	nd	0,79	0,01	0,83	nd	0,70	<Ld	0,70
B(g,h,i)per	nd	0,54	0,33	0,50	0,04	0,51	nd	0,49	<Ld	0,50
Ind	nd	0,86	nd	0,81	nd	0,81	nd	0,87	nd	0,80
Concentração total (ppm)	276,64		194,75		88,03		343,38		174,5	

nd – não detetado

<Ld – inferior ao Limite de deteção

*Descrição das siglas apresentada na tabela 1.2

A figura 3.20, apresenta os cromatogramas das amostras de óleo X1 (cromatograma vermelho) e X5 (cromatograma preto), preparadas por extração com QuEChERS, onde foram utilizadas 0,60 g de óleo em 20 mL de acetonitrilo.

Os óleos X1 e X5, representam o mesmo fornecedor de óleo mineral de transformador. X1 era um óleo proveniente um transformador após operação de dois anos que conseqüentemente tinha sofrido envelhecimento e X5 era um óleo novo. Pode-se observar, pela análise da figura 3.20 que com o processo de envelhecimento do óleo, o teor de HAP aumentou, verificando a saturação em alguns dos compostos eluídos. A tabela 3.6 permite salientar que houve um aumento para o dobro da concentração em alguns compostos, como por exemplo o Fluoreno (Flu) e o Criseno (Cri). Este aumento poderá ser justificado pelas constantes descargas elétricas e aumento de temperatura a que o transformador está sujeito quando está a funcionar. Os maiores teores de HAP nos óleos X1 e X5 encontram-se na fase inicial da corrida

cromatográfica, cujos compostos apresentam 3 anéis aromáticos (Tabela 3.1). Nestes dois óleos o Dibenzo(a,l)pireno, que é o HAP mais tóxico, apresenta uma concentração média semelhante e muito baixa, de 0,66 ppm em X1 e 0,60 ppm em X5.

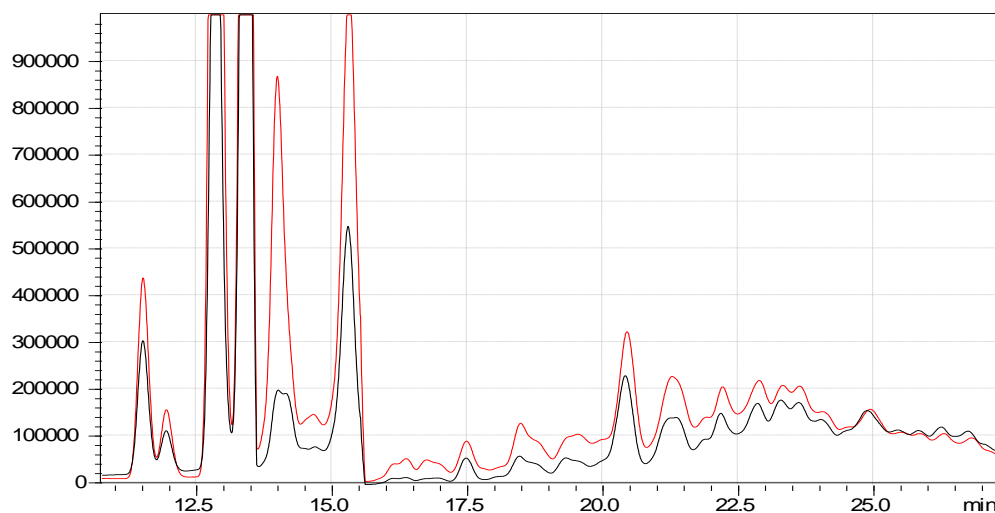


Figura 3.20 – Cromatogramas de HPLC-FLD da análise dos óleos X1 envelhecido (vermelho) e X5 novo (preto)

A figura 3.21 representa o cromatograma da amostra X2, preparada por extração com QuEChERS, onde foram extraídas 0,60 g de óleo em 20 mL de acetonitrilo.

O óleo X2 apresentou uma concentração total de 195 ppm para os HAP estudados. Os compostos 1-Metilnaftaleno e 2-Metilnaftaleno, o Fluoreno, o Antraceno e o Criseno foram os HAP maioritários. Como se pode ver na figura, o composto não identificado ($t_r=13,5$ min) que aparece a seguir ao Fluoreno, também apresentou um teor relativo elevado, pelo que a sua identificação será um objetivo futuro, pois deverá influenciar o teor total dos HAP neste óleo. O composto com maior nível de toxicidade, o Dibenzo(a,l)pireno, não foi detetado em nenhuma das 4 análises efetuadas ao óleo X2, e teve um valor de 0,60 ppm no óleo X5, pequeno em relação aos teores dos outros HAP.

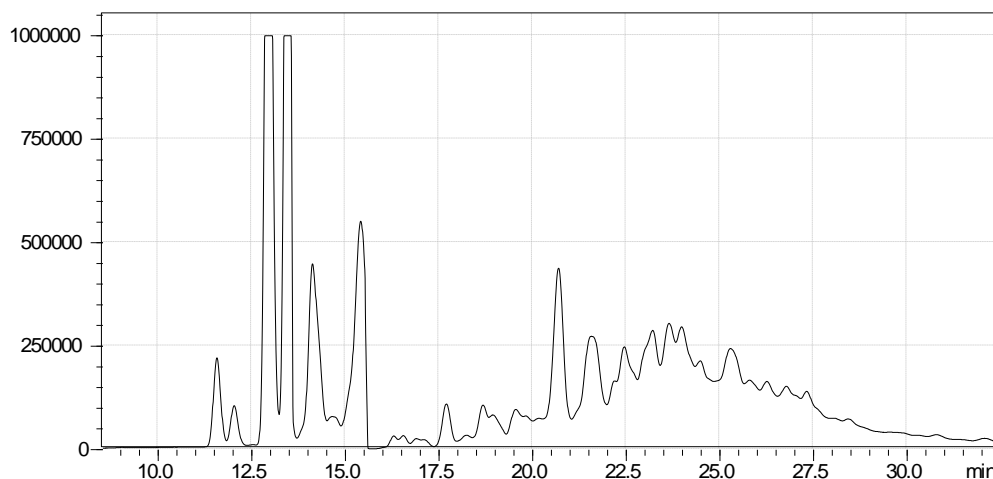


Figura 3.21 – Cromatograma de HPLC-FLD da análise da amostra de óleo X2, extraída com QuEChERS

A figura 3.22, apresenta a sobreposição dos cromatogramas de HPLC-FLD obtidos nas análises da amostra de óleo X3 e da amostra de óleo X2, extraídas com QuEChERS.

O óleo X2 apresentou uma concentração total de HAP de 195 ppm (tabela 3.6), que era maior que o teor obtido para o óleo X3. A figura 3.22, não evidencia essa diferença, pois representa a análise de 1g de óleo X3, enquanto que para o óleo X2 está representada 0,6 g.

O óleo X3 apresentou uma concentração total de 88 ppm em HAP estudados, onde mais uma vez os compostos 1 e 2-Metilnaftaleno, o Fluoreno e o Antraceno, HAP que apresentam dois e três anéis aromáticos, são também aqui os de maior concentração. Como se pode ver na figura 3.22, o composto não identificado que aparece após o Fluoreno ($t_r=13,5$ min), também era um dos compostos que se apresenta saturado na solução.

O composto com maior nível de toxicidade, o Dibenzo(a,l)pireno, não foi detetado em nenhuma das análises aos óleos X3 e X2.

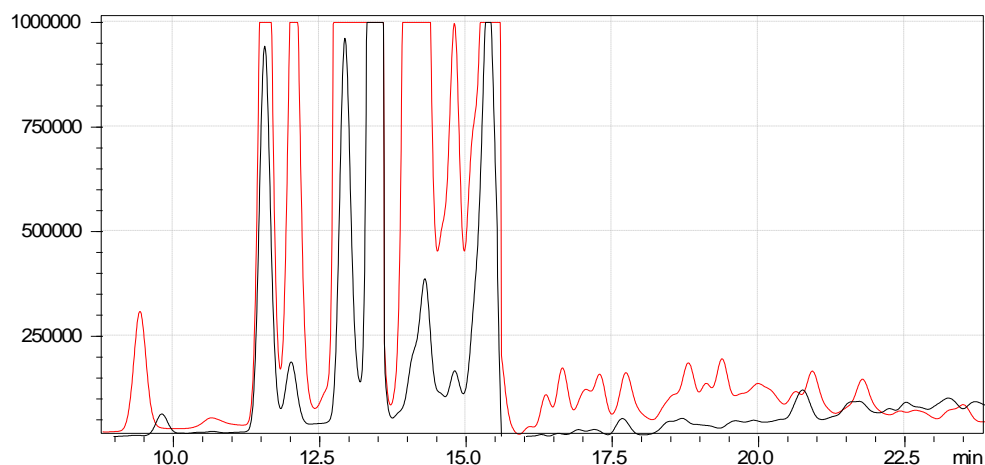


Figura 3.22 – Cromatogramas de HPLC-FLD das amostras extraídas por QuEChERS dos óleos X2 (preto) e X3 (vermelho)

A figura 3.23, apresenta a sobreposição dos cromatogramas das análises de amostras de óleo X4 (cromatograma vermelho) e X2 (cromatograma preto), preparadas por extração com QuEChERS, onde foram utilizadas 0,60 g de óleo em 20 mL de acetonitrilo.

O óleo X4 foi o óleo estudado, que apresentou o maior teor de HAP, apresentando uma concentração total de 343,38 ppm. As concentrações mais elevadas correspondem aos HAP que têm até três anéis aromáticos, mais precisamente o 1 e 2-Metilnaftaleno, o Fluoreno e o Antraceno, como mostra a figura 3.23. O composto não identificado, que surge logo a seguir ao Fluoreno ($t_r=13,5$ min), também apresentou uma concentração relativa elevada, pelo que deverá influenciar na concentração total de HAP. O composto mais tóxico, o Dibenzo(a,l)pireno, não foi igualmente detetado em nenhuma das análises ao óleo X4. O óleo X4 é um óleo novo, pelo que o teor elevado de HAP não estará relacionado com envelhecimento. Em relação às suas características físico-químicas, este óleo apresenta propriedades semelhantes aos restantes óleos estudados, com a exceção de ser um óleo que apresenta um composto inibidor e os outros não (Tabela 2.3).

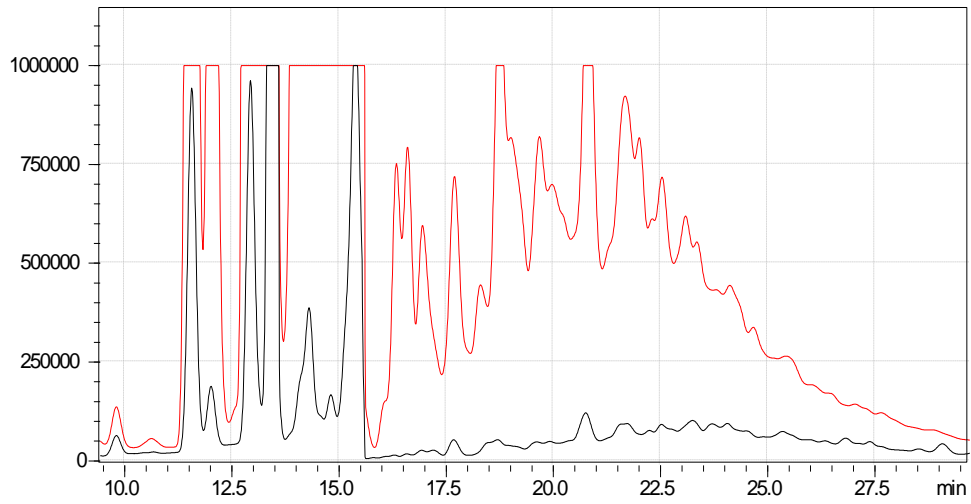


Figura 3.23 – Cromatogramas de HPLC-FLD das amostras de óleo X2 (preto) e X4 (vermelho), extraídas com QuEChERS

4. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo estudar uma metodologia para quantificar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) em óleos minerais isolantes de transformadores de energia.

Para a preparação de amostras foram estudados dois métodos de extração, a extração em fase sólida (SPE) e o QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe*). Selecionou-se a extração de HAP em óleos minerais isolantes por QuEChERS, por ser o método mais rápido, mais económico e acima de tudo mais eficaz na extração destes compostos. A identificação, separação e quantificação dos HAP foi realizada por cromatografia líquida (HPLC) e deteção por fluorescência (FLD) exceto o Acenaftileno que não tem sensibilidade para fluorescência e foi detetado por arranjo de fotodiodos (PAD) a 229 nm. No estudo de validação do método obtiveram-se curvas de calibração com bons coeficientes de determinação e as percentagens de recuperação foram bastante satisfatórias.

Nos óleos minerais isolantes foram analisados 20 HAP. Dezasseis deles são considerados prioritários pela US EPA (United States Environmental Protection Agency), aos quais foram acrescentados o Dibenzo(a,l)pireno, o Benzo(j)fluoranteno, o 1-Metilnaftaleno e o 2-Metilnaftaleno. O Dibenzo(a,l)pireno foi estudado devido à sua elevada toxicidade e o Benzo(j)fluoranteno porque é um composto que é co-eluído com o Benzo(b)fluoranteno, sendo impossível a sua separação. O 1-Metilnaftaleno e o 2-Metilnaftaleno foram identificados em todos os óleos em estudo prévio, e apresentaram teores muito elevados quando comparados com os outros compostos.

Na análise aos óleos estudados, pode-se concluir que nos 5 óleos os compostos com 2 e 3 anéis aromáticos, o 1-Metilnaftaleno, o 2-Metilnaftaleno, o Fluoreno e o Antraceno são os que apresentam maior concentração e que o Acenafteno e o Indeno(1,2,3-cd)pireno não se encontram presentes em nenhum dos óleos. As concentrações totais dos HAP nos óleos X1, X2, X3, X4 e X5 foram respetivamente 276,64 ppm, 194,75 ppm, 88,03 ppm, 343,38 pmm e 174,50 ppm. Em relação ao composto mais tóxico, o Dibenzo(a,l)pireno, apenas se encontra nos óleos X1 e X5, apesar da sua concentração ser muito pouco significativa, de 0,66 ppm e 0,60 ppm. De referir que o óleo X1 é do mesmo fornecedor que o óleo X5 mas com dois anos em transformador de energia em produção, pelo que se pode concluir que o processo de envelhecimento de um óleo aumentou a concentração de HAP.

Os resultados obtidos, tendo em conta os objetivos propostos, foram bastante satisfatórios. Resta futuramente estudar outros compostos HAP que possam estar presentes nos óleos minerais isolantes, principalmente o composto não identificado e que apareceu em todos os óleos estudados, com elevadas concentrações relativas, que deverá possuir 3 anéis aromáticos, por eluir na separação cromatográfica entre o Fluoreno e o Fenantreno, ambos compostos com 3 anéis aromáticos.

4.1. Limitações e trabalho futuro

O equipamento não possuía um forno para controlo da temperatura da coluna, essencial à análise por fluorescência, o que resultou variações nos tempos de retenção dos compostos HAP, sendo difícil por vezes a sua identificação.

Tendo em conta que alguns compostos são mais voláteis do que outros, perdas por volatilização dos padrões individuais ou da mistura padrão preparada podem ter influenciado determinados resultados, logo foi importante isolar bem os padrões e guarda-los convenientemente a temperaturas abaixo de 0°C.

Futuramente, deverão ser analisadas mais amostras de óleo mineral isolante de diferentes tipos e de diferentes fornecedores. Para além dos 20 compostos estudados neste trabalho deverão ser estudados outros HAP que poderão estar presentes nos óleos e que ainda não foram identificados, nomeadamente o composto que surge a seguir ao Fluoreno que apresenta elevadas concentrações relativas. O envelhecimento do óleo deverá ser estudado, para confirmar se há aumento da concentração de compostos aromáticos policíclicos no óleo.

5. Bibliografia

- [¹] Efacec, História da Efacec.
http://www.efacec.pt/PresentationLayer/efacec_historia_00.aspx?idioma=1&local=13&area=1 (acedido em 3 de Janeiro de 2012)
- [²] Efacec, Manual do colaborador. <http://intranet.efacec.pt/dc/manualdigital> (acedido em 6 de Janeiro de 2012)
- [³] Martignoni, Alfonso, 1977. Transformadores – 3ª edição. Editora Globo, Porto Alegre.
- [⁴] Tubos Trans Electric, Transformadores de potência e de distribuição.
http://www.tte.com.ar/portugues/servicios_diagnostico.php (acedido em 7 de Janeiro de 2012).
- [⁵] Nynas AB, 2010. Transformer oil handbook-3ª edição, Editora VICKERS, Suécia.
- [⁶] Refinação do petróleo. http://pt.scribd.com/davi_buson/d/49392492-Lubrificacao-01 (acedido em 12 de Março de 2012)
- [⁷] Guidelines for Drinking-Water Quality; Polynuclear aromatic hydrocarbons in Drinking-water; World Health Organization, Geneva, 2003.
- [⁸] PAHs. <http://www.epa.gov/> (acedido em 7 de Março de 2012)
- [⁹] ASTM international D6591-06. Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates-High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.
- [¹⁰] PAHs List EPA. <http://www.ncbi.nlm.gov/pmc/articles/PMC2713671/figure/F1/> (acedido em 12 de Março de 2012)
- [¹¹] Sisino, Cristina L. S., 2003. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 19(2):671-676.
- [¹²] Ming-Ho Yu, 2005. Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants- Capítulo 11.4, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, CRC Press.
- [¹³] J.M.F. Nogueira, 2006. Revista de Química “Mikhail S.Tswett, um legado para a cromatografia moderna”, destaque número 100, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa, Portugal.
- [¹⁴] Criador da Cromatografia. <http://quimicanahistoria.blogspot.pt> (acedido em 26 de Fevereiro de 2012)
- [¹⁵] D. A. Skoog, F.J. Holler, T.A.Nieman, 1998. Princípios de Análise Experimental - 5ª edição, Bookman, Porto Alegre.

- [16] Quezia B. Cass, Ana Luiza Gusmão Degani, 2001. Desenvolvimento de Métodos por HPLC, Fundamentos, Estratégias e Validação – Editora da UFSCar, São Carlos.
- [17] Raymond P. W. Scott, “Principles and Practice of Chromatography”, Chrom-Ed Book Series. <http://www.library4science.com/> (acedido em 26 de Fevereiro de 2012)
- [18] HPLC. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Preperative_HPLC.svg (acedido em 27 de Fevereiro de 2012)
- [19] Aldrich, Sigma, 1998. Guide to Solid Phase Extraction. Supelco, Bulletin 910.
- [20] Solid Phase Extraction, Macherey-Nagel catalog.
- [21] Ramalhosa, Maria João, Paíga, Paula, Morais, Simone, Delerue-Matos, Cristina, Oliveira, Maria Beatriz Prior Pinto, 2009. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction method. *J. Sep. Sci.* 32: 3529-3538.
- [22] Gratz R. Samuel, Ciolino A. Laura, Mohrhaus S. Angela. Screening and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafoods using QuEChERS-based extraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of AOAC international*, vol. 94, nº5.
- [23] Prieto, A, Zuloaga, O, Usobiaga, A, 2007. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A* 1174: 40-49.
- [24] Teixeira, Vitor Hugo, Casal, Susana, Oliveira, M. Beatriz P P, 2007. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. *Food Chemistry* 104: 106-112.
- [25] Yang, Yi, Ligouis, Bertrand, 2008. Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil. *Environmental Pollution* 151: 121-129.
- [26] Popp, Peter, Bauer, Coretta, Wennrich, Luise, 2001. Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Analytica Chimica Acta* 436: 1-9.
- [27] Negrão, M R, Alpendurada, M F, 1998. Solvent-free method for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-high-performance liquid chromatography with photodiode-array detection. *Journal of Chromatography A* 823: 211-218.
- [28] Liang, Hua-Ding, Han, De-Man, 2006. Cigarette filter as sorbent for on-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of Chromatography A* 1103: 9-14.

- [29] Moret, Sabrina, Conte S. Lanfranco, 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *Journal of Chromatography A* 882: 245-253.
- [30] Saim, Nor'ashikin, Dean, John R, Abdullah, Md. Pauzi, 1997. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurized and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography A* 791: 361-366.
- [31] Castro, Dionísia, Slezakova, Klara, Oliva-Teles, Maria Teresa, Delerue-Matos, Cristina, Alvim-Ferraz, Maria Conceição, Morais, Simone, Pereira, Maria Carmo, 2009. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 32: 501-510.
- [32] Nielsen, Torben, 1979. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in automobile exhaust by means of high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 170: 147-156.
- [33] Obuchi, Akira, Aoyama, Hyogoro, Ohi, Akihiko, Ohuchi, Hideo, 1984. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particulate matter and diesel fuel oil. *Journal of Chromatography A* 312: 247-259.
- [34] Wang, Zhendi, Li, K, Lambert, P, Yang, Chun, 2007. Identification, characterization and quantification of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in fire products. *Journal of Chromatography A* 1139: 14-26.
- [35] Zhang Changming, Zhang Xiaohang, 2007. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in heavy products derived from coal and petroleum by high performance liquid chromatography. Institute of Coal Chemistry, *Journal of Chromatography A* 1167: 171-177.
- [36] Ronchetti, M, Cartoni, G, Zoccolillo, 1985. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in petroleum oils by combination of thin-layer chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 348: 159-165.
- [37] Wang, Zhendi, Fingas, Merv, 1997. Development in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 774: 51-78.
- [38] Durand, J P, Petroff, N, 1980. Determination of benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum oils by direct liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 190: 85-95.
- [39] Wang, Zhendi, Fingas, Merv 1995. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 712: 321-343.

[40] Kim, In Soo, Ritchie Lawrence, 2001. Quantitative immunoassay for determining polyaromatic hydrocarbons in electrical insulating oils. *Analytica Chimica Acta* 450: 13-25.

[41] Pillai, I, Ritchie, L, 2005. Development of an improved analytical method for the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in transformer oil. *Journal of Chromatography A* 1064:205-212.

[42] Nynas Naphthenics AB, 2001. Internal Nynas method for polyaromatic content in mineral oils by HPLC with Naphthalene. NRTN, Sima Rostamalipour.

[43] PAHs.

http://en.wikipedia.org/wiki/Polycyclic_aromatic_hydrocarbon (acedido em 2 de Outubro de 2012)

[44] Ficha de segurança do Acetonitrilo.

<http://www.bioinfo.ulusofona.pt/Site/4/seg/Acetonitrilo.pdf> (acedido em 15 de Maio de 2012)

[45] Ficha de segurança do Isopropanol.

<http://www.bioinfo.ulusofona.pt/Site/4/seg/Isopropanol.pdf> (acedido em 15 de Maio de 2012)

[46] Ficha de segurança do Diclorometano.

<http://www.bioinfo.ulusofona.pt/Site/4/seg/Diclorometano.pdf> (acedido em 15 de Maio de 2012)

[47] Ficha de segurança do Metanol.

<http://www.bioinfo.ulusofona.pt/Site/4/seg/Metanol.pdf> (acedido em 15 de Maio de 2012)

[48] Ficha de segurança do Tolueno.










<http://www.higieneocupacional.com.br/download/tolueno-innova.pdf> (acedido em 15 de Maio de 2012)












Anexos

Anexo A – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)

Neste anexo estão apresentadas algumas propriedades físico-químicas e cuidados a ter no manuseamento dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, indicando frases de risco e simbologia de segurança.

Tabela A.1 – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos estudados (HAP) e as respetivas frases e símbolos de segurança ^[43]

HAP	CAS	Fórmula molecular	MM* (g/mol)	Solubilidade (mg/L)	Densidade (20°C)	Log K _{oa} ⁺	Frases R	Frases S	Símbolos de segurança
Naftaleno	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,2	31,0000	1,160	3,37	R 22-40-35	S 2-S36/37-46	
Acenaftileno	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,2	16,1000	0,899	4,00	R 22-36-37-38	S 26-36-37-39	
1-Metilnaftaleno	90-12-0	C ₁₁ H ₁₀	142,2	insolúvel em água	1,001	3,12	R 22-42-43	S 7-36-37-39	
2-Metilnaftaleno	91-57-6	C ₁₁ H ₁₀	142,2	insolúvel em água	1,010	3,16	R 22-36/37/38-51/53	S 26-37/39-61-36/37	
Acenafteno	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,2	3,8000	1,222	3,92	R 22-36/37/38-51/53	S 26-37/39-61-36/37	
Fluoreno	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,9000	1,202	4,18	R 22-36/37/38-51/53	S 26-37/39-61-36/37	
Fenantreno	80-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,1000	1,221	4,57	R 22-36/37/38-53	S 22-25-60-61	
Antraceno	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,2	0,0450	1,250	4,54	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Fluoranteno	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,2600	1,252	5,22	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	

Pireno	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,1320	1,271	5,18	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Benzo(a)antraceno	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,0110	1,190	5,91	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Criseno	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,3	insolúvel em água	1,274	5,86	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0015	1,286	5,80	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Benzo(j)fluoranteno	205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252,3	insolúvel em água	1,286	-	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0008	1,286	6,00	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	
Benzo(a)pireno	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,0038	1,240	6,04	R 22-36-37-38	S 26-36-37-39	
Dibenzo(a,l)pireno	191-30-0	C ₂₄ H ₁₄	261,9	0,0013	1,211	5,80	R 45-50/53	S 53-45-60-61	
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,3	0,0006	1,232	6,75	R 45-50/53	S 53-45-60-61	
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,3	0,0003	1,378	6,50	R 45-50/53	S 53-45-60-61	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	278	insolúvel em água	1,242	-	R 36/37/38-45-53	S 24/25-26-36	

(*) Massa Molecular

(+) Coeficiente de partição (octanol/água)

Anexo B – Registos experimentais

Neste capítulo estão apresentados valores experimentais que serviram de apoio aos resultados e discussão dos ensaios realizados durante a dissertação. Nas tabelas B.1 e B.2 registam-se os valores para a elaboração da curva de calibração (Figuras B.1 até à B.19) e quantificação dos óleos (Tabela B.3).

Tabela B.1 – Níveis de concentração (ppb) dos padrões mistos preparados a partir da solução padrão HAP2 para a elaboração da curva de calibração, usada para ensaios de quantificação dos óleos

HAP*	Concentração (ppb)									
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7	Nível 8	Nível 9	Nível 10
Naf	3,79	7,29	14,58	36,75	72,92	145,84	218,76	291,69	437,53	583,37
Acen	33,51	64,44	128,87	324,76	644,37	1288,75	1933,12	2577,49	3866,24	5154,99
1-Metil	1,30	2,50	5,00	12,60	25,00	50,00	75,00	100,00	150,00	200,00
2-Metil	1,30	2,50	5,00	12,60	25,00	50,00	75,00	100,00	150,00	200,00
Ace	1,05	2,02	4,03	10,16	20,16	40,32	60,48	80,64	120,96	161,28
Flu	0,22	0,43	0,86	2,17	4,30	8,60	12,90	17,21	25,81	34,41
Fen	1,15	2,21	4,42	11,14	22,11	44,23	66,34	88,45	132,68	176,90
Ant	1,00	1,93	3,85	9,71	19,27	38,55	57,82	77,10	115,65	154,20
Flt	3,63	6,98	13,96	35,19	69,82	139,63	209,45	279,26	418,89	558,52
Pir	5,25	10,10	20,20	50,91	101,00	202,01	303,01	404,02	606,02	808,03
B(a)ant	0,10	0,20	0,40	1,01	2,01	4,02	6,02	8,03	12,05	16,06
Cri	0,12	0,23	0,46	1,17	2,32	4,64	6,96	9,28	13,92	18,55
B(b)flt	0,11	0,21	0,42	1,07	2,12	4,24	6,36	8,47	12,71	16,95
B(k)flt	0,07	0,13	0,27	0,67	1,34	2,67	4,01	5,35	8,02	10,70
B(a)pir	7,43	14,28	28,56	71,97	142,80	285,61	428,41	571,22	856,82	1142,43
Db(a,l)pir	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	6,00	8,00
Db(a,h)ant	0,53	1,03	2,06	5,18	10,28	20,57	30,85	41,13	61,70	82,26
B(g,h,i)per	0,26	0,49	0,99	2,48	4,93	9,85	14,78	19,70	29,55	39,40
Ind	0,53	1,03	2,06	5,18	10,28	20,57	30,85	41,13	61,70	82,26

*Descrição das siglas apresentadas na tabela 1.2

Tabela B.2 – Áreas médias obtidas dos 10 níveis de concentração do padrão misto HAP2, de acordo com a tabela anterior

HAP*	Áreas									
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7	Nível 8	Nível 9	Nível 10
Naf	29534	54428	118247	277206	505420	988062	1341819	1982405	2885597	3879354
Acen	0	0	3789	9854	20895	38943	61906	78103	128975	170463
1-Metil	0	0	19099	48079	88997	163782	254506	340392	543701	722174
2-Metil	0	0	26846	59501	118298	215215	334316	472521	697283	966546
Ace	0	0	6488	11895	29041	52232	83960	109783	165735	220258
Flu	55750	104652	243669	567459	1016988	1970451	2921274	4030302	5918250	8129030
Fen	176303	265545	547521	1410191	2521273	4993755	7561138	10372725	15455716	19895020
Ant	0	0	217076	998986	1943996	2430748	3410286	3946251	5315205	6479354
Flt	79816	134843	246594	700662	1248749	2397800	3643657	4973477	7517366	9829893
Pir	163977	237669	471067	1295570	2131582	4410738	6581300	9241064	13581532	18304334
B(a)ant	0	0	9325	48226	93132	174190	321477	443060	665539	813659
Cri	10363	13177	15324	16189	30694	58046	121352	167381	257986	339026
B(b)flt+B(j)flt	111748	199190	328379	787558	1385422	2748271	4166238	5645396	8657539	11156002
B(k)flt	59726	96508	192806	488907	796133	1680083	2537437	3403613	5260553	6850113
B(a)pir	49729	67831	130335	300006	519054	1058231	1613870	2203968	3279748	4373032
Db(a,l)pir	0	0	14535	19198	38616	81369	123387	161293	240482	326078
Db(a,h)ant	134824	180806	393431	1013785	1825234	3612560	5438164	7333528	11361976	14875631
B(g,h,i)per	56531	70393	76509	153455	254370	436951	656778	893336	1309788	1719318
Ind	52121	84442	159107	422419	753754	1145412	1405214	1871003	2257574	5734660

*Descrição das siglas apresentada na tabela 1.2

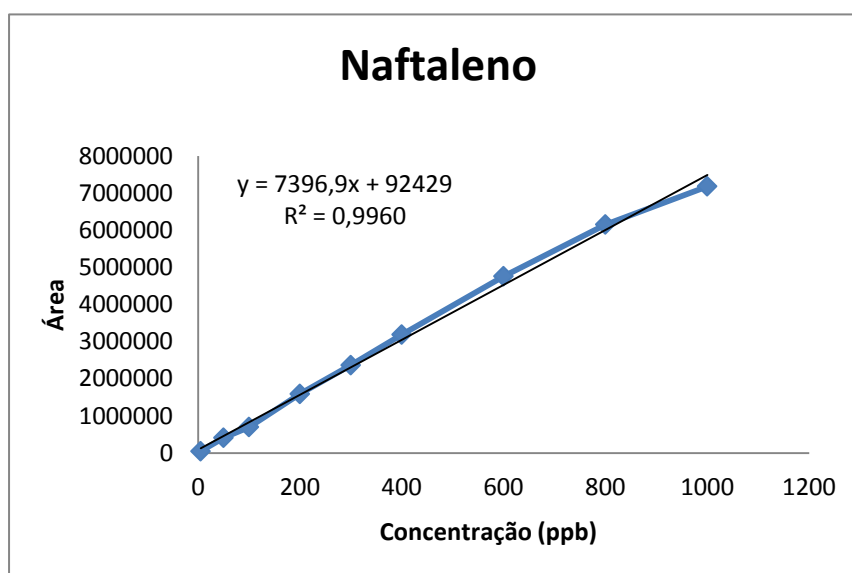


Figura B.1 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Naftaleno

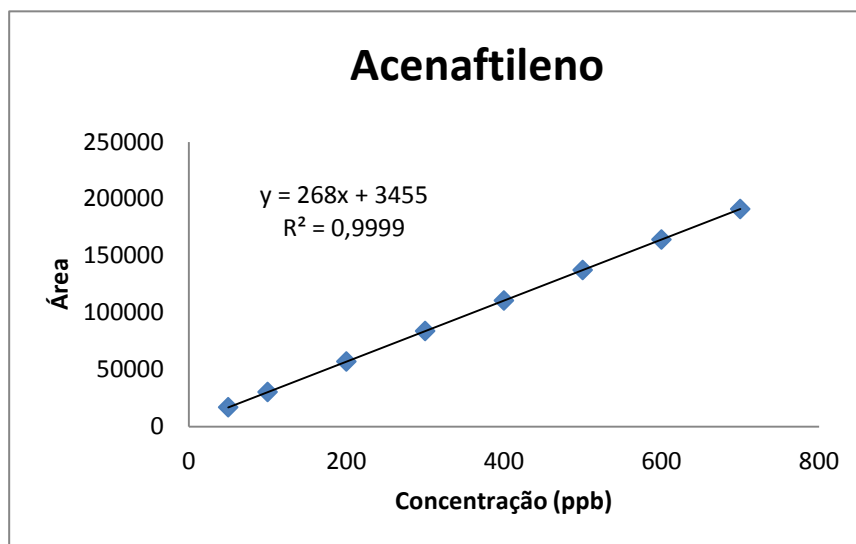


Figura B.2 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Acenaftileno

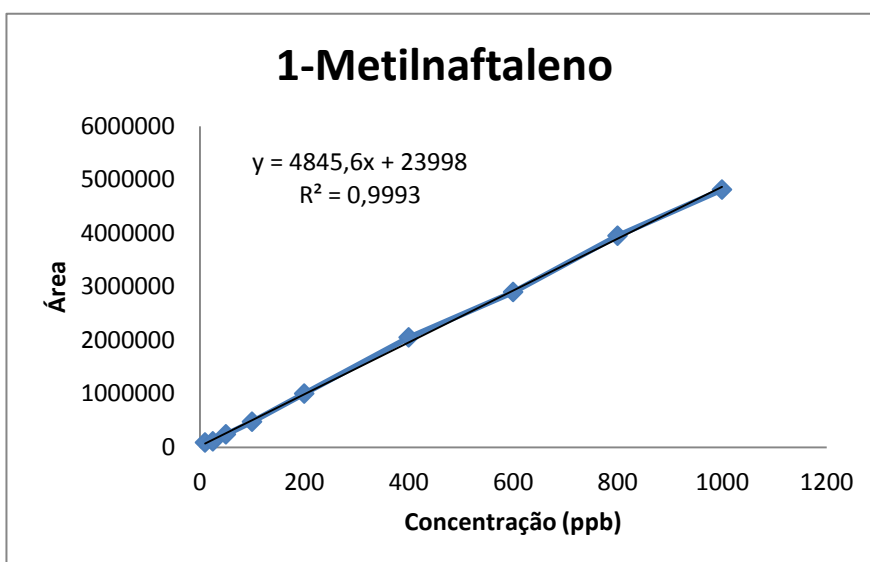


Figura B.3 – Representação gráfica da curva de calibração do composto 1-Metilnaftaleno

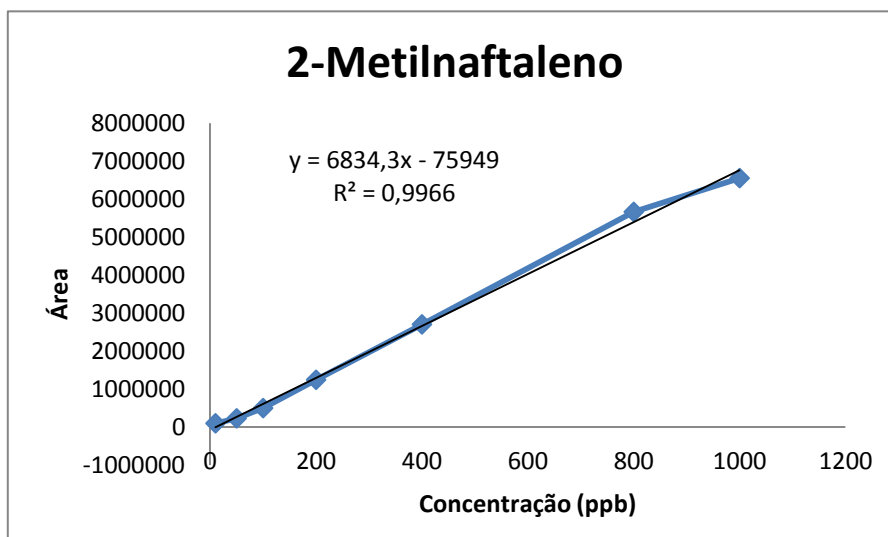


Figura B.4 – Representação gráfica da curva de calibração do composto 2-Metilnaftaleno

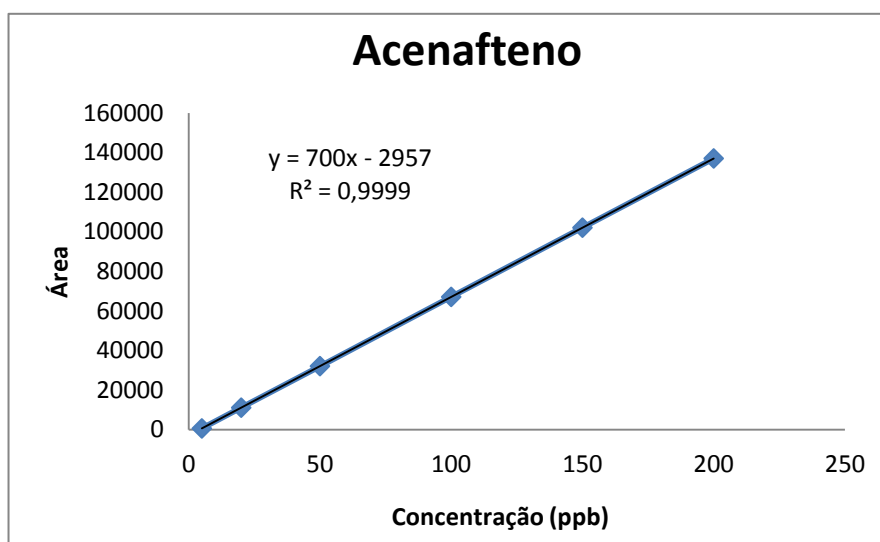


Figura B.5 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Acenafteno

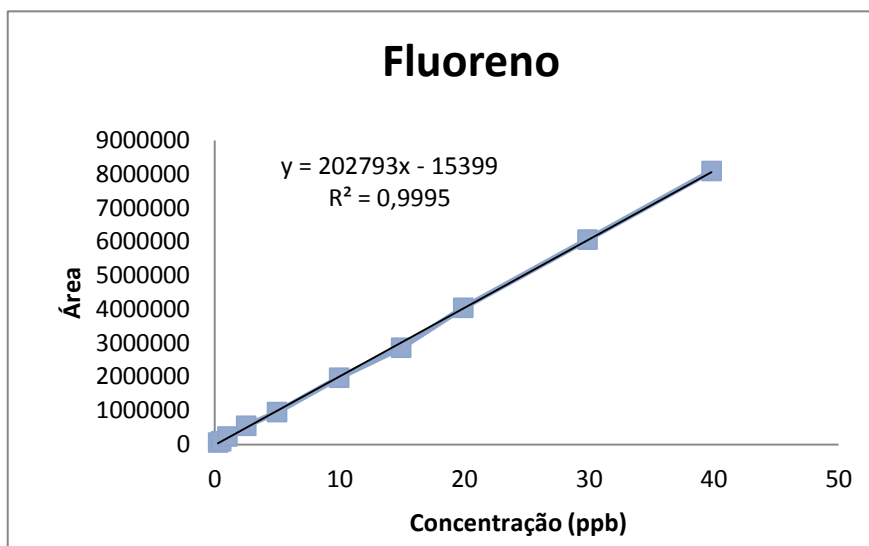


Figura B.6 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Fluoreno

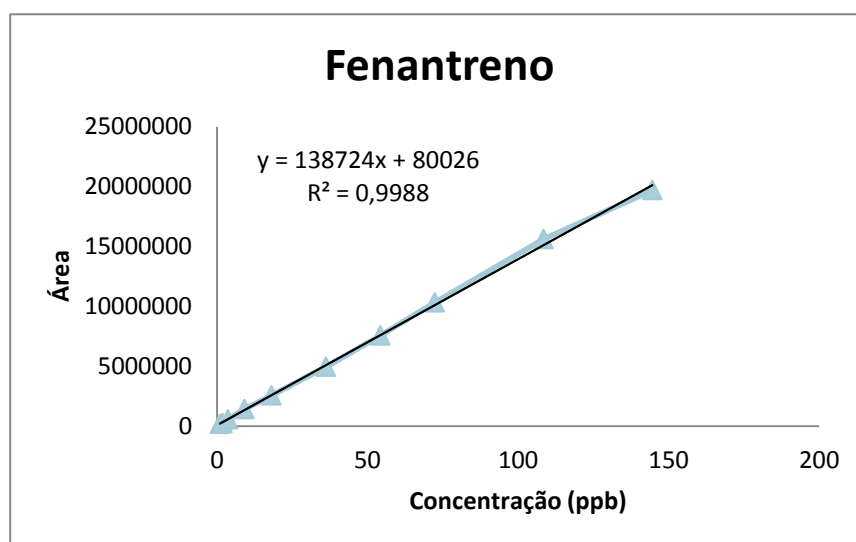


Figura B.7 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Fenantreno

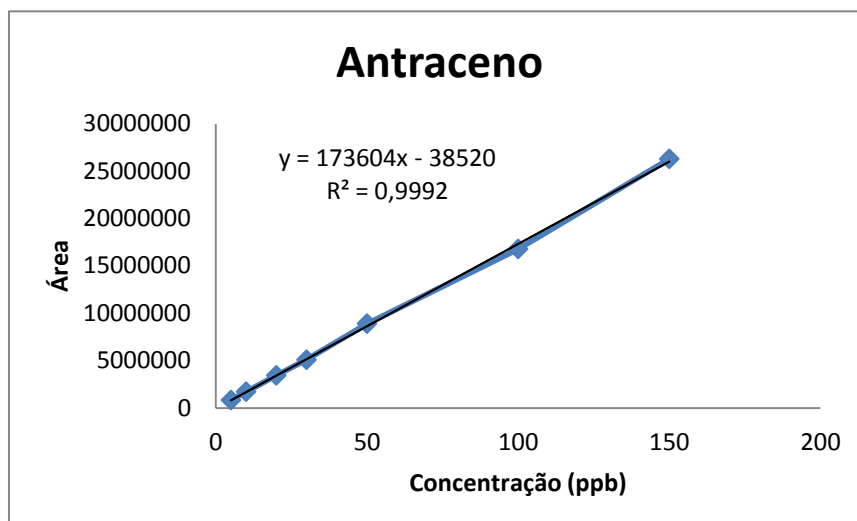


Figura B.8 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Antraceno

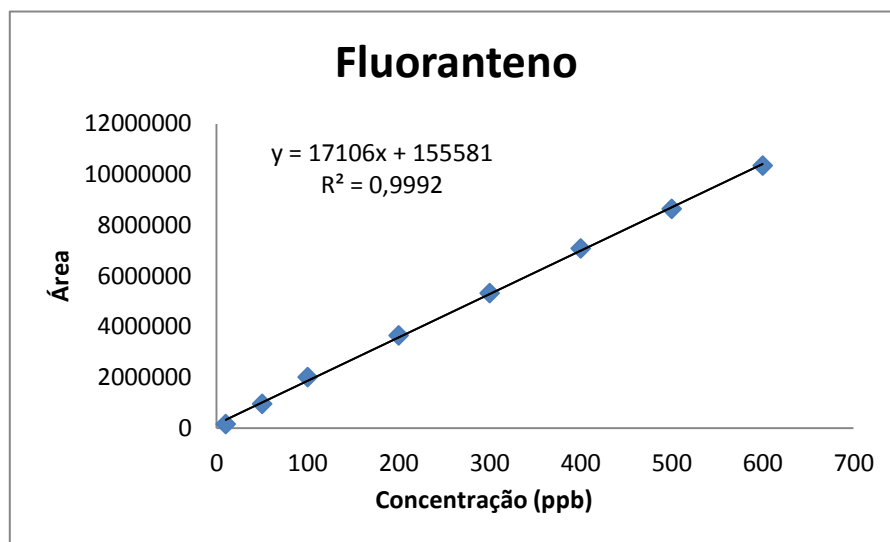


Figura B.9 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Fluoranteno

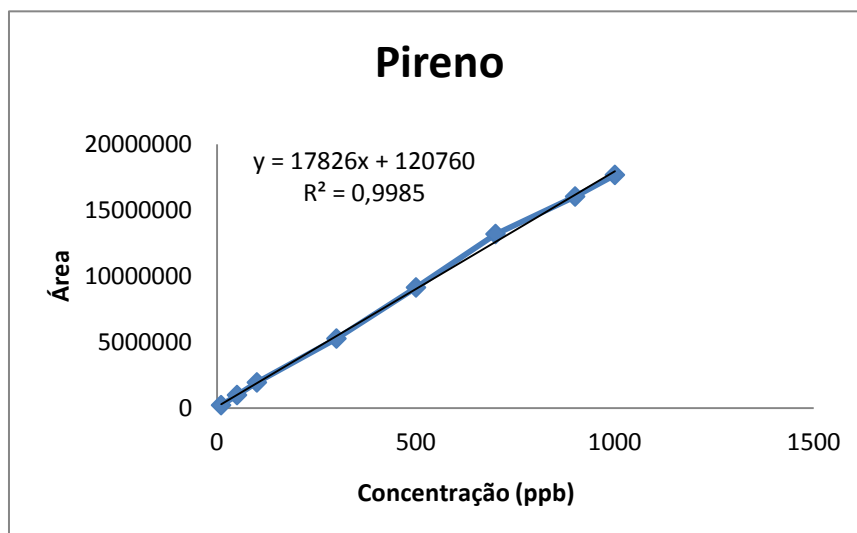


Figura B.10 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Pireno

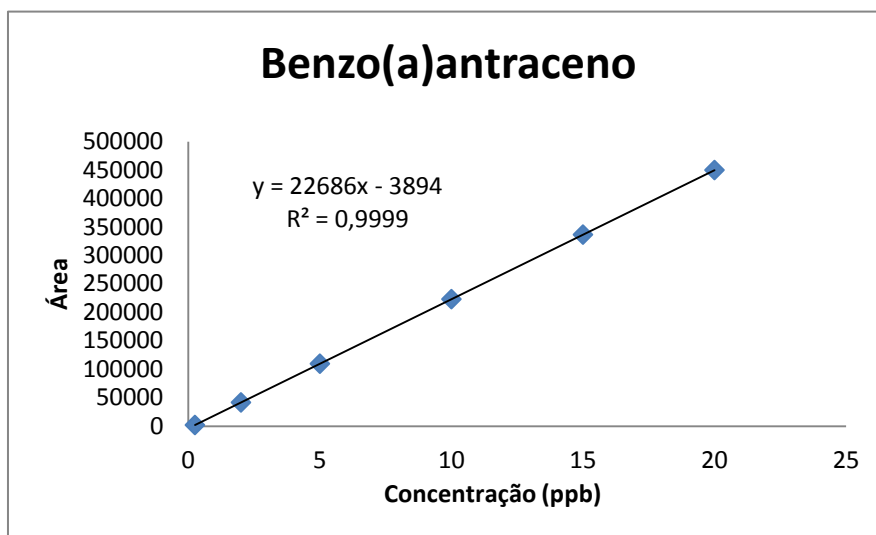


Figura B.11 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(a)antraceno

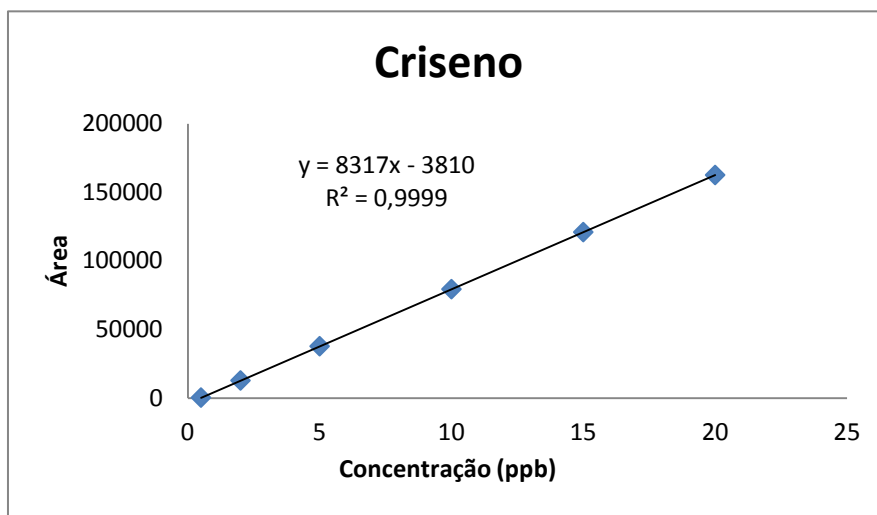


Figura B.12 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Criseno

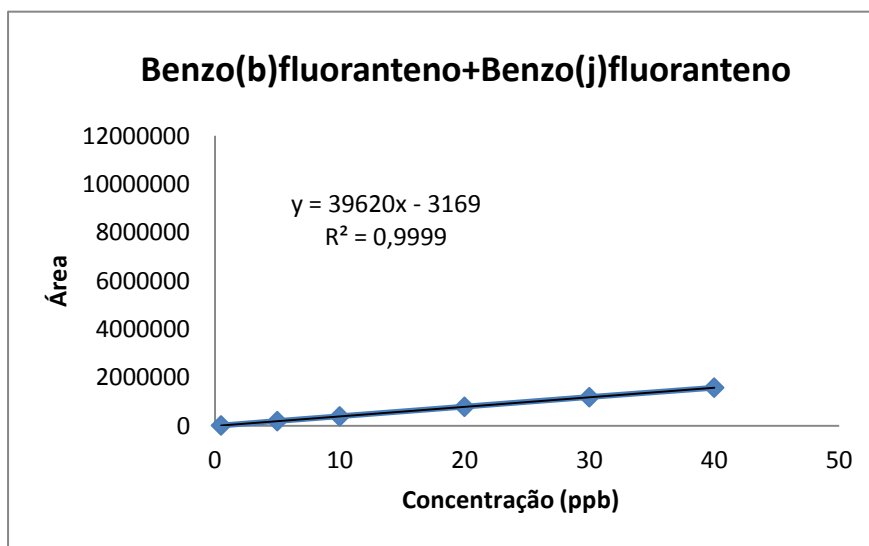


Figura B.13 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(b)fluoranteno e do composto Benzo(j)fluoranteno

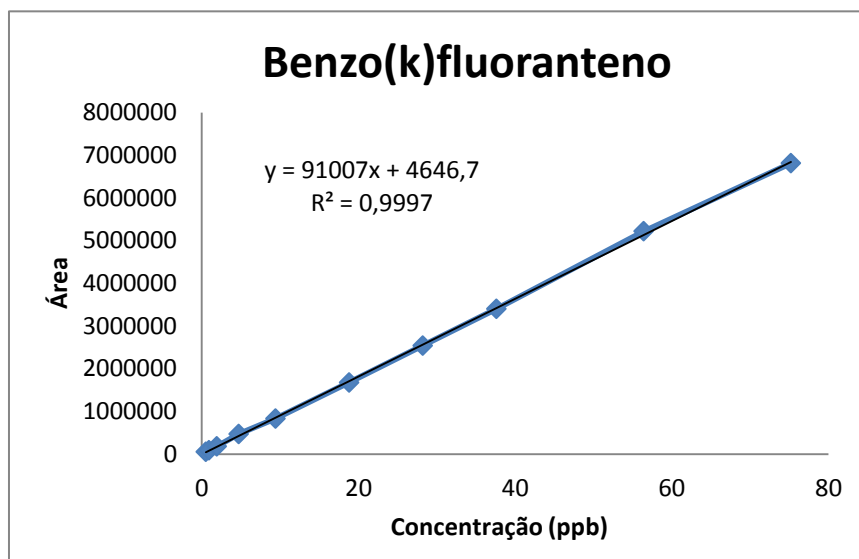


Figura B.14 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(k)fluoranteno

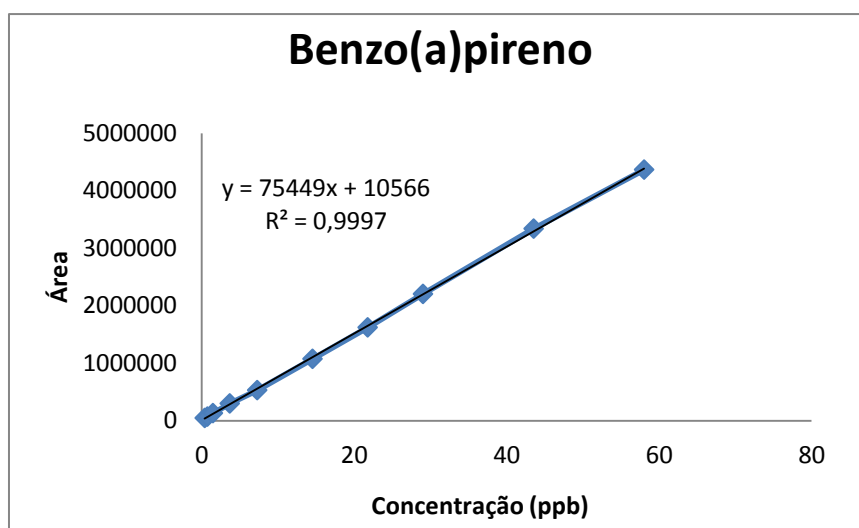


Figura B.15 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(a)pireno

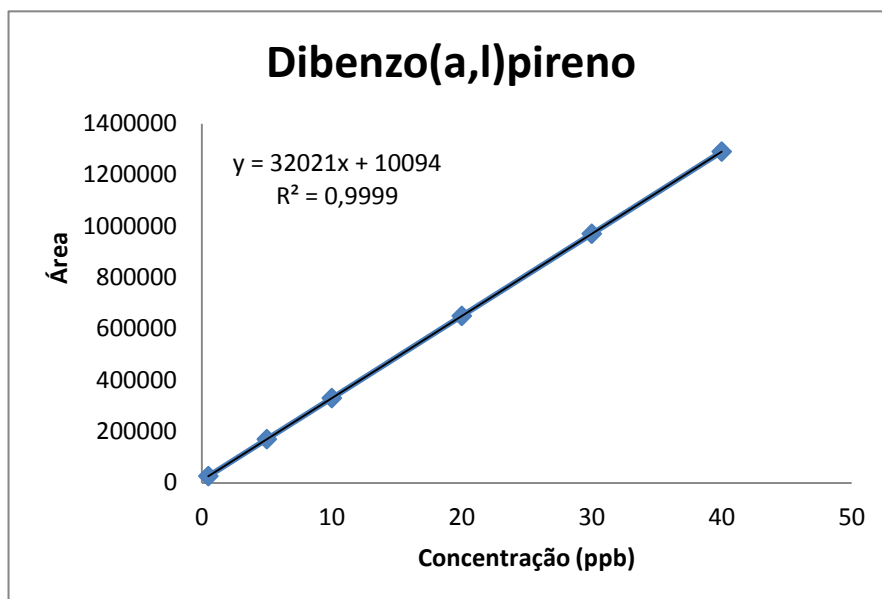


Figura B.16 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Dibenzo(a,l)pireno

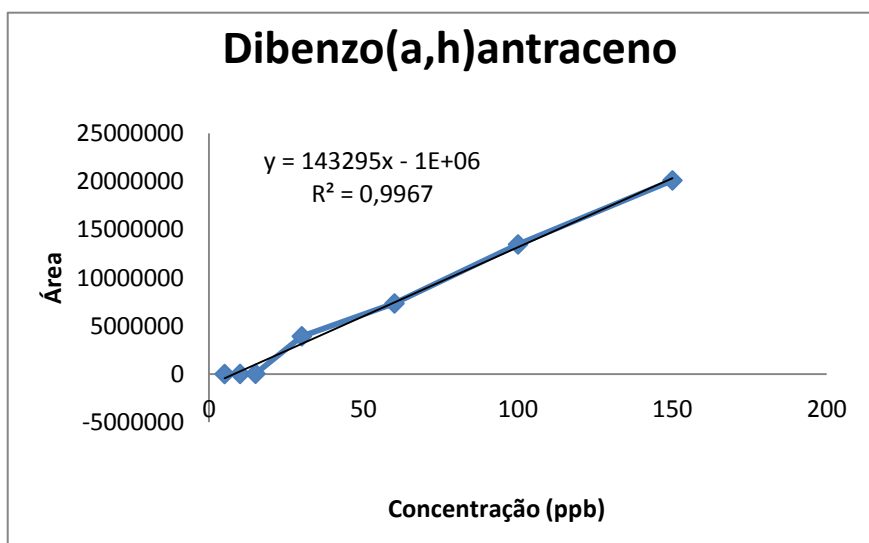


Figura B.17 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Dibenzo(a,h)antraceno

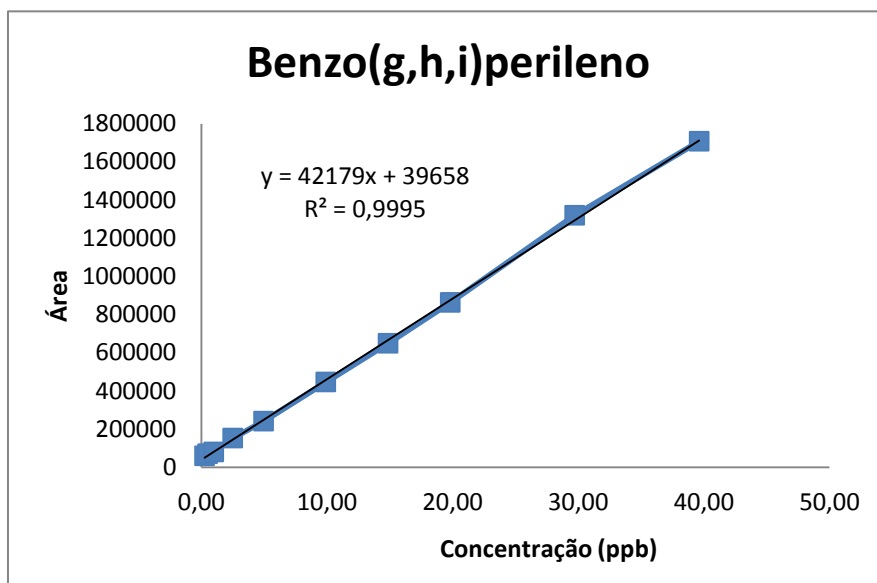


Figura B.18 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Benzo(g,h,i)perileno

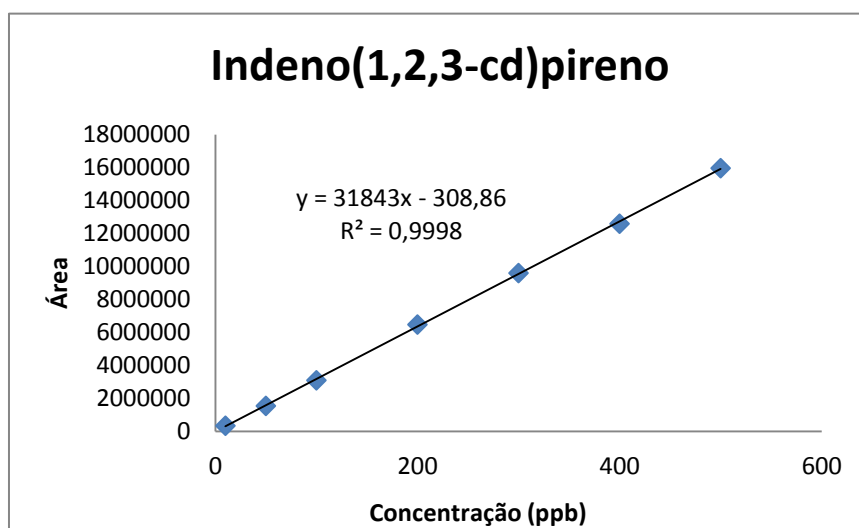


Figura B.19 – Representação gráfica da curva de calibração do composto Indeno(1,2,3-cd)pireno

Tabela B.3 – Concentração (ppb) de HAP presente nas soluções de extração por QuEChERS de 0,6 g de óleos minerais isolantes

HAP*	Concentração (ppb)				
	Óleo X1	Óleo X2	Óleo X3	Óleo X4	Óleo X5
Naf	0,00	0,00	98,29	36,38	0,00
Acen	0,00	0,00	140,12	213,10	0,00
1-Metil	3947,49	2448,92	939,41	5280,80	2419,22
2-Metil	638,90	572,27	407,18	1071,96	541,56
Ace	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Flu	590,80	802,80	551,40	1130,60	299,76
Fen	280,00	248,00	174,00	556,80	178,67
Ant	655,60	491,00	214,20	1266,20	500,43
Flt	168,90	216,33	16,26	241,31	100,56
Pir	84,50	207,98	7,54	59,04	43,95
B(a)ant	234,80	406,20	84,33	74,83	154,98
Cri	1570,50	423,80	6,67	370,46	894,89
B(b)flt+B(j)flt	0,33	9,28	0,00	0,00	0,08
B(k)flt	4,23	2,71	0,00	0,00	3,15
B(a)pir	103,20	3,10	0,00	0,00	79,50
Db(a,l)pir	19,73	0,00	0,00	0,00	18,10
Db(a,h)ant	0,31	0,00	0,20	0,00	0,12
B(g,h,i)per	0,00	10,01	1,25	0,00	0,00
Ind	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

*Descrição das siglas apresentada na tabela 1.2

Anexo C – Fichas de segurança

C.1. Acetonitrilo

Fórmula molecular: C₂H₃N

Massa molar: 41,05 g/mol

Número CAS: 75-05-8

Identificação dos perigos:

Facilmente inflamável. Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por inalação.

Primeiros socorros:

Após a inspiração: Exposição ao ar fresco. Eventualmente, respiração artificial ou ventilação com aparelhagem apropriada. Chamar eventualmente alimentação de oxigénio. Após contacto com a pele: Lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada. Após contacto com os olhos: Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta. Consultar um oftalmologista. Depois de engolir: Fazer beber muita água, ou melhor, solução fisiológica de cloreto de sódio. Provocar o vómito. Chamar um médico. Em caso de paragem respiratória: Respiração artificial ou ventilação com aparelhagem cardiopulmonar. Chamar imediatamente um médico. Recorrer eventualmente a alimentação de oxigénio. ^[44]

Frases R: 11-23/24/25

Frases S: 16-27-45

Símbolos de risco:



Tóxico



Inflamável

Principais propriedades físicas:

- Líquido volátil incolor, com odor a éter;

- Ponto de ebulição: 81,6°C;
- Ponto de fusão: -45,7°C;
- Ponto de inflamação: 2°C;
- Temperatura de auto-ignição: 524°C;
- Densidade relativa: 0,786, 20°C;
- Pressão de vapor: 97 hPa, 20°C.

C.2. Álcool isopropílico

Fórmula molecular: C₃H₈O

Massa molar: 60,10 g/mol

Número CAS: 8013-70-5

Identificação dos perigos:

Inflamável. Irritante para a conjuntiva. A inalação dos vapores pode provocar sonolência.

Primeiros socorros:

Inalação: remover para um local ventilado. Procurar um médico se necessário. Contacto com a pele: lavar abundantemente com água. Contacto com os olhos: lavar com água corrente. Consultar um oftalmologista. Ingestão: beber muita água, evitar o vômito (perigo de aspiração). Procurar auxílio médico imediato. ^[45]

Frases R: 11-36-67

Frases S: 2-7-16-26, 24/25

Símbolos de risco:

Irritante



Inflamável

Principais propriedades físicas:

- Líquido volátil incolor, com odor alcoólico;
- Ponto de ebulição: 82,4°C;
- Ponto de inflamação: 12°C;
- Densidade relativa: 0,786 a 20°C.

C.3. DiclorometanoFórmula molecular: CH₂Cl₂Massa molar: 84,93 g/molNúmero CAS: 75-09-2Identificação dos perigos:

Possibilidade de efeitos cancerígenos em animais. Estes efeitos são específicos de espécie e não são relevantes na saúde humana.

Primeiros socorros:

Após a inalação: Exposição ao ar fresco. Eventualmente, respiração artificial ou ventilação com aparelhagem apropriada. Manter livres as vias respiratórias. Chamar um médico caso o sinistrado se queixar de dores ou de mal-estar geral. Após o contato com a pele: Lavar abundantemente com água e tirar a roupa contaminada. Após o contato com os olhos: Enxaguar abundantemente com água, mantendo as pálpebras abertas. Consultar imediatamente um oftalmologista. Após a ingestão: Atenção em caso de vômitos. Perigo de aspiração! Manter livres as vias respiratórias. Beber muita água. Administração posterior de carvão ativado. Chamar um médico. ^[46]

Frases R: 40

Frases S: 23-24/25-36/37

Símbolos de risco:



Nocivo

Principais propriedades físicas:

- Líquido orgânico incolor, com odor adocicado;
- Ponto de ebulição: 40°C;
- Ponto de fusão: -95°C;
- Ponto de inflamação: não inflamável;
- Densidade relativa: 2,93, 20°C.

C.4. Metanol

Fórmula molecular: CH₃OH

Massa molar: 32,04 g/mol

Número CAS: 56-67-1

Identificação dos perigos:

Facilmente inflamável. Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.

Primeiros socorros:

Após a inspiração: Exposição ao ar fresco. Eventualmente, respiração artificial ou ventilação com aparelhagem apropriada. Após contacto com a pele: Lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada. Após contacto com os olhos:

Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta. Consultar um oftalmologista. Depois de engolir: Ar fresco. Provocar o vômito. Beber etanol. Consultar um médico. Em caso de paragem respiratória: Respiração artificial ou ventilação com aparelhagem cardiopulmonar. ^[47]

Frases R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25

Frases S: 7-16-45, 36/37

Símbolos de risco:



Inflamável



Tóxico

Principais propriedades físicas:

- Líquido incolor com odor característico;
- Ponto de ebulição: 64,5°C;
- Ponto de fusão: -98°C;
- Ponto de inflamação: 11°C;
- Ponto de auto-ignição: 455°C;
- Densidade relativa: 1,11, 20°C;
- Pressão de vapor: 128 hPa, 20°C.

C.5. Tolueno

Fórmula molecular: (C₆H₅)CH₃

Massa molar: 92,1 g/mol

Número CAS: 108-88-3

Identificação dos perigos:

Extremamente inflamável. Nocivo pela inalação. Pode causar danos nos pulmões se ingerido.

Primeiros socorros:

Após inalação: Remover para o ar livre. Em caso de desmaio aplicar ventilação artificial. Se necessário, procurar um médico. Após contacto com a pele: lavar abundantemente com água. Após contacto com os olhos: Enxaguar abundantemente com água mantendo as pálpebras abertas. Chamar um oftalmologista se necessário. Após ingestão: Não provocar o vômito. Procurar um médico. ^[48]

Frases R: 11-20-65

Frases S: 16-25-29-33

Símbolos de risco:



Nocivo



Inflamável

Principais propriedades físicas:

- Líquido volátil incolor, com odor característico;
- Ponto de ebulição: 110,6°C;
- Ponto de fusão: -95°C;
- Temperatura de auto-ignição: 480°C;
- Densidade relativa: 0,867, 20°C;
- Pressão de vapor: 36,7 mmHg, 30°C;
- Coeficiente de partição octanol-água: 2,69.

