UNIVERSIDADE DO PORTO

Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL ASSOCIADA ÀS AREIAS RESIDUAIS DE FUNDIÇÃO

Maria Teresa Pereira de Oliva Teles Moreira

Dissertação de candidatura ao grau de Doutor em Engenharia Química apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientadora: Professora Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz (FEUP)

Co-orientadora: Professora Doutora Cristina Maria F. Delerue Alvim de Matos (ISEP)

Porto

2004

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto por me aceitar como aluna de doutoramento. Ao Instituto Superior de Engenharia, do Instituto Politécnico do Porto pela disponibilização de instalações e apoios concedidos para a realização deste trabalho.

Ao Programa Prodep por me ter concedido uma bolsa de doutoramento.

Ao Grupo de Reacção e Análises Químicas (GRAQ/Requimte) e ao Laboratório de Engenharia, Processos, Ambiente e Energia (LEPAE) por me terem aceite nos seus grupos de investigação.

Às Professoras Doutoras Conceição Alvim Ferraz e Cristina Maria Delerue Alvim de Matos, respectivamente, orientadora e co-orientadora desta tese, agradeço todos os ensinamentos e rigor científico, que muito contribuíram para a realização desta tese, assim como pela amizade, dedicação e disponibilidade demonstrada.

Aos Professores Doutores Luís Filipe Malheiros e Carlos Alberto Silva Ribeiro pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e apoio nos contactos estabelecidos.

À Ashland Química Portuguesa, à Fundipor, à Sopefe, à Urpol e às duas empresas de fundição, pelo fornecimento de valiosas informações e das amostras utilizadas neste trabalho, sem as quais este projecto dificilmente poderia ser realizado.

À Paula Paíga por todo o empenho nas análises efectuadas, pronta disponibilidade, apoio, e sobretudo, o carinho e a amizade. Assim como, a todos os meus colegas do GRAQ e às técnicas do departamento de Engenharia Química, do Instituto Superior de Engenharia do Porto pela amizade, compreensão, apoio e disponibilidade demonstrados ao longo destes anos.

Aos meus pais, família e amigos pelo amor, apoio e paciência incondicionais.

Ao Rui e ao Henrique agradeço por TUDO.

ÍNDICE

RESUMO V

ABSTRACT VI

RESUMÉ VII

ÍNDICE DE TABELAS VIII

ÍNDICE DE FIGURAS XI

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS XV

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Introdução geral 1

1.2 A indústria da Fundição 5

1.3 A moldação em areia 9

1.3.1 Tipos de areias 11

1.3.2 A aglomeração da areia 14

1.3.3 Os ligantes inorgânicos da sílica 15

1.3.3.1 Areias ligadas com argila 17

1.3.3.2 Areias ligadas com silicato de sódio 18

1.3.3.3 Areias ligadas por silicatos de etilo 20

1.3.3.4 Areias alumino-fosfatadas 20

1.3.4 Os ligantes orgânicos 21

1.3.4.1 Resina ureia-formaldeído 22

1.3.4.2 Resina furânica 23

1.3.4.3 Resinas fenólicas 24

1.3.4.4 Resinas de alcido ou poliésteres 27

1.3.4.5 Ligantes à base de isocianato 28
1.3.4.6 Resinas acrílicas 28
1.3.5 Processos de polimerização a frio ou autossecativos 29
1.3.6 Processos de polimerização com gás ou de caixa fria 35
1.3.7 Processos de polimerização com ligantes orgânicos a quente 39
1.3.8 Diferenças entre as moldações em areias para ligas ferrosas e não ferrosas 43
1.3.9 Consumo das areias de moldação 44

1.4 Aspectos ambientais do processo de fundição 46
1.4.1 Efluentes líquidos 48
1.4.2 Emissões atmosféricas 49
1.4.3 Resíduos sólidos 50

1.5 Poluentes Orgânicos 58
1.5.1 O formaldeído 59
1.5.1.1 A análise de formaldeído 60
1.5.2 Álcool furfurílico 65
1.5.2.1 A análise de FA 66
1.5.3 Fenol 68
1.5.3.1 A análise de fenol 70

1.6 Objectivo do estudo 76

2 PARTE EXPERIMENTAL 80

2.1 Material e Equipamento 80

2.2 Reagentes 82

2.3 Amostras analisadas 82

2.4 Procedimentos para desenvolvimento das metodologias Analíticas 84
2.4.1 Formaldeído 84
2.4.1.1 Preparação de soluções padrão 84
2.4.1.2 Preparação de soluções para derivatização com 2,4-dinitrofenil-hidrazina 85
2.4.1.3 Derivatização com 2,4-dinitrofenil-hidrazina 85
2.4.1.4 Parâmetros experimentais para análise da 2,4-dinitrofenil-hidrazona por cromatografia líquida 86
2.4.1.5 Parâmetros experimentais para análise de formaldeído por cromatografia gasosa 87

2.4.2 Álcool furfurílico e fenol 88
2.4.2.1 Soluções padrão 88
2.4.2.2 Parâmetros experimentais para análise por cromatografia líquida 88
2.4.2.3 Parâmetros experimentais para análise por cromatografia gasosa 89

2.5 Procedimentos para caracterização das Resinas 89
2.5.1 Formaldeído livre nas resinas 90
2.5.1.1 Método por cromatografia líquida – método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina 90
2.5.1.2 Método por cromatografia gasosa 90
2.5.1.3 Método de referência – método da hidroxilamina 91
2.5.2 Álcool furfurílico livre nas resinas 91
2.5.3 Fenol livre nas resinas 92
2.5.3.1 Método de referência para análise de fenol nas resinas 93

2.6 Procedimentos para caracterização de Areias de Fundição 93
2.6.1 Formaldeído livre nas areias de fundição 94
2.6.2 Álcool furfurílico e fenol livres nas areias de fundição 94
2.6.2.1 Preparação das amostras de areia 95
2.6.2.2 Parâmetros experimentais para análise por cromatografia líquida 96

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 97

3.1 Métodos Analíticos 97
3.1.1 Formaldeído 97
3.1.1.1 Análise pelo método da cromatografia líquida – método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina 97
3.1.1.2 Análise pelo método da cromatografia gasosa 105
3.1.2 Álcool furfurílico e fenol 106
3.1.2.1 Análise pelo método da cromatografia líquida 106
3.1.2.2 Análise pelo método da cromatografia gasosa 109

3.2 Caracterização das resinas de fundição 110
3.2.1 Formaldeído livre nas resinas de fundição 112
3.2.1.1 Método da cromatografia líquida – método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina 112
3.2.1.2 Método da cromatografia gasosa 116
3.2.1.3 Método de referência - método do cloridrato de hidroxilamina 117
3.2.1.4 Comparação entre o método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina e o método de referência 119
3.2.2 Álcool furfurílico e fenol livres nas resinas de fundição 121
3.2.2.1 Análises de álcool furfurílico livre 128

3.2.2.2 Análises de fenol livre 130

3.3 Caracterização das areias 133

3.3.1 Formaldeído livre em areias de fundição 136

3.3.2 Álcool furfurílico e fenol em areias de fundição 151

3.3.2.1 Análises de álcool furfurílico livre 155

3.3.2.2 Análises de Fenol livre 162

3.4 Análise global 168

4 CONCLUSÕES 171

BIBLIOGRAFIA 175

ANEXOS ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

RESUMO

As fundições geram diariamente quantidades muito elevadas de areias residuais de moldação e de machos, resultantes da aglomeração de areias com resinas orgânicas. Tendo-se identificado o formaldeído, o álcool furfurílico e o fenol como constituintes da maior parte das resinas utilizadas em fundições e atendendo às características tóxicas destes compostos, pretendeu-se quantificar os três poluentes na forma livre, a fim de poder avaliar este tipo de contaminação orgânica induzida nas matrizes ambientais. Para dosear os compostos referidos, foi necessário desenvolver metodologias analíticas sensíveis e selectivas, capazes de identificar níveis vestigiais desses poluentes em matrizes complexas. Começou-se por aplicar os métodos desenvolvidos às resinas usadas nas fundições e, posteriormente, adaptaram-se às areias residuais.

Para o estudo da contaminação ambiental associada a estes poluentes, foram analisadas amostras provenientes de diferentes etapas do processo de fundição, com o objectivo de identificar quais dessas etapas são mais responsáveis pela contaminação. Foram cinco os pontos de amostragem seleccionados: provetes (areias misturadas com resina e catalisador, mas sem vazamento do metal fundido); areias residuais submetidas a vazamento e desmoldação; areias recuperadas por tratamento térmico; areias de baixa granulometria (finos) resultantes quer do tratamento mecânico dos torrões das areias residuais vazadas, quer do tratamento térmico das areias. Neste trabalho foram estudados as areias provenientes de duas fábricas, uma que produzia moldações, e de machos, em areias furânicas e outra em areias fenólicas alcalinas, os processos autossecativos de fundição mais representativos das fundições portuguesas actuais.

Este estudo reveste-se de inegável interesse a nível ambiental, o que está intrinsecamente relacionado com aspectos produtivos e económicos. A caracterização e controlo de poluentes nos resíduos industriais torna-se imprescindível para o planeamento da gestão desses resíduos, em relação aos quais as legislações europeia e nacional têm vindo a estabelecer aos produtores graus de exigência cada vez mais elevados, nomeadamente no que diz respeito à sua deposição final.

ABSTRACT

Foundries generate each day very high amounts of waste sands of moulds and cores, which result from the agglomeration of sands with organic resins.Formaldehyds, furfuryl alcohol and phenol, are highly toxic and have been identified as components of most foundry resins. Therefore, the aim of this work was to quantify these three pollutants in its free state, in order to evaluate the induced organic contamination due to these compounds in environmental matrices. To quantify the above mentioned compounds, it was necessary to develop analytical methodologies that are selective and accurate enough to identify vestigial levels of these compounds in complex matrices. At first we applied the analytical methodologies developed in this work to foundry wastes, and then the same methodologies were applied to foundry waste sands.

To study environmental contamination due to these compounds, samples obtained in different stages of mould process were analysed, aiming to identify which stages are the main cause of contamination. Five different samples were collected: sands mixed with resins and catalyst but without casting; waste sands submitted to casting and demoulding; thermal reclaimed sands; fines obtained either in mechanical or in thermal reclamations. These samples were collected in two foundries, one that produces moulds and cores with furanic sands and another that produces alkaline phenolic sands.

This is a very important study with implication at the environmental, productive and economic levels. Characterization and control of pollutants in industrial wastes is necessary for a good management of wastes, to which European and national legislation are imposing very strict regulations regarding their final deposition.

RESUMÉ

Les fonderies produisent tous les jours des quantités très élèves de sables résiduelles de moulage, qui résultent de l'agglomération de sables avec des résines organiques. Après avoir identifiée le formaldheyde, l'alcool furfurilique et le phénol comme des constituants de la majorité des résines utilisées dans les fonderies, et étant donné les caractéristiques toxiques de ces composées, on a prétendu dans ce travail quantifier ces trois polluants dans ça forme libre, à fin d'évaluer ce type de contamination organique induite dans les matrices environnementaux. Pour doser ces composées il a été nécessaire développer des méthodes analytiques assez sensibles et sélectives, capables d'identifier des vestiges de ces polluants en matrices complexes. On a commencé à appliquer les méthodes analytiques développes dans ce travail à des résines utilisés dans les fonderies et, après, on les a adapté aux sables résiduelles.

Pour l'étude de la contamination environnemental on a analysé des échantillons provenant de différents étapes de la fabrication des moules, à fin d'identifier les étapes plus responsables pour la contamination. On a sélectionné cinq points d'échantillonnage: des sables mélangés avec résine et catalyseur mais sans verser du métal fondue; des sables résiduelles après versée du métal fondue; des sables récupérés par traitement thermique; des fines provenant soit du traitement mécanique soit du traitement thermique. Dans ce travail on a analysée les sables provenant de deux usines, une qui fabrique des moules furaniques et l'autre qui fabrique des moules phénoliques alcalines, qui sont les procédés de fabrication les plus représentatifs des fonderies portugaises dans l'actualité.

Cette étude est très importante du point de vue environnemental, productif et économique. La caractérisation et contrôle de polluants dans les résidus industriels deviennent absolument nécessaire pour une bonne gestion des résidus, auquel la législation Européenne et national établisse des restrictions très sévères en ce qui concerne sa déposition final.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Processos mais comuns de produção de moldações e machos em areia..... 16
Tabela 1.2 Propriedades características das moldações e dos machos fabricados por polimerização a frio ou autossecativos 31
Tabela 1.3 Processos de aglomeração para formação de areia poliuretano..... 33
Tabela 1.4 Propriedades características das moldações e dos machos fabricados por polimerização com gás 36
Tabela 1.5 Propriedades características das moldações e dos machos fabricados por polimerização a quente 40
Tabela 1.6 Influência da composição do aglomerante nas características do macho fabricado num sistema de caixa morna 42
Tabela 1.7. Evolução dos processos de fabricação de moldações e de machos 44
Tabela 1.8 Estimativa do consumo de resinas orgânicas para produção de areias de fundição na indústria portuguesa. 45
Tabela 1.9 Produção no sector da fundição 47
Tabela 1.10 Principais aspectos ambientais resultantes do processo de fundição 48
Tabela 1.11 Estimativa da quantidade anual de resíduos sólidos gerados na indústria de fundição nacional (t/ano e percentual) 51
Tabela 1.12 Caracterização de lixiviados de amostras de resíduos de fundições portuguesas. 53
Tabela 1.13 Resultados de análises químicas a compostos orgânicos de diferentes amostras de areias de fundição usadas..... 56
Tabela 1.14 Percentagem relativa dos PAH mais representativos em areias de fundição. 57
Tabela 1.15 Métodos de referência para a análise de formaldeído livre em resinas 64
Tabela 1.16 Lista de compostos fenólicos incluídos nas listas de poluentes prioritários da Comunidade Europeia e US EPA. 69
Tabela 2.1 Tipo e designação atribuída às resinas estudadas 83

Tabela 2.2 Gradiente da fase móvel para a análise por CL de formaldeído-DNPHo..... 87
Tabela 2.3 Gradiente da fase móvel para análise simultânea de FA e fenol por CL..... 96
Tabela 3.1 Áreas do pico de formaldeído-DNPHo nos cromatogramas obtidos por CL, quando se efectuou a derivatização a 40 ºC e à temperatura ambiente e respectivo desvio relativo 99
Tabela 3.2 Curvas de calibração de FA e fenol obtidas por CL e respectivos limites de detecção..... 108
Tabela 3.3 Curvas de calibração de FA e fenol obtidas por CG e respectivos limites de detecção..... 109
Tabela 3.4 Resultados obtidos nas análises físicas e químicas das resinas, e valores especificados pelos fabricantes 111
Tabela 3.5 Teores médios de formaldeído livre e razões de recuperação obtidos pelo método da DNPH, usando a CL, para as resinas de fundição, e respectivos coeficientes de variação. 115
Tabela 3.6 Teores médios de formaldeído livre e respectivos coeficientes de variação, obtidos pelo método referência da hidroxilamina, para as resinas de fundição..... 118
Tabela 3.7 Recuperações de formaldeído e coeficiente de variação obtidos pelo método da hidroxilamina, para resinas de fundição..... 118
Tabela 3.8 Desvio relativo entre os resultados obtidos nas análises de formaldeído livre nas resinas de fundição, usando o método da DNPH por CL e o método de referência (da hidroxilamina)..... 120
Tabela 3.9 Teores de FA (expressos em percentagem mássica) obtidos por CL e por CG para as resinas de fundição e respectivos coeficientes de variação. 129
Tabela 3.10 Razões de recuperação (Rec; %) nas análises por CL e por CG das resinas de fundição e respectivos coeficientes de variação. Desvios relativos (DR) entre os dois métodos cromatográficos..... 130
Tabela 3.11 Percentagens mássicas de fenol nos diferentes tipos de resinas e respectivos coeficientes de variação, determinados por cromatografia líquida (CL), por cromatografia gasosa (CG) e pelo método de referência..... 131

Tabela 3.12 Razões de recuperação para as resinas furânicas obtidas por CL e CG e respectivos coeficientes de variação. Desvios relativos entre os resultados relativos ao teor de fenol, obtidos pelos dois métodos cromatogáficos e entre estes e o método de referência. 132
Tabela 3.13. Valores de pH médios e respectivos coeficientes de variação (CV) obtidos para as várias amostras de cada tipo de areias analisadas e ao longo dos 2 meses. 135
Tabela 3.14 Recuperações médias (%) de formaldeído obtidas para os diferentes tipos de areias recolhidas nas fundições FRF e FRPal e respectivos coeficientes de variação (CV; %), para n determinações. 140
Tabela 3.15 Percentagens de formaldeído obtidas ao longo do tempo para areias furânicas recolhidas na fundição FRF. 142
Tabela 3.16 Percentagens de formaldeído obtidas ao longo do tempo para as areias fenólicas alcalinas recolhidas na fundição FRPal. 143
Tabela 3.17 Recuperações (%) de FA e de fenol após eluição dos padrões em cartuchos de extracção em fase sólida. 152
Tabela 3.18 Percentagens de FA obtidas nas análises efectuadas ao longo do tempo de armazenamento nas areias recolhidas na fundição FRF. 158
Tabela 3.19 Percentagens de fenol livre obtidos ao longo do tempo para as areias furânicas. 162
Tabela 3.20 Percentagens de fenol livre obtidos ao longo do tempo para as areias fenólicas alcalinas. 163
Tabela 3.21 Percentagens médias de fenol livre e respectivos desvios padrão para as areias furânicas da Fundição FRF, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento. 166
Tabela 3.22 Percentagens médias de fenol livre e respectivos desvios padrão obtidas nas n análises das areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento. 167
Tabela 3.23 Teores de médios dos poluentes avaliados, formaldeído, álcool furfurílico e fenol, nas areias residuais das fundições FRF e FRPal para as três fases de análises. 170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Os diferentes sectores de um processo de fundição com moldação em areia. 6
Figura 1.2 Processo de moldação em modelo permanente (coquilha) (A) e não permanente (processo de carapaça, em areia) (B). 6
Figura 1.3 Compostos intermédios formados durante a polimerização ácida das resinas furânicas. 24
Figura 1.4 Compostos intermédios da polimerização de condensação entre o fenol e formaldeído. 25
Figura 1.5 Estrutura ramificada de um oligómero de resina fenólica novolac. 26
Figura 1.6 Estrutura do poliacrilato de sódio (A) e do ácido poliacrílico (B). 29
Figura 1.7 Sistematização do processo de polimerização nas areias óleo-uretano. 34
Figura 1.8 Reagentes mais utilizados para derivatização de compostos de carbonilo simples. 60
Figura 1.9 Frequência de utilização de reagentes de derivarização de carbonilos entre 1967 a 2000. As abreviaturas utilizadas são as indicadas na Figura 1.8. 61
Figura 1.10 Fórmula de estrutura de 4-aminoantipirina. 71
Figura 1.11 Polímeros de "*chitin*" (A) e de poliestireno-divinilbenzeno (B). 75
Figura 1.12 Esquema do processo de fundição..... 77
Figura 3.1 Cromatogramas típicos de soluções derivatizadas com DNPH de: A) branco e B) solução padrão de formaldeído ~6 mg/L (HCHO) obtidos por CL. O tempo de retenção de formaldeído-DNPHo foi de 3 min. 98
Figura 3.2 Cromatogramas obtidos por CL das soluções padrão de formaldeído ~6 mg/L derivatizadas com diferentes volumes de DNPH: (vermelho) 0,5 mL, (verde) 3 mL e (azul) 6 mL. 100
Figura 3.3 Estudo de optimização do volume de DNPH a usar na derivatização. 100
Figura 3.4 Optimização da percentagem (v/v) de acetonitrilo na mistura acetonitrilo-água, para remoção selectiva dos cartuchos C_{18} de compostos mais fracamente retidos que o formaldeído-DNPHo. 101
Figura 3.5 Cromatogramas obtidos por CL para soluções padrão de formaldeído-DNPHo, para diferentes soluções de lavagem de componentes pouco retidos

nos cartuchos de extracção C_{18}: misturas acetonitrilo-água (v/v) 13:87 (vermelho), 20:80 (azul) e 28:72 (verde). 102
Figura 3.6 Estudo de optimização do tempo de reacção de derivatização do formaldeído com a DNPH. 103
Figura 3.7 Sobreposição de cromatogramas obtidos por CL de soluções de formaldeído-DNPHo contaminadas com fenol, FA e ácido láctico. 104
Figura 3.8 Cromatograma obtido por CG em coluna CP-Wax 52CB (25 m × 0,53 mm de diâmetro interno) para solução de formaldeído 107 mg/L. 106
Figura 3.9 Cromatogramas de soluções amostras de: resinas furânicas (A e B), resinas fenólicas ácidas (C) e resinas fenólicas alcalinas (D) obtidos por CL. O tempo de retenção do pico de formaldeído-DNPHo (HCHO-DNPHo) é 3,2 minutos. 113
Figura 3.10 Optimização do tempo de extracção do formaldeído livre na resina RPac 1 (método DNPHo por CL). 114
Figura 3.11 Cromatogramas obtidos por CG para as resinas: A) RF 4 e B) RPac 1. . 116
Figura 3.12 Cromatogramas de CL, com detecção a 220 nm, obtidos para as solução de extracção das resinas furânicas: A) RF 3, B) RF 4 e C) RF 5. O tempo de retenção do FA e de fenol são 2,2 e 3,8 minutos, respectivamente. 122
Figura 3.13 Cromatogramas das soluções de extracção das resinas fenólicas alcalinas, RPal 1 (A), RPac 2 (B) e RPac 1 (C), obtidos por CL e detecção a 220 nm (linha superior) e a 273 nm (linha inferior). O tempo de retenção de FA e de fenol são 2,2 e 3,8 minutos, respectivamente. 123
Figura 3.14 Cromatogramas das resinas RF 3 (A), RF 4 (B) e RF 5 (C), obtidos por CG. Os tempos de retenção de FA e de fenol são 1,8 e 4,2 min, respectivamente. 125
Figura 3.15 Cromatogramas das resinas RPal 1 (A), RPac 2 (B) e RPac 1 (C) obtidos por CG. Os tempos de retenção de FA e de fenol são 1,8 e 4,2 min, respectivamente. 126
Figura 3.16 Optimização do tempo de extracção de FA livre nas resinas de fundição. Resultados obtidos por CL para a resina RF 3. 127

Figura 3.17 Optimização do tempo de extracção de fenol livre nas resinas de fundição. Resultados obtidos por CL para a resina RPac 1. 128
Figura 3.18 Variação do pH ao longo do tempo nas areias fenólicas alcalinas (FRPal) e nas areias furânicas (FRF). 134
Figura 3.19 Estudo do volume de ruptura nos cartuchos SPE-C_{18} de 2000 mg. 137
Figura 3.20 Estudo do tempo de extracção de formaldeído em areias furânicas (FRF). 138
Figura 3.21 Estudo do tempo de extracção de formaldeído em areias fenólicas alcalinas (FRPal). 138
Figura 3.22 Cromatograma típico das soluções de extracção de formaldeído numa areia residual fenólica alcalina (AR.FRPal.7). 141
Figura 3.23 Evolução do teor em formaldeído (%; m/m) em areias furânicas da Fundição FRF..... 145
Figura 3.24 Evolução do teor em formaldeído (%; m/m) em areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal. 147
Figura 3.25 Teores médios de formaldeído (%) determinados nas areias furânicas da fundição FRF com 1, 30 e 60 dias de armazenamento. 148
Figura 3.26 Teores médios de formaldeído (%) determinados nas areias fenólicas alcalinas da fundição FRPal, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento..... 149
Figura 3.27 Estudo do volume de ruptura de FA e de fenol nos cartuchos de SDVB com 100 mg e 500 mg de adsorvente..... 153
Figura 3.28 Efeito do pH na eluição de soluções de FA e de fenol, em cartuchos de extracção em fase sólida de poliestireno-divinilbenzeno..... 153
Figura 3.29 Estudo de optimização do tempo de extracção para a análise de fenol nas areias furânicas e fenólicas alcalinas. 154
Figura 3.30 Cromatogramas obtidos por CL para as soluções de extracção das areias furânicas da fundição FRF: A) ART.FRF.6; B) P.FRF.5; C) AR.FRF.3, D) Frm.FRF.3; e E) Frt.FRF.1. Os tempos de retenção para FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente. 156
Figura 3.31 Cromatogramas obtidos por CL para as areias fenólicas alcalinas da fundição FRPal: A) ART.FRPal.2; B) P.FRPal.2; C) AR.FRPal.7; D)

Frm.FRPal.6; e E)Frt.FRPal.7. Os tempos de retenção para FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente. 157
Figura 3.32 Evolução do teor de FA (%) nas areias furânicas da fundição FRF..... 160
Figura 3.33 Percentagem média de FA livre nas areias furânicas com 1, 30 e 60 dias de armazenamento. 161
Figura 3.34 Evolução da percentagem de fenol em areias furânicas da Fundição FRF. 164
Figura 3.35 Evolução da percentagem de fenol em areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal..... 165
Figura 3.36 Percentagens médias de fenol obtidas nas análises das areias furânicas da Fundição FRF, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento. 166
Figura 3.37 Percentagens médias de fenol obtidas nas análises das areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento..... 167

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APF	Associação Portuguesa de Fundição
AR	areia residual após vazamento de metal fundido
AR.FRF	areia residual após vazamento de metal fundido: fundição a operar com resinas furânicas
AR.FRPal	areia residual após vazamento de metal fundido: fundição a operar com resinas fenólicas alcalinas
ART	areia residual com recuperação térmica
ART.FRF	areia residual com recuperação térmica: fundição a operar com resinas furânicas
ART.FRPal	areia residual com recuperação térmica: fundição a operar com resinas fenólicas alcalinas
C_{18}	sílica modificada por octadecil
CG	cromatografia gasosa
CL	cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)
COT	carbono orgânico total
CV	coeficiente de variação ou desvio padrão relativo
DNPH	2,4-dinitrofenil-hidrazina
DNPHo	2,4-dinitrofenil-hidrazona
FA	álcool furfurílico
FID	detector de ionização por chama
FRF	fundição a operar com resinas furânicas
Frm	finos de areia residual (unidade de recuperação mecânica)
Frm.FRF	finos de areia residual (unidade de recuperação mecânica): fundição a operar com resinas furânicas
Frm.FRPal	finos de areia residual (unidade de recuperação mecânica): fundição a operar com resinas fenólicas alcalinas
FRPal	fundição a operar com resinas fenólicas alcalinas
Frt	finos de areia residual (unidade de recuperação térmica)
Frt.FRF	finos de areia residual (unidade de recuperação térmica): fundição a operar com resinas furânicas
Frt.FRPal	finos de areia residual (unidade de recuperação térmica): fundição a operar com resinas fenólicas alcalinas
MF	melamina-formaldeído
MS	espectroscopia de massa
NPD	detector selectivo a azoto e fósforo
P	provete (areia) para fabrico de moldação ou macho
P.FRF	provete (areia) para fabrico de moldação ou macho: fundição a operar com resinas furânicas
P.FRPal	provete (areia) para fabrico de moldação ou macho: fundição a operar com resinas fenólicas alcalinas
PAH	hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PF	fenol-formaldeído
R	coeficiente de correlação da regressão linear
RF	resina furânica
RMN	ressonância magnética nuclear
RPac	resina fenólica ácida
RPal	resina fenólica alcalina
SDVB	poliestireno-divinilbenzeno
SFE	extracção com fluidos supercríticos
SPE	extracção em fase sólida
SPME	microextracção em fase sólida
UF	ureia-formaldeído
UF/FA	ureia-formaldeído/álcool furfurílico
US EPA	Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidaos da América
UV/VIS	espectroscopia de ultravioleta-visível

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A indústria é indispensável nas nossas sociedades como fonte de desenvolvimento e de modernidade. A salvaguarda e preservação da envolvente ambiental relativa à actividade industrial é um factor de produção que todo o empresário moderno tem de equacionar, após a tomada de consciência da vulnerabilidade dos sistemas naturais e a ameaça directa ao homem. Para fazer frente à crescente agressão ambiental, quer a Unidade Europeia, quer outras comunidades e países, têm vindo a impor leis e estabelecer directrizes que são cada vez mais exigentes em termos da poluição que as indústrias podem gerar. Assim, de acordo com a Lei de Bases do Ambiente [1] o sector industrial é obrigado a seguir novas estratégias de desenvolvimento, procurando formas de produção que privilegiem novas tecnologias mais limpas, mais eficazes e

equilibradas. Com o objectivo de reduzir a carga poluente as indústrias devem ser orientadas para a reutilização e a reciclagem quer de produtos quer de matérias primas, salvaguardando o aumento do rendimento produtivo. De acordo com o artigo 24º da Lei Quadro dos resíduos [1] e com o artigo 4º do Decreto-Lei 239/97 [2], os sectores produtivos devem garantir a adequada gestão dos resíduos produzidos, assegurando a sua redução e /ou valorização, por via de correctas práticas de minimização, reutilização, reciclagem, tratamento e deposição em condições controladas. A política do ambiente impõe que as indústrias tendam a minimizar os consumos de energia e de matérias-primas para produzir resíduos em menor quantidade e mais controlados, com a consequente redução de custos de deposição, o que a médio/longo prazo será traduzido num aumento de competitividade e crescimento económico. Apesar disto, os investimentos necessários a curto prazo em empresas já existentes, como por exemplo, alterações nos processos de fabrico, optimização de equipamentos, implantação de unidades de tratamentos de resíduos, podem inicialmente implicar dificuldades.

O respeito às diversas disposições legais, em termos de redução do impacte ambiental negativo inerente à actividade industrial, é hoje um factor condicionante na produção, tão importante como a tecnologia, a gestão e o mercado. As boas práticas ambientais devem ser parte integrante da gestão do dia a dia das empresas; não garantindo por si só o sucesso, podem no entanto condicionar a sobrevivência se não forem implantadas.

Na indústria de fundição era habitual rejeitar diariamente uma parte substancial das areias do circuito produtivo, nomeadamente os torrões das areias de moldação e de machos, substituindo anualmente a totalidade da areia por areia nova, sobretudo em fundições de recursos técnicos mais limitados. Desde 1996 que se sente a necessidade de proceder a uma avaliação cuidadosa do sector, pois cerca de 50% dos resíduos gerados na indústria metalúrgica e metalo-mecânica tinham como destino final a deposição em aterros não controlados, apesar de parte deles serem considerados como resíduos perigosos [3].

Com as crescentes imposições ambientais, as empresas de fundição têm vindo a efectuar o tratamento das suas areias residuais por processos de recuperação mecânica (essencialmente por choque, vibração ou atrito), térmica (temperaturas da ordem dos 800 ºC durante 30 a 60 minutos) ou húmida [4]. A prática mostra que o tratamento de recuperação das areias provoca o alisamento da superfície dos grãos (o que melhora a qualidade da areia tratada) passando a ser necessária uma menor quantidade de ligante (em certas situações pode reduzir-se cerca de 10%). A experiência tem mostrado que as areias tratadas têm qualidade semelhante à das areias novas. As areias tratadas, vulgarmente designadas por areias velhas, são misturadas com areia nova e reutilizadas no processo, após a eliminação dos grãos com granulometria inferior à aceitável (finos), resultantes do próprio tratamento. O sucesso da recuperação e a proporção a utilizar entre areias nova e velha dependem do processo de aglomeração das areias, necessário à produção.

A recuperação continuada das areias desagrava o custo da produção, pois há uma grande redução na aquisição de areia nova e de ligantes, para além de diminuírem os custos de deposição de areias residuais. Assim, o tratamento e a reutilização das areias residuais, apesar dos custos de investimento, de manutenção e energéticos, tornam mais lucrativo o processo de fundição, preservando o ambiente, nomeadamente através da redução da exploração dos recursos naturais [4]. Nas empresas de pequena dimensão o investimento no equipamento de valorização pode não se justificar. No entanto, a tendência é a de desenvolver esforços de forma a implantar a gestão ambiental no processo produtivo, com o objectivo de aumentar a sua capacidade competitiva. As empresas mais desenvolvidas já integraram o sistema de gestão ambiental e a sua experiência tem vindo a contrariar a corrente ideia errónea de que as operações ambientais adequadas resultam em custos adicionais [5-7]. Com esta atitude as empresas assumem o compromisso de se enquadrarem no princípio do "desenvolvimento sustentável", no qual se atende às necessidades económicas e ambientais da geração actual, sem comprometer os direitos das gerações futuras [7]. O desafio colocado às empresas passa pela compreensão das condicionantes ambientais

existentes ao nível do sector industrial, pela identificação dos riscos e oportunidades, e pela implementação das acções de mudança consequentes [7].

Apesar do aumento crescente na utilização de areias regeneradas é ainda produzida uma grande quantidade de resíduos que não podem ser reutilizados no processo produtivo. A regulamentação ambiental e o incentivo para que se atinja uma situação limite de resíduo zero, passa pela obrigatoriedade de serem produzidos resíduos com características que permitam a sua reciclagem noutros processos. Para valorização dessas areias residuais têm sido apresentadas soluções tais como a sua aplicação para produção de cimento, de tijolos, de blocos de construção e de betões asfálticos, de aplicação em barreiras de estradas, na pavimentação de ruas ou no encerramento de minas e aterros sanitários [8-11]. Este procedimento, que tranforma os resíduos sobrantes em produtos de mercado, leva também à diminuição das explorações intensivas dos jazigos, reduzindo a deposição de resíduos em aterros e respectivos custos, calculados a partir da massa depositada e não a partir do volume e da perigosidade. De qualquer modo, para muitas indústrias, a avaliação integral da eficiência da valorização de resíduos carece ainda de correcta caracterização.

A aprovação de legislação comunitária relativa a resíduos industriais perigosos e respectivas transposições para as legislações dos Estados Membros vieram trazer um enquadramento mais coerente e claro para a sua gestão, em particular para os resíduos que apresentam características de perigosidade. A Directiva 91/689/CEE [12] e a Portaria 209/2004 [13] definem as características que atribuem a classificação de resíduo perigoso e actualizam a sua listagem. A deposição de resíduos em aterros foi recentemente regulamentada através do Decreto-Lei 152/2002 [14], no qual são estabelecidas as características técnicas específicas de admissão e de aceitação em cada classe de aterro (aterro para resíduos inertes, não perigosos e perigosos). A classificação dos resíduos baseia-se na especificidade física e química do resíduo e do eluato (solução obtida a partir de um ensaio de lixiviação em laboratório). Assim, um sistema integrado de gestão ambiental pressupõe um correcto sistema de gestão de resíduos, o que implica conhecer-se a tipologia e as características dos resíduos específicos nomeadamente no

que diz respeito à vertente eco-toxicológica [3]. No trabalho desenvolvido para realização desta tese foi avaliada a possibilidade de transferência de componentes orgânicos tóxicos para as matrizes ambientais sujeitas aos impactes da deposição, através da caracterização química de ligantes e de areias residuais de fundição. Procurou-se assim contribuir para o conhecimento do impacte associado à deposição de areias de fundição que não possam ser reutilizadas, definindo riscos para garantir a protecção ambiental sem implicar gastos desnecessários.

1.2 A INDÚSTRIA DA FUNDIÇÃO

Fundição é um processo metalúrgico para fabrico de peças sólidas, a partir do metal em estado líquido e solidificação numa moldação, a qual pode possuir um macho no seu interior. Neste processo industrial existem vários sectores produtivos bem diferenciados: a confecção da moldação e de machos (inclui a preparação de areias, macharia, moldação), a fusão, o vazamento do metal fundido, a desmoldação e os acabamentos (decapagem, rebarbagem, etc.), como se ilustra na Figura 1.1.

Existem muitas técnicas de fundição de metais, que diferem essencialmente nos modos de fabrico da moldação e de vazamento da liga metálica ou do metal líquidos (vulgarmente designado por fundido). O vazamento por gravidade é o processo mais económico e mais frequentemente usado, embora noutros seja utilizada a força centrífuga, a injecção sob pressão (fundição injectada) ou o vácuo [15]. A principal diferença entre os processos de fundição está, no entanto, no tipo de moldação utilizada e que pode ser permanente ou não permanente (Figura 1.2).

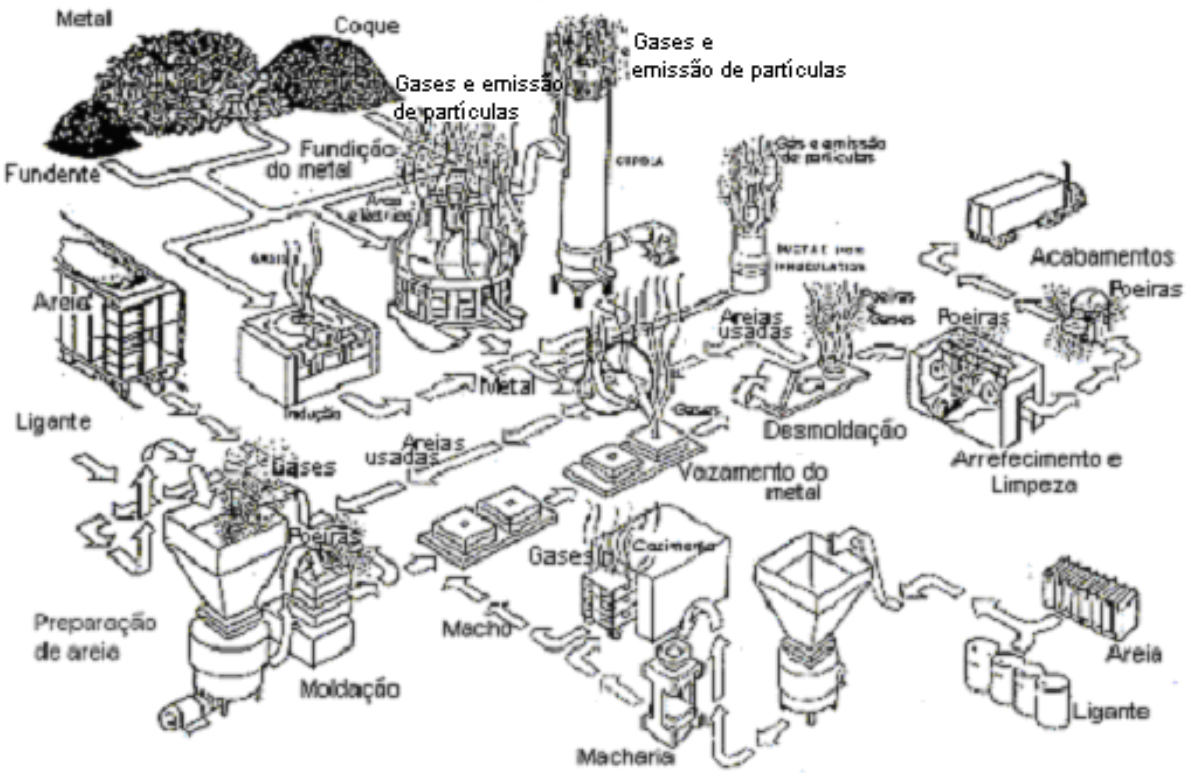


Figura 1.1 Os diferentes sectores de um processo de fundição com moldação em areia.

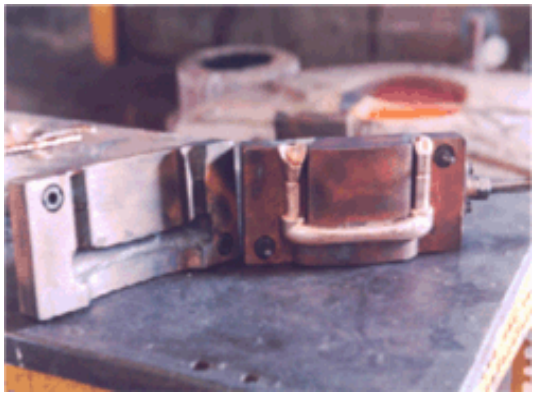
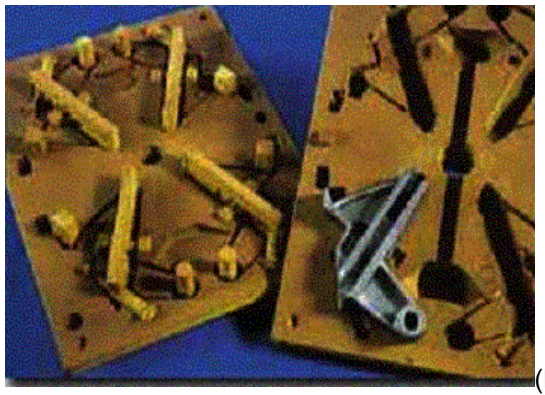

(A)

(B)

Figura 1.2 Processo de moldação em modelo permanente (coquilha) (A) e não permanente (processo de carapaça, em areia) (B).

As moldações permanentes são sempre metálicas, embora de ligas diferentes das da peça a produzir (são vulgarmente de ferro, cobre ou aço) e não são destruídas após cada vazamento, um exemplo dos quais é dado pela moldação em coquilha (ver Figura 1.2A) [15, 16]. Este processo permite uma produção em grande escala, pois possibilita a fabricação de peças em série, de formas complexas e com grande precisão dimensional, apresentando uma boa superfície após desmoldação, de pequena rugosidade e sem incrustações, sendo por isso reduzida a etapa de acabamentos [15, 16]. Este processo de fundição exige um investimento inicial elevado, para aquisição da moldação metálica e de equipamento especial (sobretudo na fundição injectada); no entanto, as moldações não resistem ao desgaste erosivo e à fadiga térmica originadas pelas altas temperaturas de vazamento das ligas ferrosas; o tempo que precede a produção das primeiras peças é elevado, por ser elevado o tempo de fabrico da moldação metálica; o peso e as dimensões das peças vazadas são limitados [15]. A fundição em moldações permanentes é usada sobretudo para produção de ligas não ferrosas, como por exemplo, as ligas com zinco, alumínio, estanho, chumbo, magnésio e cobre, que possuem menores pontos de fusão que as ferrosas [16].

As moldações não permanentes são destruídas após o vazamento do fundido e são fabricadas a partir de modelos que lhes conferem a forma pretendida (Figura 1.2B); estes modelos podem ser destruídos (fundição de modelo perdido) ou não. Neste caso as moldações são feitas em gesso, cerâmica ou areia.

Os modelos perdidos são de materiais termodeformáveis como cera, poliestireno expandido, mistura de cera com resina (de pinheiro, de óleo de crude, *etc.*) ou outro material de baixo ponto de fusão, para dar a forma pretendida à peça. São revestidos com um material refractário, que pode ser cerâmico ou gesso; o revestimento é endurecido por aquecimento e, em simultâneo, há fusão e eliminação total do material constituinte do modelo que é removido por um canal de escape, deixando uma camada limpa onde o fundido é posteriormente adicionado. Por este processo é obtida uma moldação monolítica que é utilizada exclusivamente para produção de peças metálicas

de baixo ponto de fusão, sendo possível o fabrico de peças de formas complexas, sem exigir equipamento tecnológico especial [15].

Nas moldações não permanentes é utilizada a areia como material refractário e constituinte predominante. São obtidas por vários processos e utilizando diferentes materiais de aglomeração. A areia é preparada por mistura dos constituintes do processo, e, sem exceder o tempo de trabalho (tempo máximo de manuseamento da mistura), é colocada em contacto com o modelo (caixa de madeira ou metálica com a forma da peça metálica pretendida), onde fica a endurecer até a areia ganhar forma e consistência suficientes para separação da caixa (tempo de desmoldação ou de "*strip*"); o endurecimento pode ocorrer à temperatura ambiente, por aquecimento ou por reacção em que intervêm componentes em fase gasosa. Denomina-se tempo de cura ao intervalo de tempo necessário para que a areia ganhe a rigidez necessária para o vazamento, enquanto que o tempo de bancada é a designação dada ao período de tempo que a moldação resiste sem se deformar [17]. A moldação em areia é mais simples e mais versátil do que a moldação permanente. É utilizada na indústria de fundição de metais ferrosos e de não ferrosos. Permite a produção de peças de qualquer dimensão e com formas bastante complexas (a areia pode ser progressivamente removida das partes reentrantes), desde que a precisão dimensional e a qualidade da superfície não sejam exigências prioritárias, sendo praticamente insubstituível para a obtenção de peças maciças [4]. O material escolhido para as moldações tem uma influência directa tanto na precisão geométrica da forma, como no estado de acabamento das superfícies das peças fundidas, merecendo uma especial atenção quando se pretendem fabricar peças de boa qualidade e económicas. Também influencia as contracções metálicas, a penetração metálica na areia, o aparecimento de inclusões não metálicas nas peças e a formação de gases que leva ao aparecimento de defeitos de porosidades. Os custos de produção são comportáveis para empresas de pequena e média dimensão, enquanto que as moldações metálicas são mais caras e apresentam uma duração limitada como consequência das elevadas temperaturas de vazamento. A produtividade é mais baixa que na moldação permanente, pois é necessário uma moldação por cada peça fundida [16].

A grande desvantagem do processo de moldação em areia é a elevada quantidade de resíduos gerados, pois é semelhante a massa produzida de peças e de resíduos, estes com perigosidade que depende do processo utilizado [7].

1.3 A MOLDAÇÃO EM AREIA

A areia de moldação pode ser definida como qualquer material que tem por base um agregado mineral (areia de base) ao qual são adicionados aglomerantes ou pequenas quantidades de outras substâncias que lhe conferem certas propriedades características, de modo a que a moldação ou o macho tenham estabilidade térmica e dimensional.

No fabrico de moldações e de machos há que ter em consideração que os seus constituintes devem apresentar adequada pureza, pH e composição, e não devem reagir quando em contacto com o metal fundido [18]. O tipo de areia e forma dos grãos devem ser escolhidos de modo a obter uma moldação com uma qualidade do refractário adequada à liga a aplicar, isto é, deve ter capacidade de resistir sem se fundir, durante o vazamento, às temperaturas elevadas do metal fundido: 1350 a 1400 ºC para as ligas de metais ferrosos, 1595 a 1650 ºC para o aço, e 850 a 1400 ºC para as ligas de não ferrosos [15]. Os grãos de areia na moldação ou no macho devem ficar com uma boa coesão (ou resistência), para que seja estável às contracções que ocorrem durante a operação de secagem e às dilatações durante o vazamento do metal fundido. A coesão das areias reflecte a acção directa do ligante (natureza e conteúdo) e a percentagem de humidade; para evitar defeitos na superfície da peça metálica ou mesmo a destruição da moldação/macho, é habitual recorrer a aditivos.

A permeabilidade da moldação deve também ser controlada para permitir uma eficiente evacuação dos gases resultantes da decomposição dos constituintes (ligante, aditivos e impurezas) durante o vazamento do fundido. Se as emissões gasosas não

forem expulsas, há aumento da pressão na cavidade da moldação, o que impede o movimento do metal fundido, afectando a qualidade da superfície da peça final; de notar que o gás gerado na cavidade interior aberta da moldação nem sempre é uma desvantagem, pois o aumento de pressão resultante evita a penetração do metal na areia [18, 19]. Para optimização da permeabilidade é necessário controlar a humidade, a quantidade de aglomerante e de aditivo, a força de compactação e a porosidade. Numa moldação com porosidade elevada (obtida com grãos de areia de tamanhos aproximados) há penetração do metal fundido, resultando rugosidade na superfície da peça; quanto maior for a dispersão de tamanho dos grãos menor é a porosidade, pelo que, uma elevada quantidade de finos reduz grandemente a porosidade da areia [18]. Para assegurar uma boa superfície nas peças metálicas são usadas areias com uma distribuição granulométrica típica, obtida por separação em peneiros com crivos de três a quatro tamanhos sucessivos [4]. De referir que no fabrico de machos são usadas areias mais grossas que no das moldações pois, dado o seu posicionamento no seio do metal em fusão, o escoamento dos gases através dos machos tem um percurso mais longo, só se efectuando se as perdas de carga forem relativamente baixas [4].

Para melhorar a superfície da peça fundida é vulgar a aplicação de revestimento na superfície da moldação (pintura) ou a adição de certos agentes à areia (aditivos) [15, 16]. Com a pintura pretende-se evitar o colapso da moldação, resistir à absorção da humidade sazonal e melhorar a qualidade da superfície da peça metálica. Para além disso, impede a queima da areia adjacente ao metal fundido e a penetração do metal na areia, durante o vazamento. A pintura não deve ser usada em excesso pois pode originar a libertação de gases, provocando defeitos na superfície.

O óxido de ferro e certas misturas argilosas são materiais utilizados para redução de veios nas superfícies de aço, ferro e latão [20]. Os óxidos de ferro são também utilizados para evitar quebras térmicas e minimizar as cavidades porosas provocadas pela libertação dos constituintes das emissões atmosféricas, como sucede, por exemplo, em areias ligadas contendo elevado teor de azoto. O óxido de ferro e materiais carbonados são aditivos que evitam a oxidação do metal por formação de uma

atmosfera redutora. Os materiais carbonados utilizados são substâncias combustíveis que ardem parcialmente às temperaturas do vazamento, criando poros como já foi referido, e uma atmosfera redutora gasosa (de CO e H_2), evitando a rugosidade do metal e facilitando a expansão da areia, reduzindo assim os defeitos nas peças. O pó de carvão e o alcatrão são dois destes materiais carbonados vulgarmente utilizados na obtenção de superfícies de boa qualidade, porque ao volatilizarem depositam uma camada de carbono pirolítico (lustroso) na areia que está em contacto com o metal fundido [18].

A celulose é outro aditivo usado para o controlo da expansão da areia e para permitir um ligeiro acréscimo do teor de água na moldação; melhora a fluidez das areias durante a moldação, reduz a força de compressão a quente e facilita a desagregação das areias usadas; a temperaturas elevadas forma uma fuligem que se deposita na interface areia/metal, aumentando a resistência à penetração do metal fundido [18]. Os derivados cerealíferos, tais como amido e dextrina, quando humedecidos têm capacidade aglutinante, melhorando a resistência da moldação e, como tal, também são usados como aditivos em certos processos de fundição; a dosagem destes constituintes deve ser controlada, pois em excesso dificultam a recuperação das areias usadas e podem danificar os desintegradores de torrões.

1.3.1 TIPOS DE AREIAS

Sendo a areia o componente predominante da moldação e do macho, é de grande importância a etapa de selecção da areia (tipo e qualidade) para que a peça metálica adquira a forma e a qualidade pretendidas. A mais usada na indústria da fundição é a areia de sílica; no entanto as de zircónia, olivina, cromite, a chamote, o coque (areia de carbono) e a mulite também são aplicadas em situações especiais. Depois da sílica, as três seguintes são as mais utilizadas.

A areia de sílica (SiO_2) é bastante abundante na natureza e de fácil extracção, sendo de referir que é a única extraída em Portugal. Existe principalmente em forma de quartzo, sendo normal encontrar nos seus grãos reduzidas quantidades de feldspato, mica, ilmenite ($FeO\text{-}TiO_2$), magnetite (Fe_3O_4), olivina, entre outros minerais, e por vezes substâncias orgânicas [15, 18]. Estas areias apresentam uma boa inércia química, desde que se utilizem aditivos que evitem a transformação da sílica em silicatos que fundem às temperaturas elevadas dos metais ferrosos e do aço em fusão, formando-se uma camada grosseira, dura e vitrificada à superfície da peça vazada [15, 18]. A temperatura de fusão da areia de sílica pura é 1710 ºC, sendo adequada para o vazamento do aço (temperaturas de fusão entre os 1595 e os 1650 ºC); no entanto as areias impuras não podem ser empregues em fundições de aço, pois as impurezas provocam uma fusão lenta a partir dos 1350 ºC [15]. A temperaturas da ordem dos 870 ºC, o quartzo pode transformar-se irreversivelmente em tridimite e a partir dos 1470 ºC em cristobalite, sendo esta última forma mais nociva que o quartzo, pois a sua inalação intensifica o risco de contracção de silicose pelos trabalhadores. A cerca dos 573 ºC, a sílica sofre uma alteração cristalográfica que é acompanhada por um rápido aumento de volume, provocando a expansão dos grãos de areia adjacentes ao metal fundido, durante o vazamento, contribuindo para uma fraca precisão dimensional. Apesar de terem fraca qualidade refractária e expansão térmica irregular, as areias de sílica têm custos baixos, grãos arredondados, de uma vasta gama granulométrica, apresentando características suficientes para a grande maioria das aplicações nas fundições [15].

A areia de zircónia, constituída por silicato de zircónio ($ZrSiO_4$), existe principalmente na Austrália, Índia e Estados Unidos da América (Flórida) [15]. Esta areia tem carácter ácido, podendo tornar-se alcalina se preparada indevidamente. Tem uma reactividade baixa com o metal fundido. A temperatura de fusão é muito elevada (2420 ºC) e a decomposição lenta em ZiO_2 e SiO_2, que ocorre aos 1540 ºC, não produz efeitos significativos nas moldações. A zircónia, com boas características refractárias e com elevada resistência ao choque térmico (expansão térmica muito baixa, elevada condutividade térmica e elevada densidade), tem excelentes características para aplicação em fundição. Estas areias têm no entanto um custo elevado, sendo empregues

quando é exigido um elevado grau de qualidade na peça. Os seus grãos são normalmente mais arredondados que os da sílica, necessitando de uma menor quantidade de ligante.

A areia de olivina tem cor verde e existe em maior abundância na Europa do Norte, em particular, na Noruega. É formada por forsterite (Mg_2SiO_4) e faialite (Fe_2SiO_4) de pontos de fusão iguais a, respectivamente, 1890 e 1205 ºC; tem carácter básico (pH 9), sendo atacada por ácidos diluídos. Apresenta uma expansão térmica muito inferior à da sílica. A olivina possui uma granulometria fina, com grãos angulosos e relativamente frágeis, o que torna difícil a recuperação da areia usada.

A areia de cromite ($FeCr_2O_4$) tem cor preta, existindo em depósitos espalhados por todo o mundo; no entanto, os principais fornecedores são a Zimbabwe e a África do Sul. Além do crómio e do ferro, contém magnésio (até 18%), alumínio (5 a 15%) e silício (até 2%). É um material com características básicas (pH 7 a 10) e de grande inércia química. A temperatura de fusão teórica é de 2180 ºC, mas funde a 1400 ºC por causa de impurezas [15]. A areia é altamente refractária e tem excelentes propriedades de arrefecimento: a expansão térmica é superior à da zircónia, mas inferior à da olivina. A cromite apresenta propriedades aproximadas às da zircónia, mas o preço é mais acessível, substituindo-a em cerca de 80% dos casos.

Os silicatos de alumínio existem normalmente como cianite, silimanite e andalusite, sendo oriundos em grande parte da Índia. A temperatura elevada ocorre a calcinação e formação de mulite ($3Al_2O_3.2SiO_3$) e sílica, material refractário utilizado em fundição, que funde a 1810 ºC [15]. A areia tem grãos angulares, de elevada capacidade de refracção, baixa expansão térmica e elevada resistência ao choque térmico [18]. A mulite é empregue em fabrico de carapaças cerâmicas de elevada precisão conjuntamente com a areia de zircónia. A chamote é outro mineral de silicato de alumínio resultante da calcinação a 1350 ºC de uma argila refractária, a caolite, que posteriormente é triturada e crivada para constituir a areia de fundição; os seus grãos são muito angulosos e porosos, o que requer uma percentagem elevada de ligante;

moldações com esta areia são bastante dispendiosas, sendo empregues quando se pretende obter peças de elevada precisão dimensional. As areias de mulite e de chamote apresentam uma expansão térmica de valor idêntico, sendo superior ao da areia de zircónia e ligeiramente inferior ao da cromite [15].

1.3.2 A AGLOMERAÇÃO DA AREIA

Para a aglomeração das areias são usados materiais, os ligantes, que têm a capacidade de unir os grãos de areia e de resistir às temperaturas elevadas de vazamento, sem destruir a moldação até solidificação do metal. Os tempos de cura e de bancada de uma moldação (ver página 8) e as forças de ligação dos grãos de areia dependem não só do tipo e quantidade de ligante utilizado, mas também do catalisador, da humidade, da temperatura e da massa de areia [17]; dependendo do ligante, os tempos de cura podem ser de alguns segundos ou algumas horas, enquanto que os tempos de bancada podem ser de 2 a 130 horas. De notar que, quanto maior for a razão entre o tempo de bancada e o tempo de cura maior é a capacidade de produção.

A aglomeração da areia pode ser efectuada por diversos processos. Pode ser ligada naturalmente quando na constituição existe argila (ligante) em quantidade suficiente para endurecer a areia ao ser misturada com água. A areia pode ser ligada artificialmente, após ser submetida a tratamentos prévios de remoção de argila e outras impurezas (lavagem) e de controlo de distribuição granulométrica. As areias podem ser designadas por areias inorgânicas e orgânicas, de acordo com o tipo de ligante utilizado. Nas areias inorgânicas usam-se como ligantes argila, gesso e silicato de sódio, e nas areias orgânicas usam-se resinas ou óleos, como o de linhaça [4]. É habitual designar o fabrico de moldação e do macho pelo modo como é processado. Deste modo há a considerar os seguintes processos: i) autossecativos ou polimerização a frio; ii) polimerização com gás; e iii) polimerização a quente, que inclui, entre outros, os processos de caixa quente, de caixa morna, de carapaça ("*Shell*" ou "*Croning*") ou de

aquecimento em estufa. Nestes processos, a areia colocada numa caixa de moldação ou de macho é aglomerada por formação de polímeros rígidos endurecidos por, respectivamente: i) acção de um catalisador líquido; ii) acção de um gás; e iii) acção de calor. Na Tabela 1.1 sintetizam-se os processos de polimerização mais comuns para o fabrico de moldações e machos e respectivos sistemas de aglomeração, isto é, os ligantes, os catalisadores e os agentes activadores.

A moldação, ou o macho, produzidos apresentam propriedades características, tais como resistência da moldação à separação da caixa, facilidade de remoção das areias da peça metálica solidificada (uma colapsibilidade fácil torna possível a recuperação e reutilização da areia) e qualidade da superfície, propriedades que dependem do sistema de aglomeração [4]. A quantidade de ligante utilizada afecta a qualidade e as características da moldação ou do macho, sendo o seu valor relativo uma função da areia (tipo, área específica dos grãos e grau de contaminação); partículas maiores têm uma área superficial menor, e, por isso, necessitam de uma quantidade relativamente menor de ligante para atingir a mesma resistência mecânica, apesar de permitirem um menor contacto entre os grãos.

1.3.3 OS LIGANTES INORGÂNICOS DA SÍLICA

Existem vários ligantes inorgânicos utilizados no fabrico de moldações. O gesso (sulfato de cálcio hidratado) misturado com água e amianto é um material de aglomeração da areia de sílica. Noutro processo há mistura de um agente coagulante, como o silicato de etilo, com água e álcool etílico para aglomeração dos grãos de material refractário e obtenção de uma moldação cerâmica. No entanto, a utilização destes processos é muito reduzida, pois a produção é efectuada a baixo ritmo, sendo obtidas peças com dimensão limitada, embora com uma boa qualidade superficial. A argila e o silicato de sódio são os ligantes inorgânicos mais utilizados em processos de fabrico de moldações de fundição.

Tabela 1.1 Processos mais comuns de produção de moldações e machos em areia [20, 21].

Designação		Ligante		Catalisador e agente endurecedor	
	Tipo de areia de moldação ou macho	Tipo[a]	Teor (%)[b]	Tipo	Teor (%)[c]
Processo de aglomeração — **Argila**	Areia verde	Argila	3 - 10 [d]	Água Compostos carbonados	1 – 4 [d] 2 - 10[d]
	Areia seca	Argila		Compostos carbonados	
Processo de aglomeração — **Autossecativo ou Polimerização a Frio**	Areia furânica	Resina UF/FA, PF/FA ou PF/UF/FA	0,8 – 2,0	Ácido fosfórico, sulfúrico ou ácidos sulfónico aromáticos	
	Areia fenólica ácida	Resina PF	0,8 – 1,5	Ácido fosfórico, sulfúrico ou sulfónico	
	Areia fenólica alcalina	Resina PF resol	1,2 – 1,8	Ésteres orgânicos	16-25
	Areia fenólica uretano	Resina PF resol e poliisocianato		Derivado de piridina (fenilpropilpiridina)	0,5 – 10
	Areia poliol uretano	Poliol e poliisocianato		Derivado de piridina (fenilpropilpiridina)	
	Areia óleo uretano	Óleo alquílico e poliisocianato		Amina líquida e sais metálicos	18 – 20 2 – 10
	Areia acrílica	Resina acrílica		Agente endurecedor e éster	
	Areia de silicato-éster	Silicato de sódio	3 - 4	Ésteres orgânicos: di- ou triacetato de glicerol, diacetato de etilenoglicol	10 – 15
	Areia alumino-fosfatada	Cimento *de Portland*	18 – 33	Ácido fosfórico e pó de óxido metálico	2,5–3,0 [c1] 3,5–4,0 [c2]
Processo de aglomeração — **Polimerização com gás ou Caixa Fria**	Areia fenólica alcalina	PF resol	1,2 – 2,5	Gerador de formato de metilo	
	Areia fenólica alcalina	Resinas PF tipo resol	1,8 – 2,5	CO_2	
	Areias furânicas	Resina FA	0,9 – 1,5	SO_2 e hidroperóxido orgânico (peróxidometiletilcetona)	
	Areias acrílicas (“Isoset”)	Resina acrílica modificada por resina epoxi 30 - 50%	1,0 – 1,5	CO_2 ou SO_2	
	Areia fenólica uretano (“Ashland”)	Resina PF resol e poliisocianato (difenilmetanato-4,4’-diisocianato)	-	Gerador de gás de amina terciária (TEA, DMEA, DMIA) [e] ou vaporização das aminas em N_2 ou CO_2.	
			0,9 – 1,6	SO_2	
	Areia de silicato- CO_2	Silicato de sódio	2,5 – 6	CO_2	
Processo de aglomeração — **Polimerização a quente**	Moldação em caixa quente	Resinas UF, PF resol, UF/PF, UF/FA ou UF/PF/FA	1,2 – 2,5	Sais de ácido sulfúrico ou sulfónico e sais amoniacais	
	Moldação em caixa Morna	Resinas FA, UF/FA/PF	1,2 – 2,0	Sais de cobre, sais de ácido sulfónico	20 - 35
	Moldação em carapaça (“Shell” ou “Croning”)	PF novolac	2,0 – 6,0	HMTA [f]	10 – 17
	Areias de óleo	Óleos vegetais ou minerais (de linhaça e alquílico)	1,0– 4,0	Cereais e/ou Bentonite	<1 e/ou <0,5[c3]

a) UF= ureia-formaldeído, PF= fenol-formaldeído; FA= álcool furfurílico; F= formaldeído; b) Percentagem de ligante baseada na massa de areia; c) Percentagem de catalisador baseada na massa de ligante; c1) em moldação; c2) em macho; c3) em relação à massa de areia; d) percentagem relativa à massa total; e) TEA=trietilamina; DMEA=dimetiletilamina; DMIA=dimetilisopropilamina; f) HTMA=hexametilenotetramina.

1.3.3.1 Areias ligadas com argila

A argila é constituída essencialmente por silicatos de alumínio hidratados, podendo conter sílica livre ou outras impurezas. Quando misturada com a água torna-se plástica, com propriedades de coesão e adesão. Esta é a base do processo de produção de moldação em areia verde, o mais utilizado na indústria metalúrgica. A designação de areia verde indica que a mistura de moldação contém humidade, contrastando com a moldação em areia seca, na qual é retirada a humidade, por secagem ou aquecimento, sendo posteriormente adicionado o ligante [22]. A resistência pretendida da moldação em areia seca é adquirida por aquecimento (forno, estufa ou por aplicação de ar forçado quente). Estas moldações são geralmente mais rígidas e mais fortes que as obtidas pelo processo da areia verde, mas o processo foi praticamente substituído pelos de polimerização a frio (autossecativos) [19]. Os aditivos habituais são o pó de carvão para as areias verdes e o alcatrão para as areias secas.

As argilas mais usadas para o fabrico de moldações em areia verde são as bentonites, minerais de montmorilonite de estrutura tetraédrica, constituídas por átomos alternados de sílica e alumínio, ambos rodeados por átomos de oxigénio. São assim formados por uma estrutura de camadas planas, que permite a integração de moléculas de água e de compostos orgânicos, provocando o afastamento das camadas e uma expansão que pode atingir um volume 10 a 15 vezes superior ao volume inicial. Por eliminação desses compostos, a contracção das camadas conduz a moldações de elevada permeabilidade. Na fundição são também utilizadas bentonites que possuem alguns átomos de alumínio substituídos por átomos de cálcio (bentonite cálcica) ou por átomos de sódio (bentonite sódica). As bentonites sódicas possuem uma temperatura de desagregação superior à das cálcicas (621 ºC e 315 ºC, respectivamente), formando moldações com maior resistência à temperatura, maior durabilidade e origando menos finos, porque a queima de argila se dá em menor extensão [23]. A recuperação total das areias verdes e reutilização no mesmo processo de moldação é habitual, sendo contudo necessário adicionar à mistura 5% de areia nova, para obtenção de uma boa

aglomeração [22]. De referir que se a bentonite for aquecida a temperaturas muito elevadas há perda irreversível de água nas camadas estruturais e a argila tem que ser totalmente substituída, não podendo ser utilizada para fabrico de novas moldações.

1.3.3.2 Areias ligadas com silicato de sódio

O silicato de sódio, Na_2SiO_3, obtido por mistura de SiO_2 e Na_2O na proporção de (2,5 a 3,2):1 é um ligante sem cheiro e não inflamável, que é usado em fundição para endurecer qualquer tipo de areia por polimerização e formação de sílica gel [19, 20].

No processo autossecativo, o silicato de sódio é endurecido, à temperatura ambiente, por acção de um éster orgânico líquido, misturado previamente na areia [19, 20]. Os ésteres mais usados são o di- ou triacetato de glicerol e o diacetato de etilenoglicol, possuidores de um odor adocicado ou semelhante ao do ácido acético [20, 24]. Este é um processo de presa química por polimerização, cujo mecanismo envolve a hidrólise do éster ao contactar a areia, seguida de reacção com o silicato de sódio e formação de um precipitado, gel de sílica, que aglomera os grãos de areia [20]. A cura é lenta, chegando a necessitar de 16 a 24 horas em moldações de grandes dimensões, podendo ser completada fora da caixa [20]. A emissão de gases e cheiros apresenta níveis baixos nas várias etapas do processo, dependendo, no entanto, dos aditivos orgânicos usados. Defeitos por formação de veios e por expansão da peça metálica são mínimos, mas a queima da areia e a sua penetração pelo fundido pode implicar mais defeitos do que nos outros processos autossecativos [20].

Em processos de moldação por polimerização com gás também é usado o silicato de sódio como ligante. O polímero de sílica gel é obtido por reacção do silicato de sódio com CO_2, traduzido pelas seguintes equações [25]:

$$Na_2O.2SiO_2 + CO_2 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + 2SiO_2 \qquad (1)$$

$$Na_2O.2SiO_2 + 2CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NaHCO_3 + 2SiO_2 \qquad (2)$$

A reacção com CO_2 consome água o que provoca desidratação da sílica gel amorfa, transformando a sílica numa estrutura de rede linear, obtendo-se um material vítreo, o que aumenta a força de coesão das areias. Com a temperatura há um aumento de resistência mecânica, dificultando a desmoldação para extracção da peça solidificada e a operação de rebarbação [15]. Às temperaturas de vazamento há quebra de ligações químicas na camada de areia adjacente ao metal, viabilizando a recuperação mecânica de parte da areia usada. É vulgar a utilização de aditivos de açúcares e de pinturas contendo álcool isopropílico ou metanol (o primeiro é o mais recomendável por ser menos tóxico e ter um ponto de ebulição mais elevado) [19]. Este processo apresenta as seguintes desvantagens: exige um controlo apertado da temperatura das areias, assim como também do caudal e do tempo de insuflação de CO_2; as adesões de sais de sódio aos grãos de areia residual reciclada reduzem a sua refractariedade; a humidade elevada deteriora a resistência das moldações e dos machos e a taxa de produção por este processo é mais lenta do que pelo processo da areia verde [15].

As moldações com areias de silicato são processos pouco dispendiosos, de fácil execução, utilizados para o fabrico de peças de pequenas e grandes dimensões, não sendo agressivos para o meio ambiente. Os gases emitidos por estas moldações são em quantidade reduzida, não sendo tóxicos. As areias residuais não originam problemas de armazenamento ou deposição [19]. Esta utilização tem alguma representação na Europa, mas é reduzida em Portugal [26]. A recuperação mecânica das areias usadas apresenta uma taxa de reutilização inferior a 60%; as areias tratadas apresentam uma redução de tempo de bancada [25, 26]; as recuperações térmica e húmida também são possíveis; esta última requer aquecimento e quantidades significativas de água de lavagem [4, 19]. As moldações e os machos obtidos pelo processo autossecativo de silicato-éster adquirem uma força de coesão maior e desmoldação melhor do que quando são endurecidos por CO_2, mas pior que noutros processos autossecativos [20].

1.3.3.3 Areias ligadas por silicatos de etilo

O silicato de etilo, obtido por reacção de tetracloreto de silício e álcool etílico, é hidrolisado quando misturado com álcool etílico, água e ácido sulfúrico concentrado, na proporção 100:100:9:0,2. O silicato de etilo hidrolisado é reactivo, formando uma mistura gelificada com o tempo (24 a 48 horas), o que permite a ligação dos grãos de areia, que é vulgarmente uma mistura de sílica e de zircónia. A pasta obtida por mistura da areia e do ligante (a pH próximo de 3) é colocada numa caixa de moldação, onde é exposta a vapores de amoníaco para aceleração da gelificação, quando o pH aumenta para cinco. A reacção é controlada e interrompida por adição de álcool etílico para que a moldação não fique demasiado dura, e se consiga desmoldar. A moldação é depois pulverizada com álcool etílico e este é queimado. Após a reacção de combustão gera-se uma rede de microfissuras na moldação; estas apresentam a vantagem de permitir acomodar a expansão térmica resultante do vazamento do metal líquido, permitir a evacuação dos gases formados e melhorar a colapsibilidade da moldação. A coesão destas areias é fraca [25, 27].

1.3.3.4 Areias alumino-fosfatadas

As areias alumino-fosfatadas envolvem processos de polimerização a frio ou autossecativos, sendo usado o ácido fosfórico como endurecedor da mistura areia e óxido metálico vítreo ou mistura de materiais vítreos (MO), para fabrico de machos e de moldações monolíticas. O cimento Portland (pó contendo alumina, sílica, óxido de ferro e magnésio) é o ligante mais vulgar neste processo. O processo pode ser traduzido pelo seguinte esquema:

$$MO + H_3PO_4 \rightleftharpoons M(HPO_4) + H_2O \qquad (3)$$

A acidez desta reacção deve ser controlada cautelosamente: areias alcalinas (como a olivina) aceleram o tempo de cura e a zircónia forma uma ligação extremamente forte e estável com o ligante, dificultando a desmoldação dos torrões de areia. De qualquer

modo, a colapsibilidade é mais fácil do que nas areias de silicato [15]. As areias alumino-fosfatadas podem ser facilmente recuperadas. Neste processo as emissões atmosféricas, incluindo o cheiro, são bastante reduzidas durante as etapas de vazamento e de desmoldação, pelo que este processo deve ser utilizado quando se pretende respeitar os requisitos legislativos de controlo da qualidade do ar [19, 25]. O processo é aplicável a uma vasta gama de ligas metálicas, mas é pouco utilizado [15].

1.3.4 OS LIGANTES ORGÂNICOS

As resinas furânicas, fenólicas, ureia-formaldeído e acrílicas, entre outras, são constituintes orgânicos usados nas fundições como ligantes da areia. Os processos que utilizam estes ligantes foram desenvolvidos para resolver problemas de velocidade de endurecimento, resistência e colapsibilidade da moldação e melhoria na qualidade da peça metálica produzida. A utilização deste tipo de ligantes permite também o aumento de produtividade (a grande redução nos tempos de cura relativamente aos ligantes inorgânicos possibilita a automatização de certos sistemas).

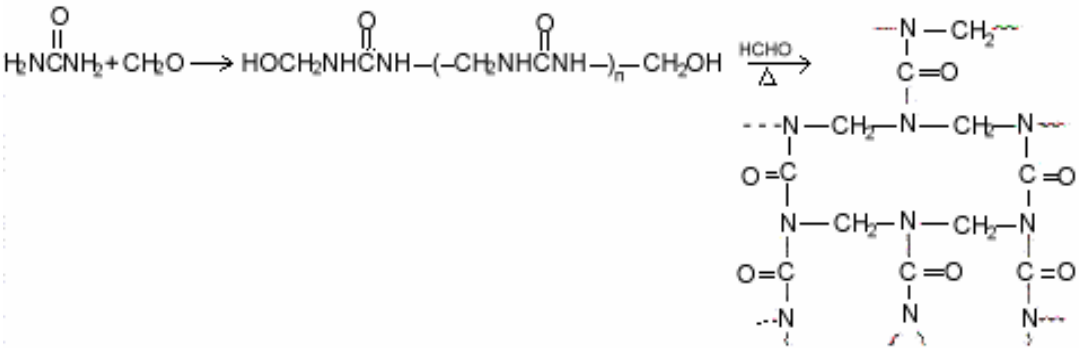
Nestes processos a água, podendo ser um constituinte do sistema ligante ou um sub-produto da reacção de cura das resinas, afecta a aglomeração química das areias, em maior ou menor extensão, provocando o enfraquecimento da moldação, ou do macho, e reduzindo o tempo de bancada.

Em contrapartida, com o aumento de produtividade decorrente destas resinas orgânicas, os problemas ambientais aumentaram. A crescente consciencialização da importância da qualidade ambiental exigiu a aplicação de algumas restrições. Na maioria dos países foi proibido o uso de compostos de crómio nos sistemas ligantes e têm sido aplicadas medidas que desaconselham a utilização de resinas contendo elevados teores de fenol e formaldeído [28]. Não deve ser esquecido que na etapa de mistura da areia com a resina há libertação de constituintes voláteis para o ambiente; por

outro lado, durante o vazamento uma porção das areias ligadas atinge temperaturas muito elevadas, resultando a libertação de produtos de decomposição dos ligantes orgânicos (produtos pirolíticos). Certos sistemas ligantes, como por exemplo, resinas com teores elevados de formaldeído, provocam efeitos severos ou mesmo nocivos no meio de trabalho, sendo obrigatório a instalação de ventiladores adequados.

1.3.4.1 Resina ureia-formaldeído

A resina ureia-formaldeído (resina UF) é obtida por reacção entre o formaldeído e a ureia, a pH neutro, de acordo com o seguinte esquema reaccional [29, 30]:



(4)

O aquecimento favorece a polimerização ramificada, provocando o endurecimento rápido da resina. A resina inicial, que é bastante reactiva e viscosa, juntamente com a areia pode bloquear o processo por entupimento das máquinas, ao fim de poucas horas de trabalho [31]. Processos de moldação que utilizem elevadas quantidades desta resina como ligante apresentam elevados teores de azoto.

1.3.4.2 Resina furânica

As resinas furânicas (resina FA) são obtidas por reacção do álcool furfurílico (FA) com o formaldeído a pH ácido. Quando a viscosidade da resina pretendida é atingida a solução resultante é neutralizada, a água é extraída e o polímero final é diluído com FA para reduzir a viscosidade e adquirir boa fluidez para a mistura com a areia [20]. O FA é bastante reactivo a diversos catalisadores ácidos e é um bom solvente de outras resinas.

As resinas furânicas concedem uma elevada coesão às areias. Quando o teor em FA é elevado, as areias exibem uma elevada expansão, que aumenta com a subida de temperatura (processos a quente ou temperado), tornando as moldações ou os machos mais rígidos; a temperaturas elevadas não ganham plasticidade, ficando pelo contrário quebradiças, podendo mesmo partir [31]. No entanto proporcionam uma excelente precisão dimensional, uma elevada resistência à formação de defeitos na interface areia-metal e decompõem-se rapidamente após o vazamento, promovendo a colapsilização e facilitando a extracção da peça vazada [15]. Estas areias possuem o cheiro característico do FA.

A modificação da resina furânica por adição de outros componentes, como por exemplo a ureia, o formaldeído ou o fenol, é vulgar, resultando grandes diferenças nas características da moldação, viabilizando variadas aplicações na fundição [20, 32]. Na Figura 1.3 apresentam-se alguns dos possíveis compostos intermédios formados durante a polimerização do FA [32, 33]. A modificação das resinas furânicas por ureia (resinas UF/FA) torna o processo mais económico, contudo produz moldações com teores elevados em água e em azoto. Outras vantagens da utilização das resinas furânicas modificadas por compostos monoméricos ou poliméricos são o fácil processamento, a baixa viscosidade e a menor libertação de formaldeído na preparação da areia.

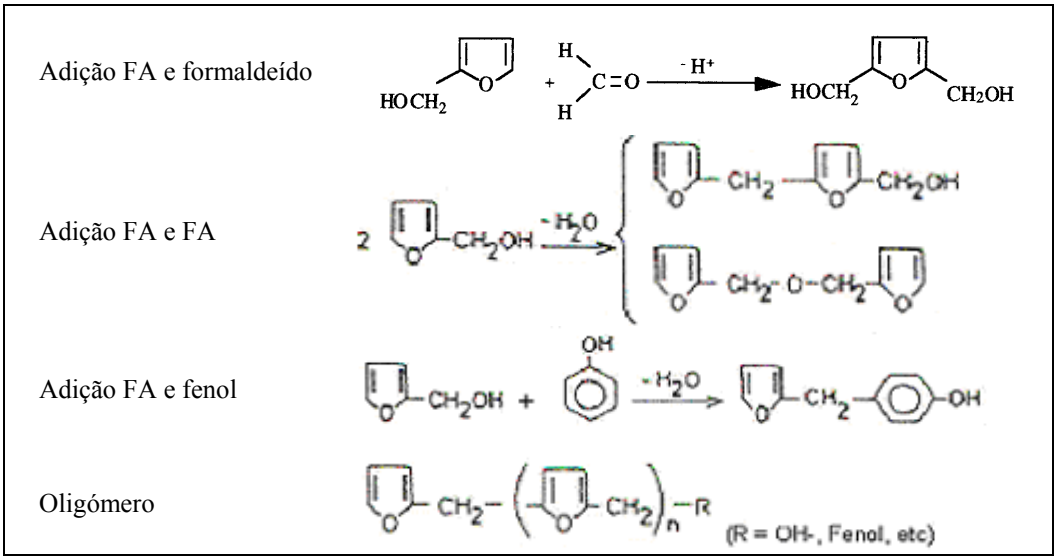


Figura 1.3 Compostos intermédios formados durante a polimerização ácida das resinas furânicas [32, 33].

1.3.4.3 Resinas fenólicas

As resinas fenólicas (resinas PF) usadas na fundição são oligómeros lineares de baixo peso molecular; são prepolímeros solúveis obtidos por reacção de polimerização de condensação do formaldeído nas posições *orto*- e *para*- do fenol (Figura 1.4). Quando a reacção é realizada em meio alcalino e com excesso de formaldeído (proporção fenol:formaldeído <1) obtém-se uma resina vulgarmente designada por resol, que se pode transformar rapidamente num polímero termorrígido[1], por originar intermediários de metilóis livres (hidroxilmetilfenóis) disponíveis para a reticulação das ligações [30, 34, 35]; durante as reacções há libertação de água. À temperatura ambiente o endurecimento das resinas resol é lento, daí ser recomendado o armazenamento em

[1] T***ermorrígidos*** ou Termoendurecíveis: classe de polímeros que não podem ser amolecidos ou moldados, isto é, permanecem rígidos sob acção de calor ou de pressão; o aquecimento pode causar endurecimento. São polímeros altamente reticulados, de rede tridimensional rígida, mas irregular [34].

locais que não excedam temperaturas de 20 ºC e em períodos inferiores a seis meses. A resina resol é fortemente catalisada na presença de ácidos, mas a reacção também ocorre na presença de aminas, como por exemplo a trietilamina [36].

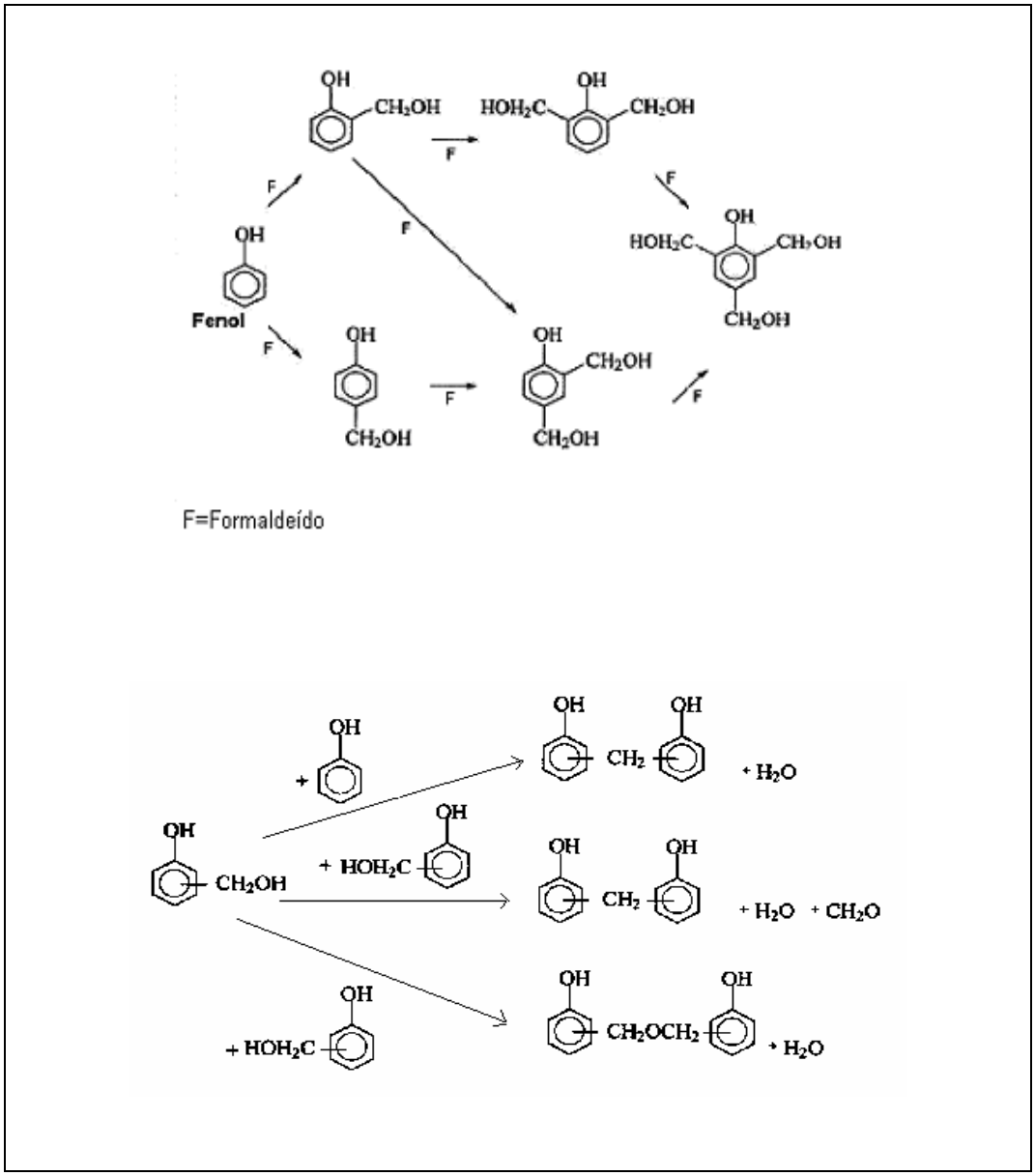


Figura 1.4 Compostos intermédios da polimerização de condensação entre o fenol e formaldeído [35, 36].

Em meio ácido e com excesso de fenol relativamente ao formaldeído, formam-se compostos intermediários de *orto*- e *para*-hidroximetilfenóis, que reagem rapidamente com o fenol, originando sólidos termoplásticos[2] de metilenodifenóis. Esta resina designada por novolac, apresenta uma estrutura menos ramificada que a resol (Figura 1.5).

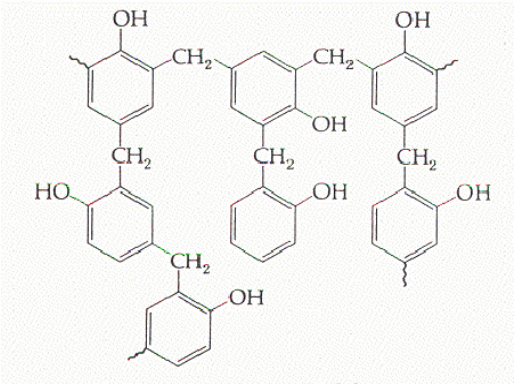


Figura 1.5 Estrutura ramificada de um oligómero de resina fenólica novolac [30].

A ausência de grupos metilol exige que, para a obtenção de um polímero termorrígido e quebradiço, seja feita a adição de um agente endurecedor (normalmente a hexametilenotetramina). Este efeito pode também ser conseguido por acção de calor ou de um catalisador, libertando-se formaldeído e amoníaco [34]; o endurecimento das resinas novolac também pode ser conseguido por adição de resinas fenólicas resol. Assim, as resinas novolac têm um tempo de armazenamento muito superior ao das resinas fenólicas resol.

O mecanismo de polimerização das resinas fenólicas é muito complexo e tem sido bastante estudado, recorrendo a técnicas analíticas de caracterização estrutural, como a

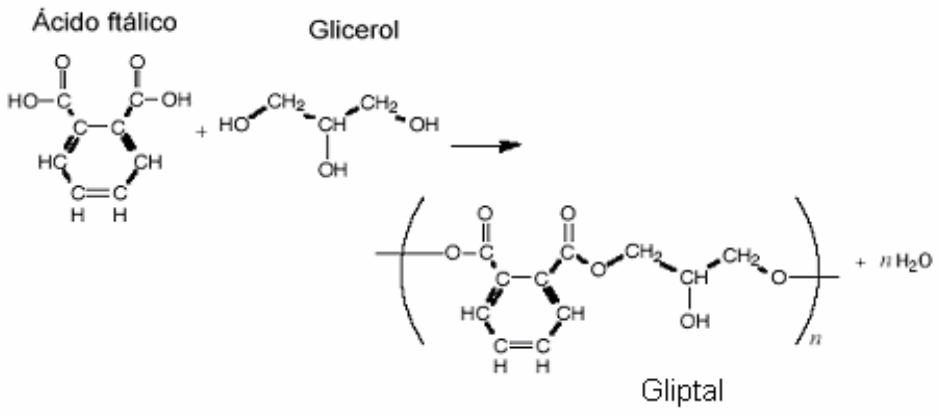
[2] ***Termoplástico:*** classe de polímeros que podem ser amolecidos e moldados por aquecimento, constituídos por cadeias moleculares flexíveis, lineares e ramificadas [34].

espectroscopia de infra-vermelho [37], a análise térmica [38], a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), a cromatografia [36] e a espectroscopia de massa [38, 39].

As resinas fenólicas possuem o cheiro característico de fenol. Existe um elevado número de resinas fenólicas usadas na aglomeração de areias de fundição, que diferem na composição, de modo a possuírem reactividade adequada para obtenção de uma moldação ou um macho com uma velocidade e rigidez variáveis de acordo com os objectivos do fundidor. As resinas que têm uma base de resina PF resol são vulgarmente designadas por resinas fenólicas alcalinas; contudo, a designação de resina fenólica ácida é atribuída às resinas que são catalisadas por ácidos fortes, no processo autossecativo (ver Tabela 1.1).

1.3.4.4 Resinas de alcido ou poliésteres

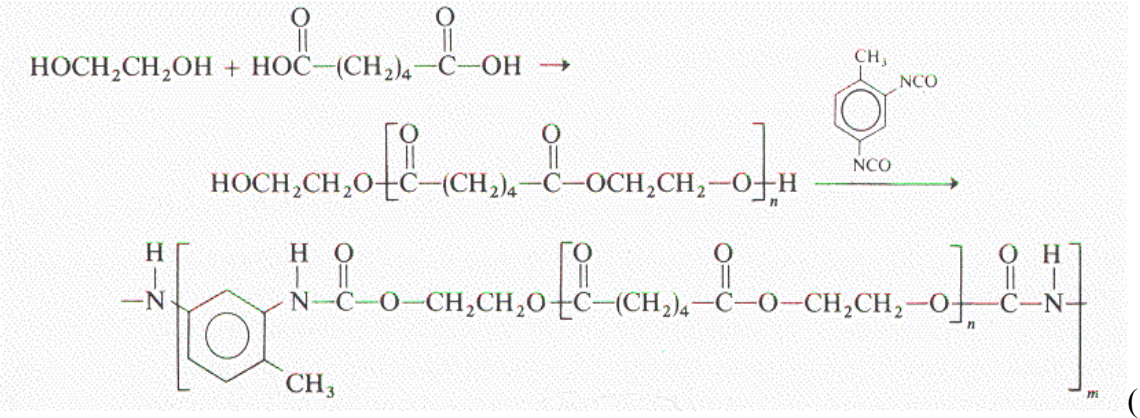
A reacção de condensação de álcoois e ácidos carboxílicos ou anidridos contendo cada um mais de um grupo funcional (-COOH e -OH) dá origem a poliésteres conhecidos por resinas de alcido (álcool + ácido) [40]. Uma destas resinas, designada por gliptal, é o polímero obtido na reacção entre glicerol e ácido ftálico em excesso, altamente reticulado, de rede tridimensional, sendo rígido a temperaturas da ordem dos 200 ºC:



(5)

1.3.4.5 Ligantes à base de isocianato

Os compostos com dois ou três grupos funcionais de isocianato reagem com compostos di- ou tríois para formar polímeros de poliuretano. Polímeros lineares são obtidos a partir de di-isocianatos e dióis (Esquema reaccional 6),



(6)

sendo obtidas estruturas reticulares rígidas com poli-isocianatos e polióis; éteres de baixa massa molecular e com grupos hidroxilo terminais são monómeros de diól típicos [30]. A existência de água em contacto com o isocianato provoca a hidratação do isocianato e libertação de CO_2 [30]:

$$CH_3\text{-}C_6H_3\text{-}(N{=}C{=}O)_2 + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}C_6H_3\text{-}(NH\text{-}COOH)_2 \rightarrow CH_3\text{-}C_6H_3\text{-}(NH_2)_2 + CO_2 \quad (7)$$

1.3.4.6 Resinas acrílicas

Os poliacrilatos são utilizados em indústrias tão distintas como a têxtil, a de produção de colas e tintas, a química, na engenharia civil e alimentar, mas também em situações onde lhe é exigido que não prejudique a saúde, como por exemplo, no fabrico de lentes de contacto ou em implantes no corpo humano [28]. Recentemente, com a necessidade de proteger o ambiente das emissões atmosféricas das fundições e

salvaguardar a saúde dos trabalhadores, têm sido apresentados sistemas de produção de moldações e machos menos nocivos, que usam ligantes à base de poliacrilato.

As resinas acrílicas usadas nas fundições são o poliacrilato de sódio ou derivados do ácido poliacrílico (Figura 1.6), que misturados com a água formam uma mistura gelificada. Dispondo somente do grupo -COOH para reagir, não geram os habituais problemas de emissões atmosféricas e cheiro [28]. Foram desenvolvidos processos que utilizam como ligante somente a resina acrílica ou misturas de resina acrílica e resina epoxy, em proporções variáveis, podendo conter no máximo 70% de resina epoxi [20].

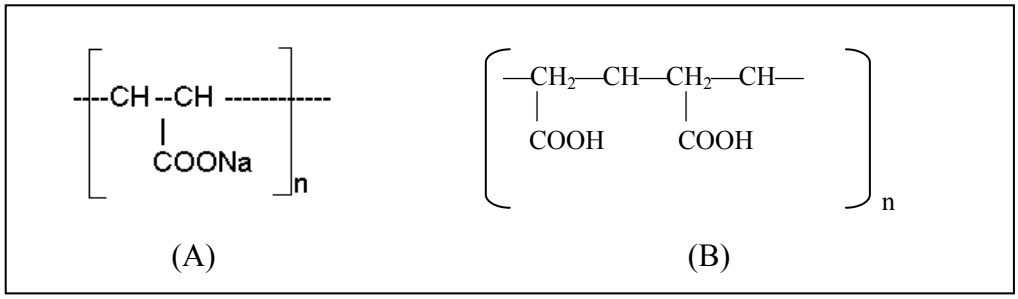


Figura 1.6 Estrutura do poliacrilato de sódio (A) e do ácido poliacrílico (B).

1.3.5 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO A FRIO OU AUTOSSECATIVOS

No processo autossecativo ("*no bake*") a areia é aglomerada por formação de polímeros termorrígidos de resinas furânicas, fenólicas (resol) ou furânicas modificadas, como as resinas UF/FA de elevado teor em água e em azoto (no máximo 15 e 10%, respectivamente) [20]. A resina, usada em quantidades máximas de 2% da massa de areia, é endurecida por polimerização de condensação, catalisada por um ácido. Os catalisadores mais comuns são os ácidos fosfórico, p-toluenossulfónico,

benzenossulfónico, xilenossulfúrico ou mistura destes; a quantidade de ácido concentrado usada varia entre 20 a 50% da massa de resina.

Na Tabela 1.2 apresentam-se as propriedades características das moldações e dos machos fabricados pelos processos mais vulgares de polimerização a frio. As areias misturadas apresentam fluidez adequada para o enchimento das caixas de moldação e bom endurecimento (cura); as propriedades do aglomerado vão depender dos teores de azoto, de água e de FA, mas em geral o vazamento pode ser efectuado passadas 3 a 4 horas. Para melhorar a ligação entre os grãos de areia inorgânicos e a resina orgânica é vulgar a incorporação de silano na resina (o silano mais utilizado contem um grupo funcional amina). A desmoldação é facilitada pela rápida decomposição destes ligantes durante o vazamento do fundido.

Quando se utilizam as resinas furânicas obtém-se água como subproduto da reacção de polimerização (ver 1.3.4.2), o que provoca diluição do ácido e redução da velocidade de cura, razão pela qual o catalisador utilizado é um ácido forte. Os ácidos sulfónicos aromáticos melhoram a reactividade das resinas furânicas, mas há emissão de gases sulfurados que originam porosidade na peça vazada, podendo ocorrer a retenção de sulfuretos em ferros fundidos. Utilizando areias furânicas são produzidas peças de grandes dimensões, precisas e de excelente acabamento superficial, sendo pequena a quantidade de areia relativa à de metal produzido (a razão de 2:1 é vulgar) [20]; a libertação relativamente elevada de formaldeído nas áreas de mistura da areia e de produção de machos é uma desvantagem ao utilizar a resina furânica como aglomerante [41].

Aglomerantes de baixo teor em ureia tornam-se mais reactivos com os ácidos sulfónicos aromáticos, enquanto que resinas contendo ureia são relativamente reactivas e rapidamente catalisadas pelo ácido fosfórico [15]. Ligantes isentos ou de baixo teor em azoto e em água são aconselhados para as fundições de aço, enquanto que os de médio ou elevado teor em azoto, de custo mais reduzido, são usados para fundições de ferro e outros metais [41].

Tabela 1.2 Propriedades características das moldações e dos machos fabricados por polimerização a frio ou autossecativos [20].

Tipo de ligante	**Resina FA/ ácido**[a]	**Resina PF/ ácido**	**Resina PF/ éster**	**Óleo uretano**	**Fenólico uretano**[b]	**Poliol uretano**	**Silicato de sódio/éster**	**Alunino-fosfatados**
Fluidez das areias	Boa	Fraca	Fraca	Fraca	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Fluxo das emissões gasosas	Baixo	Médio	Baixo	Médio	Elevado	Elevado	Baixo	Baixo
Temperatura óptima da areia (ºC)	27	27	27	32	27	27	24	32
Tempo de extracção da moldação da caixa[c] **(min)**	3-45	2-45	3-60	2-180	1-40	2-20	5-60	30-60
Resistência à humidade	Fraca	Fraca	Excelente	Boa	Boa	Boa	Muito fraca	Fraca
Resistência à argila e aos finos	Muito fraca	Muito fraca	Muito fraca	Fraca	Muito fraca	Muito fraca	Fraca	Fraca
Coesão das areias	Elevada	Média	Baixa	Elevada	Média	Média	Média	Média
Plasticidade térmica	Baixa	Média	Média	Baixa	Baixa	Baixa	Elevada	Baixa
Emissões atmosféricas (vazamento)	Média	Média	Baixa	Elevada	Média	Média	Nada	Nada
Resistência à erosão	Excelente	Excelente	Excelente	Fraca	Boa	Muito Fraca	Boa	Boa
Facilidade de desmoldação	Boa	Fraca	Boa	Muito fraca	Boa	Excelente	Muito fraca	Boa
Tamanho da moldação[d]	p, m, g	m, g	p, m, g	p, m	p, m, g	na	p, m, g	g
Tamanho do macho [d]	p, m, g	m, g	p, m	p, m	p, m	p, m	p, m, g	na
Metais não recomendados	-	-	-	-	-	Aço e ligas ferrosas	-	-

a) uso mínimo de N_2 para aço; b) necessário óxido de ferro para aço; c) tempos rápidos requerem equipamentos especiais; d) p=pequeno, m=médio; g=grande; na=não aplicável.

A aglomeração de resinas fenólicas ácidas (ver 1.3.4.3) é um pouco mais lenta que a das resinas furânicas. O ácido fosfórico não providencia uma velocidade suficientemente rápida de cura, sendo preferido o ácido sulfónico. A água não afecta significativamente o endurecimento das areias [15]. Recuperações de 70% são obtidas para areias fenólicas ácidas.

O processo de aglomeração das areias fenólicas alcalinas utiliza um sistema ligante composto por duas partes: a resina fenólica alcalina solúvel em água e um éster co-reagente líquido. A resina fenólica alcalina reage com o éster, produzindo primeiro um álcool, depois um sal metálico e, por fim, uma resina parcialmente polimerizada à temperatura ambiente. Como resultado, as areias não ficam tão fortemente ligadas como pelos processos autossecativos ácidos; o polímero obtido apresenta termoplasticidade adequada para permitir alguma expansão das areias, reduzindo os defeitos na peça vazada. A resistência máxima das areias é obtida quando a moldação e o macho são submetidos às temperaturas elevadas do vazamento [15, 42]. As emissões atmosféricas deste processo de fundição são baixas. O teor em azoto é baixo (inferior a 0,1%) e produz uma atmosfera pouco redutora. É vulgar o revestimento da superfície de moldação ou do macho, para evitar os defeitos de penetração. A resistência à erosão é boa, a formação de veios na peça vazada é reduzida e as peças obtidas apresentam boa superfície. Estas são as principais vantagens deste processo de aglomeração de areias. A resina e o co-reagente são solúveis em água o que facilita as operações de limpeza. Recuperações de 85 e 95% de areia são possíveis usando o sistema mecânico e térmico, respectivamente. As propriedades características para a obtenção de um bom aglomerado requerem o uso de 60% de areia velha (reutilizada) e 40% de areia nova [42].

As areias uretano são obtidas a partir de um sistema de três componentes, no qual um ligante (componente A) é misturado com um isocianato diluído (componente B) e com um catalisador contendo uma amina (componente C) (ver 1.3.4.5). Na Tabela 1.3 apresentam-se os processos de aglomeração que produzem areias de poliuretano [20]. Os ligantes utilizados (componente A) são óleos alquílicos, resinas PF ou compostos de

poliol. Nos processos que utilizam resina fenólica pode ser dispensado o catalisador [20]. As reacções de polimerização não produzem água nem qualquer outro sub-produto (ver 1.3.4.5), são exotérmicas e muito rápidas; trinta segundos após a mistura dos constituintes a moldação pode ser separada da caixa e manuseada, o que possibilita a automatização do processo de fundição. Os polímeros de uretano aglomeram as areias mais fortemente do que as resinas PF alcalinas. Durante a cura há emissão de aminas para o ambiente de trabalho, que têm cheiro e são tóxicas, sendo recomendável a exaustão química.

Tabela 1.3 Processos de aglomeração para formação de areia poliuretano

Processo	Componente A	Componente B	Proporção A:B	Componente C
Óleo uretano (alquílicas uretano, alquílicas óleo uretano)	Óleo alquílico, tipo resina (1 a 2% da massa de areia)	MDI [(a)] (18 a 20% da parte A).		Amina líquida e sal metálico (2 a 10% da massa de A)
Fenólico uretano	Resina PF dissolvida numa mistura de solventes (0,7 a 2% da massa de areia)	Isocianato polimérico, do tipo MDI, dissolvido em solventes	50:50 ou 60:40 [(b)]	Derivados diluídos da piridina (aminas e solventes): - fenilpropilpiridina ou - trietilamina (0,4 e 8% da massa de A)
Poliol uretano	Poliol dissolvido numa mistura de solventes (resina PF) (0,7 a 1,5% da massa de areia)	Isocianato polimérico, do tipo MDI dissolvido em solventes	50:50	Amina
Fenólico uretano de caixa fria	Resina PF diluída	Isocianato polimérico diluído em difenilme_ tanato-4,4'-diisocianato		Amina terciária volátil: - trietilamina (processo Ashland), - dimetiletilamina ou - dimetilisopropilamina.

a) MDI = metil-di-isocianato polimérico; b) a proporção A:B de 60:40 é recomendada quando o metal fundido é mais sensível aos gases libertados (azoto, por exemplo).

Nas areias óleo-uretano a reacção de polimerização segue um mecanismo de duas etapas, esquematizado na Figura 1.7: na primeira fase há formação de um poliuretano que proporciona resistência suficiente às areias para retirar a moldação ou o macho da

caixa, e na segunda ocorre a oxidação do poliuretano pelo oxigénio atmosférico e secagem das areias, reacção que é acelerada pela presença dos elementos metálicos presentes no componente C; esta etapa do processo depende da espessura da secção de areia, da forma da moldação e da temperatura: é relativamente lenta à temperatura ambiente, mas um aquecimento entre 150 e 205 ºC durante cerca de uma hora pode acelerar a reacção [15, 20]. O óxido de ferro é um aditivo usado por este processo para a obtenção de uma atmosfera pouco redutora durante o vazamento de ligas ferrosas e de aço, minimizando os defeitos na superfície da peça vazada em fundição.

$$\text{Óleo alquílico resinoso} + \text{isocianato polimérico} + \text{Catalisador} \longrightarrow \underset{\text{(polimerização parcial)}}{\text{Uretano alquílico}}$$

$$\text{Uretano alquílico} + O_2 + \text{exsicante metálico} \longrightarrow \text{Polímero rígido de uretano}$$

Figura 1.7 Sistematização do processo de polimerização nas areias óleo-uretano**.**

No processo fenólico uretano é a resina PF que providencia o -OH para se combinar com o isocianato e formar o aglomerante de uretano. O endurecimento é atingido numa fase única e com grande intensidade. É um processo aplicável a ligas ferrosas e não ferrosas. Para a obtenção de bons acabamentos da superfície, em especial nas ligas de aço, é vulgar a adição de óxido de ferro à areia [15].

O processo poliol uretano foi desenvolvido para providenciar uma fácil colapsilização da areia aglomerada na fundição de ligas leves (alumínio e magnésio, por exemplo), na qual a temperatura de metal fundido não é suficiente para quebrar as forças de ligação das areias fortemente ligadas pelo processo fenólico uretano e de óleo uretano, o que dificulta a operação de desmoldação.

1.3.6 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO COM GÁS OU DE CAIXA FRIA

Nos processos de polimerização de caixa fria ("*Cold Box*") a areia misturada com o ligante é introduzida numa caixa de moldação, ou de macho, e a reacção é catalisada por acção de um gás, vulgarmente SO_2 ou CO_2. Os ligantes utilizados são resinas fenólicas alcalinas, resinas furânicas, resinas acrílicas ou ligantes com isocianato. A temperatura e a humidade são dois parâmetros que precisam de ser controlados rigorosamente; moldações e machos quando produzidos a temperaturas mais baixas que a ideal necessitam de mais catalisador, para compensar a redução da velocidade da reacção, e, consequentemente, há maior emissão de poluentes gasosos. As propriedades características das moldações e dos machos fabricados por processos de polimerização por gás ou em caixa fria estão indicadas na Tabela 1.4.

A aglomeração da areia com resina fenólica alcalina é idêntica à do processo autossecativo (ver 1.3.5), sendo neste caso utilizado um éster volátil. O formato de metilo ($HCOOCH_3$) é o éster mais usado (p.e.=31,5 ºC), não sendo muito dispendioso; pode ser obtido num gerador de vapor ou introduzido numa corrente de CO_2.

A aglomeração de areias misturadas com resina fenólica alcalina também pode ser obtida por passagem de uma corrente de CO_2. Este gás provoca um aumento de acidez das areias, activando a reacção exotérmica de polimerização entre os grupos ligantes da resina e favorecendo a formação de uma estrutura reticulada tridimensional, rígida [43]. Areias de carácter alcalino como a olivina não são aconselháveis para este processo. A coesão das areias e a qualidade das peças produzidas são boas. A coesão é idêntica à das areias fenólicas alcalinas ligadas por éster, anteriormente referidas, sendo contudo obtida uma melhor qualidade nas peças metálicas produzidas. Os problemas de

Tabela 1.4 Propriedades características das moldações e dos machos fabricados por polimerização com gás [20].

Tipo de ligante	Resina PF/éster	Resina FA/SO_2	Resina acrílica/CO_2[a]	Fenólico uretano/amina[b]	Silicato de sódio/CO_2
Fluidez das areias	Fraca	Boa	Excelente	Boa	Muito fraca
Fluxo das emissões gasosas	Baixo	Baixo	Elevado	Elevado	Médio
Temperatura óptima das areias (ºC)	34	32	24	24	24
Resistência à humidade	Média	Elevada	Média	Média	Baixa
Tempo de cura	Médio	Elevado	Elevado	Elevado	Médio
Resistência após cura	Boa	Boa	Boa	Boa	Muito fraca
Resistência à argila e aos finos	Muito fraca	Muito fraca	Muito fraca	Muito fraca	Fraca
Tempo de bancada	Fraca	Boa	Excelente	Fraca	Fraca
Coesão das areias	Baixa	Média	Elevada	Elevada	Baixa
Plasticidade térmica	Baixa	Nenhuma	Baixa	Baixa	Elevada
Emissões atmosféricas (vazamento)	Baixa	Baixa	Média	Elevada	Nenhuns
Resistência à erosão	Excelente	Excelente	Fraca	Boa	Boa
Resistência à formação de fissuras	Boa	Fraca	Boa	Fraca	Fraca
Facilidade de desmoldação	Boa	Excelente	Boa	Boa	Muito fraca
Tamanho da moldação[c]	p, m	p, m	p, m	p, m	p, m, g
Tamanho do macho[c]	p, m	p, m	p, m	p, m	p, m, g
Metais não recomendados	-	-	-	-	-

a) desenvolvidos ligantes específicos por tipo de liga; b) necessário óxido de ferro para aço; c) p=pequeno, m=médio; g=grande.

armazenamento e de cheiro são reduzidos, pois as resinas utilizadas possuem baixos teores de formaldeído e de fenol livres (<0,3 e <1%, respectivamente).

As areias misturadas com resina FA e um hidroperóxido orgânico (peróxido de etilcetona e metilo) são aglomeradas por insuflação de SO_2, pois este gás dissolve-se na água existente na resina e promove a formação de um complexo grupo de ácidos, incluindo o ácido sulfúrico, que endurecem o ligante furânico por reacção de polimerização da resina [15]. A areia misturada com o sistema aglomerante é fluida e apresenta um longo tempo de vida. A rigidez é obtida ao fim de aproximadamente uma hora; o tempo de bancada destas areias é de 12 a 24 horas. A temperatura recomendada para adição do gás é de 25 a 40 ºC, embora a cura seja melhorada com passagem de uma corrente de ar quente a 95 ºC. Para aumentar a coesão da moldação e a resistência à humidade é adicionado um silano diluído em metanol [15, 20]. Neste processo surgem problemas de aderência da resina às ferramentas, corrosão do equipamento ferroso, absorção de enxofre nos ferros fundidos e perigo de escape de SO_3 para a atmosfera [15].

Na aglomeração de areias por resina acrílica com ou sem modificação por resina epoxi (ver 1.3.4.6) também é usado um hidroperóxido orgânico que reaje com SO_2 ou CO_2 insuflado, formando radicais livres que promovem a reacção de polimerização e endurecimento da resina [15, 20]. Estes ligantes conferem uma boa adesão à areia, tornando-a insensível a variações climatéricas, à qualidade e humidade da areia usada, dispensando o uso de aditivos [20, 28]. A fabricação dos machos exige um forte batimento das areias ligadas na caixa; podem ser armazenados pois só ao fim de uma semana é que se tornam quebradiços [28]. A ausência de azoto e de água no sistema aglomerante minimizam a formação de poros [20]. Estas areias acrílicas têm aplicações específicas para as fundições de metais ferrosos e não-ferrosos. As areias aglomeradas sofrem erosão durante o vazamento de ligas ferrosas, sendo aconselhável o uso de um revestimento refractário na cavidade da moldação e na superfície dos machos, quando se utilizam ligantes 100% acrílicos [20]. Após o vazamento, a separação das areias de macho é boa. As superfícies da peça metálica produzida raramente apresentam fissuras

e defeitos de expansão térmica [28]. Em fundições de bronze e alumínio não surgem dificuldades de colapso de machos, causado pelas baixas temperaturas do vazamento [28]. Este processo tem a vantagem de usar resinas não inflamáveis e que podem ser armazenadas durante muito tempo, pois não são sensíveis a variações da temperatura [28]. Os custos da produção dos machos são aceitáveis [28].

As moldações fenólicas uretano (processo *"Ashland"* ou *"Isocure"*) são obtidas por aglomeração da areia com um sistema de três componentes, idêntico ao usado no processo autossecativo (ver 1.3.5) sendo usada uma amina volátil (componente C), dimetiletilamina ou a trietilamina, produzida num gerador de gás ou vaporizada em corrente gasosa de N_2 ou CO_2, obtendo-se uma cura rápida [15]. Este sistema contém 3 a 4% de azoto e elevado teor em carbono (proveniente das resinas e das soluções de diluição usadas para reduzir a viscosidade das resinas), daí ser vulgar a aplicação de aditivos, tais como o óxido de ferro. A temperatura ideal deste processo é de 20 a 25 ºC; se o processo for realizado a temperaturas mais baixas é conveniente aumentar o teor de amina, resultando aumento das emissões atmosféricas e do tempo de cura; a temperaturas mais elevadas é adicionada menor quantidade de catalisador mas o tempo de bancada da areia aglomerada é reduzido [44]. É indispensável a exaustão química dos gases, por lavagem com ácido sulfúrico diluído, resultando um sal de sulfato de amina. Em fundições de elevada produção esta amina é por vezes reciclada quimicamente, apresentando vantagens económicas e ecológicas [20]. O processo de moldação em areia fenólica uretano permite a automatização e a produção de peças de elevada precisão dimensional [15].

Num estudo sobre a qualidade do ar durante o vazamento de aço (1580 ºC) em moldação de areias de silicato de sódio endurecidas com éster que continha no seu interior um macho de poliacrilato endurecido com CO_2, foi concluído que as substâncias gasosas emitidas em maior quantidade foram o acetato de etilo e o ácido acético (0,57 mg/m^3), seguidos de clorobenzeno, benzeno, acetona, etanol e tolueno, com concentrações de 0,34, 0,21, 0,10, 0,10 e 0,08 mg/m^3, respectivamente. Estes valores foram bastante inferiores aos permitidos pela legislação, sendo considerado que o risco

químico destas areias acrílicas reside na possibilidade de formação de copolímeros com outras substâncias [28]. Noutro estudo em que foi usada uma resina poliacrílica ácida endurecida com éster houve detecção de emissão de monóxido e dióxido de carbono (constituintes maioritários) e de hidrocarbonetos alifáticos, aldeídos, cetonas, ácido acético, benzeno, tolueno e xileno [45].

1.3.7 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO COM LIGANTES ORGÂNICOS A QUENTE

A aglomeração de areias de fundição pode também ser efectuada por processos que envolvem aquecimento. As areias secas são ligadas por resinas líquidas termoendurecíveis e por catalisadores que não actuam à temperatura ambiente, mas que se dissociam a partir dos 65 ºC, originando os ácidos fortes que promovem a rigidez da resina. As moldações ou os machos podem ser rapidamente retirados da caixa e a cura é completada ao fim de cerca de 1 hora. Embora seja uma reacção exotérmica é por vezes necessário um aquecimento adicional das moldações ou dos machos fabricados pelo processo de caixa quente. O aquecimento aumenta o tempo da produção e está associado à indesejável libertação de poluentes [15]. Na Tabela 1.5 indicam-se algumas propriedades características das moldações e dos machos fabricados por processos de polimerização a quente.

Nos processos de caixa quente são usadas resinas fenólicas, resinas furânicas ou resinas furânicas modificadas com fenol, que contêm sempre ureia e formaldeído. Em relação às resinas fenólicas, as resinas furânicas apresentam menor tempo de cura, melhor desmoldação e menos problemas de gestão de resíduos, pois não contêm fenol. A temperaturas elevadas são produzidos machos quebradiços, resultando superfícies fracas. O tempo de bancada destes sistemas é bastante elevado [31]. Este processo tem

Tabela 1.5 Propriedades características das moldações e dos machos fabricados por polimerização a quente [20].

Tipo de ligante	**Caixa quente (Resina FA)[a]**	**Caixa quente (Resina PF)**	**Caixa morna[a]**	**Carapaça**	**Óleo[b]**
Fluidez das areias	Boa	Fraca	Boa	Excelente	Fraca
Fluxo das emissões gasosas	Elevado	Elevado	Médio	Médio	Médio
Temperatura da caixa (ºC)	200-250	260	150-230	150-300	205
Tempo de aquecimento na caixa (s)	10 a 30	10 a 30	10 a 30	10 a 30	-
Resistência à humidade	Fraca	Boa	Boa	Excelente	Boa
Tempo de cura	Elevado	Médio	Elevado	Elevado	Baixo
Resistência após a cura	Fraca	Fraca	Fraca	Boa	Muito fraca
Tempo de bancada	Fraca	Fraca	Fraca	Excelente	Boa
Resistência à argila e aos finos	Muito	Fraca	Muito	Fraca	Fraca
Plasticidade térmica	Baixa	Média	Baixa	Média	Média
Coesão das areias	Elevada	Elevada	Elevada	Elevada	Média
Emissões atmosféricas (vazamento)	Média	Média	Média	Média	Média
Facilidade de desmoldação	Boa	Fraca	Boa	Fraca	Boa
Tamanho da moldação[c]	na	-	na	p, m	na
Tamanho do macho[c]	p, m, g	p, m, g	p, m, g	p, m	p, m
Metais não recomendados	-	Aço	-	-	-

a) uso mínimo de N_2 para aço; b) necessário óxido de ferro para aço; c) p=pequeno, m=médio; g=grande; na=não aplicável.

grande aplicação em fundições de ferro fundido cinzento na indústria automóvel para a produção de complicados machos e moldações que exigem elevada coesão e baixos custos.

Nos processos de caixa morna são usadas resinas de elevado teor em FA (cerca de 70%), modificadas com resinas UF e PF, resultando baixas quantidades de água (< 5%) e de azoto (< 2,5%). Os catalisadores podem ser sais aquosos de cobre ou de derivados aromáticos do ácido sulfónico, misturados com metanol [31]. Para impedir a expansão característica das resinas furânicas faz-se a adição da resina reactiva UF, que contribui para a coesão a quente e a decomposição térmica; também se pode adicionar resina PF, menos reactiva, mas que melhora a coesão a frio dos grãos de areia e a resistência à erosão. A utilização de sistemas com diferentes formulações provoca alterações no produto final, como se pode verificar através dos resultados apresentados na Tabela 1.6.

No processo de carapaça ("*Shell*" ou "*Croning*") os grãos de areia são revestidos com resinas fenólicas novolac e por hexametilenotetramina; o endurecimento dá-se num modelo aquecido a temperaturas de 150 a 300 ºC, durante 3 a 5 minutos [15]. A secção da areia que está próxima do modelo metálico endurece, formando a carapaça; a mais afastada não aglomera e é removida para reutilização. Para finalizar a polimerização da resina, homogeneizar a estrutura e maximizar a resistência das areias, a carapaça é colocada em estufa (250 a 600 ºC), num intervalo de tempo curto (10 minutos a 20 segundos, respectivamente), para evitar a decomposição do ligante; o tempo de armazenamento das carapaças é muito longo [15, 20]. O amoníaco é um composto resultante da reacção de polimerização. As resinas utilizadas podem ser líquidas (ou dissolvidas em solvente adequado) se o revestimento for efectuado à temperatura induzida pelo calor libertado durante a reacção (processo morno), ou resinas sólidas, se for efectuado a quente. Usando um intervalo de temperaturas optimizado consegue-se uma boa espessura de carapaça, uma óptima fluidez de areia e a alteração superficial é mínima. É usual a utilização de estearato de cálcio (4 a 6% da massa de resina) e de óxido de ferro, como aditivos para lubrificação da areia e para prevenção de formação

Tabela 1.6 Influência da composição do aglomerante nas características do macho fabricado num sistema de caixa morna [31]

Composição do aglomerante	Composição da resina	FA (%)	65	40	20	25
		PF (%)	10	10	20	35
		UF (%)	20	45	60	40
		outros (%)	5	5	-	-
	Catalisador	Tipo	Solução aquosa de 35% $CuCl_2$	40% de tosilato de cobre em metanol	Solução aquosa de sais de anónio e ureia	Solução aquosa de sais de amónio, ureia e ácido orgânico
		(Teor; %)[a]	(25%)	(15%)	(15%)	(15%)
	Aditivo	óleo mineral	-	-	15% da massa de ligante	15% da massa de ligante
Características do macho fabricado	Análises no macho[b]	Água	3%	5%	14%	10%
		N_2	2,7%	6,0%	9%	7,5%
	Alterações observadas		O elevado teor de FA provoca expansão e quebras nos machos. Não há problemas de formação de pequenos orifícios provocados pela libertação de azoto.	A redução de FA elimina o problema de formação de fissuras no macho, piorando a fluidez e o tempo de bancada das areias.	A redução de FA e o aumento de UF e PF mantem a reactividade. Aumenta o teor de água, dificultando a cura e melhorando a fluidez das areias. Surgem problemas ambientais relacionados com o formaldeído.	A redução de FA elimina os problemas de fissura. O teor de água é suficiente para melhorar a fluidez das areia, sem surgirem as dificuldades de cura. Estes teores de UF reduzem as emissões de N_2 e o teor de formaldeído livre, relativamente à situação anterior, melhorando a reactividade. Problemas ambientais provocados pelo formaldído são reduzidos.

a) quantidade percentual baseada na massa de ligante ; b) produtos resultantes do endurecimento da areias de macho.

de fissuras por expansão térmica, respectivamente. A permeabilidade à passagem de ar e de gases através da moldação é boa em carapaças de pequena espessura, reduzindo os defeitos de superfície da peça vazada. A resistência ao calor do vazado é limitada, porque ocorre decomposição do polímero [15]. Este processo usa pequenas quantidades de areia e permite a produção em série de peças com formas complexas. Os custos de acabamento mecânico das peças vazadas são reduzidos, sendo garantidas uma boa homogeneidade e qualidade das peças produzidas em série. Estas vantagens tornam o processo de moldação em carapaça mais económico que o da moldação em areia verde, apesar de se obterem areias residuais que não são economicamente recicláveis [15].

Os machos também podem ser obtidos por um processo que utiliza o calor para aglomerar misturas de areia, cereais, água e um ligante, que pode ser óleo de linhaça, óleos vegetais, resinas UF ou PF resol ("*Core-Oil*" ou "*Oven Bake*"). A mistura destes componentes produz uma areia humedecida que é compactada numa caixa de macho, à temperatura ambiente, com batimentos manuais que conferem coesão e formas adequadas para extracção da areia da caixa; a cura é obtida durante a secagem em forno quente [20]. A quantidade de agente cerealífero utilizada deve ser a mínima porque promove a libertação de gás; assim, para aumentar a coesão da areia é preferível aumentar o tempo de mistura entre cereal e água; também é vulgar a adição de bentonite (sódica e/ou cálcica), reduzindo a libertação de gases. O teor de água também deve ser controlado e não deve exceder os 3,5%. A utilização de resina UF favorece a operação de desmoldação, sendo utilizada preferencialmente em fundições de não-ferrosos e especialmente na de alumínio.

1.3.8 DIFERENÇAS ENTRE AS MOLDAÇÕES EM AREIAS PARA LIGAS FERROSAS E NÃO FERROSAS

Os conceitos básicos associados às moldações a utilizar para ligas ferrosas e não ferrosas são comuns, diferindo fundamentalmente no tamanho dos grãos de areia: nas

fundições de metais não-ferrosos as areias são mais finas do que nas de metais ferrosos. Moldações em areia verde para fundição de não-ferrosos utilizam geralmente um menor teor de bentonite do que para os não ferrosos. As areias de moldação para produção de peças em alumínio e magnésio contêm vulgarmente agentes protectores, tais como fluoreto e fluoroboratos de amónio e potássio, enxofre, ácido bórico, dietileno glicol e hexacloreto de benzeno, para impedirem a reacção entre o metal reactivo e a fase gasosa existente no molde durante o vazamento e a solidificação.

1.3.9 CONSUMO DAS AREIAS DE MOLDAÇÃO

Os tipos de moldações mais utilizados são os de areia verde, os autossecativos para moldação e caixa fria para machos. Nos anos 90 os processos de areias autossecativas predominaram, tendo surgido o uso de resinas fenólicas-uretano no processo de caixa-fria. Nos próximos anos prevê-se a expansão do mercado para os processos de caixa-fria e aparecimento de novos sistemas de ligantes, menos nefastos para o ambiente; factores como a minimização da poluição impõem certas exigências, tais como a de redução dos níveis de formaldeído e de fenol, que condicionam a evolução dos ligantes, podendo vir a acontecer que os processos de caixa quente deixem de ser utilizados. Uma breve evolução histórica nos processos de fundição está apresentada na Tabela 1.7 [28].

Tabela 1.7. Evolução dos processos de fabricação de moldações e de machos [28].

1940	Areia verde e seca utilizando materiais naturais, argilas, amido, óleos vegetais
1950	Areia de silicato de sódio/CO_2; areias FA autossecativas
1960	Processo de caixa quente; areias fenólicas com polimerização a frio
1970	Areias fenólicas alcalinas, areias de silicato sódio/éster
1980	Areias de óleos alquílicos, areias de uretano,
1990	Acrilatos, carbonatos polialquilenos

A nível nacional tem vindo a aumentar a incorporação de bentonites nas areias verdes e de resinas furânicas e fenólicas alcalinas nas areias autossecativas. Estima-se que em Portugal cerca de 80 a 90% dos processos de moldação sejam os de areia verde (ligada com bentonite), na maioria aplicada em ligas ferrosas; o processo autossecativo, usando resinas furânicas ou fenólicas alcalinas, é vulgarmente usado para o fabrico de machos e de moldações a utilizar com ligas de não ferrosos; estima-se que neste processo se use cerca de 6% da areia total consumida nas fundições [4].

Os dados estatísticos fornecidos pela Ashland Química Portuguesa revelam que as resinas mais consumidas nos últimos anos em Portugal, pela indústria da fundição, são as utilizadas nos processos autossecativos, usando areias furânicas, fenólicas alcalinas endurecidas por éster, fenólicas uretano e fenólicas ácidas, e também as resinas utilizadas no processo de caixa quente, como indicam os valores registados na Tabela 1.8. Nesta tabela constata-se que as resinas de maior consumo são as fenólicas alcalinas, caracterizadas por possuirem valores de fenol mais baixos, que se enquadram nos valores recentemente legislados no Decreto-Lei n.º 82/2003 [46], permitindo assim reduzir as emissões atmosféricas.

Tabela 1.8 Estimativa do consumo de resinas orgânicas para produção de areias de fundição na indústria portuguesa [(a)].

Tipo de resina	**Consumo de resinas (t/ano)**						
	1997	**1998**	**1999**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**
Furânica	275	300	500	520	520	450	400
Fenólica alcalina	500	350	450	700	700	580	550
Fenólica ácida	350	200	250	0	0	0	0
Fenólica uretano	300	550	550	500	580	530	500
Resinas usadas no processo de caixa quente		180	160	160	160	120	120
TOTAL	1425	1580	1910	1880	1960	1680	1570

a) dados fornecidos pela Ashland Química Portuguesa, Lda.

A redução do consumo de resinas fenólicas ácidas deve-se aos valores elevados de fenol livre característicos deste tipo de resina (cerca de 10 a 15%), que são superiores aos aceites pela legislação (Decreto-Lei 82/2003) [46]. As resinas furânicas não estão ainda sujeitas a limitações legislativas; por outro lado, utilizando as resinas FA são fabricadas moldações e machos de maior resistência, produzindo-se peças metálicas de qualidade superior às obtidas pelo processo autossecativo com resinas PF alcalinas endurecidas por éster. No entanto, apesar destas vantagens, os processos que utilizam as resinas furânicas não são mais utilizados na indústria da fundição, por causa do elevado custo do FA.

Em conclusão, nenhum dos sistemas existentes satisfaz na totalidade os requisitos desejáveis, pelo que estão sempre a surgir novas soluções e novos produtos, o que dificulta a possibilidade de implementar uma gestão global de resíduos gerados na indústria da fundição.

1.4 ASPECTOS AMBIENTAIS DO PROCESSO DE FUNDIÇÃO

Na Tabela 1.9 estão discriminados os dados estatísticos de produção anual de ligas ferrosas e não ferrosas a nível mundial, europeu e nacional [47, 48]. Nos países da União Europeia foram produzidos em 1996 cerca de 10 milhões de toneladas de ligas ferrosas, tendo os produtos não ferrosos atingido uma produção apenas de cerca de 2 milhões de toneladas [7, 9]. Num estudo efectuado sobre a evolução da produção a nível mundial europeu e nacional, entre 1992 e 1996, foi verificada uma estabilidade relativa à produção de metais ferrosos e de metais não ferrosos, verificando-se uma ligeira tendência de subida na produção de ferro nodular e de descida na produção de ferro cinzento e ferro maleável. Em 1996 existiam em Portugal 217 fundições, das quais 124 produziam peças em ligas ferrosas e 93 em ligas não ferrosas [7]. No ano de 2001 não houve variação muito significativa na produção de ligas ferrosas relativamente aos

valores de 1996, mas houve um grande crescimento na produção de ligas não ferrosas, correspondente ao aumento de produção de ligas leves e de cobre: em 1996 foram produzidas 10,8 t de ligas leves e 0,4 t de ligas de cobre; em 2001 a produção cresceu para 17,8 t de ligas leves e 5,9 t de ligas de cobre.

Tabela 1.9 Produção no sector da fundição [47, 48].

	Produção de ligas ferrosas (%)					**Produção de ligas não-ferrosas (%)**				
	Total	**Ferro cinzento**	**Ferro nodular**	**Ferro maleável**	**Aço**	**Total**	**Ligas leves**	**Ligas de cobre**	**Ligas de zinco**	**Outras**
Nível Mundial (1995)	86,4 ($48,5x10^6$ t)	61,0	25,6	2,5	10,9	13,6 ($7,66x10^6$ t)	72,0	15,6	10,3	2,1
Nível Europeu (1996)	82,0 ($10,0x10^6$ t)	58,4	35,1		6,5	18,0 ($2,18 x10^6$ t)	73,2	15,3	10,9	0,6
Nível Nacional (1996)	87,5 ($94,3 x10^3$ t)	47,6	29,2	5,3	17,9	12,5% ($13,5 x10^3$ t)	80,4	3,3	9,3	7,0
Nível Nacional (2001)	79,7 ($100,0 x10^3$ t	33,7	51,4	0,1	14,4	20,3 ($25,45 x10^3$ t	70,0	23,4	6,1	0,5

A fundição portuguesa consome anualmente cerca de 75 mil toneladas de areias novas [10], sendo referidos os seguintes consumos médios diários por fundição: 9,5 a 12 t para moldação em areia verde e 3,5 a 4,5 t para a moldação em areia autossecativa [4].

Os produtos residuais gerados nas fundições estão directamente relacionados com o tipo de forno, as tecnologias usadas e o tipo de metal produzido (fundições de aço podem produzir resíduos contendo níquel e crómio, e as de ligas não-ferrosas podem conter chumbo, zinco, cádmio, entre outros). Cada operação integrada no processo de fundição apresenta aspectos ambientais típicos que são sintetizados na Tabela 1.10.

Tabela 1.10 Principais aspectos ambientais resultantes do processo de fundição [7].

Etapas	Efluentes líquidos	Emissões Atmosféricas	Resíduos Sólidos
Fusão, Vazamento e Arrefecimento	Água de refrigeração[(a)] Água de extinção de incêndio[b]	Poeiras Fumos Gases [(c)]	Escórias Projecções metálicas Termopares Embalagens Refractários Restos de aditivos Óleos e lubrificantes Sucatas metálicas Componentes danificados[(b)]
Preparação das areias	Água de extinção de incêndio[(b)]	Poeiras Gases[(c)]	Areias Poeiras e lamas de instalações de aspiração e de despoeiramento Embalagens Restos de aditivos e ligantes Óleos e lubrificantes Componentes danificados[(b)]
Macharia	Água de extinção de incêndio[(b)]	Poeiras Gases[(c)]	Fragmentos de machos Poeiras e lamas de instalações de aspiração e de despoeiramento Restos de aditivos e ligantes Lamas de pinturas Óleos e lubrificantes Componentes danificados[(b)]
Moldação	Água de extinção de incêndio[(b)]	Poeiras	Areias Machos queimados Poeiras e lamas de instalações de aspiração e de despoeiramento Óleos e lubrificantes Componentes danificados[(b)]
Acabamento (desmoldação, decapagem, rebarbagem)	Água de extinção de incêndio[(b)]	Poeiras	Aparas, limalhas e poeiras Granalha Abrasivos Poeiras e lamas de instalações de aspiração e de despoeiramento Óleos e lubrificantes Componentes danificados[(b)]

a) podem ser produzidos em condições especiais como por exemplo, arranque, afinação e paragem; b) podem ser produzidos em condições de emergência (incidentes e acidentes); c) dependententte do sistema de fusão usado.

1.4.1 EFLUENTES LÍQUIDOS

Os efluentes líquidos são provenientes de águas de refrigeração e, eventualmente, de sistemas para redução de emissões gasosas (lavadores por via húmida), do serviço de limpeza e outros processos de manutenção e prevenção. Os volumes destes efluentes são relativamente pequenos e não causam grandes preocupações ambientais. No entanto, para ser possível a reutilização das águas nalgumas empresas é feito o tratamento de remoção dos contaminantes [11].

1.4.2 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

As emissões atmosféricas são maioritariamente provenientes do processo de fusão do metal, estando também associadas ao vazamento e ao sistema ligante usado no fabrico da moldação e de macho. De notar que utilizando areia reciclada há menor consumo de ligante, pelo que é esperada uma redução nas emissões atmosféricas [11, 45]. Estas emissões ainda não estão convenientemente quantificadas, no entanto, sabe-se que contêm metais e compostos orgânicos voláteis e semivoláteis.

No local de fabrico das moldações e de machos essas emissões dependem do sistema de aglomeração utilizado, contendo habitualmente compostos não transformados, provenientes das resinas, dos catalisadores e dos solventes [11]; as maiores emissões ocorrem nos processos de polimerização a quente e nos de caixa fria (polimerização com gás). Os constituintes dos ligantes orgânicos que causam mais problemas nesta etapa do processo são o álcool furfurílico, o formaldeído, o fenol e o amoníaco [45, 49].

Na etapa de vazamento e arrefecimento há libertação para a atmosfera de uma enorme variedade de compostos gasosos provenientes da decomposição térmica dos componentes das moldações e dos machos, tendo sido identificados 40 a 50 compostos químicos, de concentrações muito baixas na sua maioria [45, 49]. Os compostos que apresentam concentrações mais elevadas são o monóxido e dióxido de carbono, dióxido de enxofre, formaldeído, acroleína, alguns compostos de isocianato e de di-isocianato, aminas, formato de metilo, fenol e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos simples como benzeno, tolueno e xileno, naftaleno e outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) [38, 39, 49-52]. Dependendo da temperatura do metal, os processos de vazamento e arrefecimento são responsáveis por cerca de 16% das emissões de carbono orgânico total e compostos semi-voláteis [11].

Na etapa de abatimento das areias (desmoldação e recuperação mecânica) também pode haver emissões gasosas, principalmente enquanto as areias estiverem quentes; no

entanto, nessa etapa, a causa de maior poluição está ligada à produção de poeiras contendo alguns contaminantes orgânicos nocivos, como PAH e fenóis [49].

A qualidade do ar numa fundição é um factor de grande preocupação. No entanto, como estão legislados parâmetros de qualidade do ar, as indústrias têm vindo a tomar providências de protecção ambiental. Para isso utilizam-se sistemas de tratamento que incluem lavagem por via húmida, absorção, adsorção e filtros de manga. Estes sistemas de tratamento geram efluentes e resíduos sólidos. De referir que o cheiro é a queixa mais frequente por parte da população vizinha a uma fundição [11].

1.4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos são a maior componente de poluição das fundições. Por cada tonelada de produto vazado é esperada a produção média de 250 kg a 1 t de resíduos sólidos, dos quais 66 a 88% são areias de fundições de ligas ferrosas [11, 24].

Num estudo realizado pela Associação Portuguesa de Fundição (APF) [10] foi estimado que as indústrias de fundição portuguesas com produção de ligas ferrosas geram 1 180 kg de resíduos ou produtos residuais por cada tonelada de produto vazado, enquanto que o sector dos não-ferrosos gera 300 kg. A diferença relativa deve-se ao facto de nas fundições de não ferrosos serem predominantes os processos em coquilha e em injecção sob pressão, que utilizam moldações metálicas (permanentes). Na Tabela 1.11 apresentam-se as quantidades anuais de resíduos sólidos que foram estimadas nesse estudo, verificando-se que 80% são areias. Na tabela também são indicadas as quantidades estimadas de resíduos gerados que foram classificados como perigosos, com base na Directiva 91/C 190/01 [53]. Estes valores foram estimados por extrapolação dos resultados obtidos em análises do lixiviado de 139 amostras recolhidas em 15 fundições portuguesas (10 fundições de ligas ferrosas, 2 de alumínio e 3 de

Tabela 1.11 Estimativa da quantidade anual de resíduos sólidos gerados na indústria de fundição nacional (t/ano e percentual) [10].

Resíduo	Ligas ferrosas		Ligas não-ferrosas		Total		Resíduos Perigosos[(a)]	
Areias de moldação	68 000	(57,2%)	2 300	(32,9%)	70 000	(55,6%)	11 500	(49,1%)
Areias de macho	28 000	(23,7%)	2 700	(38,6%)	31 000	(24,6%)	4600	(19,7%)
Finos de despoeiramento (sistemas de preparação das areias)	3 600	(3,0%)	-	-	3 600	(2,9%)	1000	(4,3%)
Lamas	2 100	(1,8%)	700	(10%)	2 800	(2,2%)	1600	(6,8%)
Escórias	10 000	(8,4%)	1 000	(14,3%)	11 000	(8,7%)	2000	(8,6%)
Refractários	2 800	(2,3%)	-	-	2 800	(2,2%)	400	(1,7%)
Finos de granalagem, rebarbagem e polimento	4 300	(3,6%)	300	(4,3%)	4 600	(3,6%)	2300	(9,8%)
Total	118 800	(94,4%)	7000	(5,6%)	125 800		23 400	

a) classificação com base na Directiva 91/C 190/01 [53].

cobre); em cada fundição foram recolhidas amostras dos diferentes tipos de resíduos gerados em cada etapa da fundição. Os parâmetros químicos vulgarmente avaliados foram o pH, os sulfatos, o crómio (VI) e outros metais específicos, como por exemplo, chumbo, níquel e zinco.

Os parâmetros que geralmente condicionaram a classificação dos resíduos no grupo dos perigosos foram o pH e as concentrações de crómio VI e sulfatos. Os valores máximos observados para o crómio (VI) foram: i) 7,4 mg/L numa amostra de lamas de tratamento de efluentes; ii) 3,4 mg/L numa amostra de areia verde; e iii) 2,8 mg/L numa areia proveniente do sistema de despoeiramento. Os elevados valores de crómio em fundições de aço foram atribuídos a inquinações, no entanto os autores não possuíam dados suficientes para explicação da inquinação noutras situações, como por exemplo, em areias verdes [10]. Os teores de sulfatos mais elevados, com cerca de 1000 mg/L,

foram obtidos em areias residuais de baixa granulometria (finos) provenientes do sistema de aspiração no local de preparação de areia, do interior do forno, dos tratamentos mecânico e térmico da areia, do arrefecedor e da granalhadora. Os baixos valores de pH em sobreposição com elevados teores de sulfatos foram normalmente associados à utilização de ácidos sulfónicos, como catalisadores. Se essa análise fosse efectuada com base na actual legislação, Decreto-Lei 152/2002 [14] a quantidade de resíduos perigosos aumentaria, pois algumas areias ácidas que apresentavam pH próximo de 4 foram classificadas como inertes (os valores limite do pH do lixiviado passou do intervalo 4 – 13 para 5,5 - 12).

Este estudo permitiu avaliar a quantidade e qualidade dos resíduos produzidos na indústria de fundição em Portugal. Pode concluir-se que os produtos residuais mais preocupantes a nível ambiental são as areias e os finos provenientes do despoeiramento do circuito da areia. Será de esperar que em certas partes dos torrões das areias vazadas existam restos da liga fundida e componentes da decomposição térmica do sistema ligante, tornando possível a lixiviação de metais pesados, fenol, formaldeído e álcool furfurílico. Assim, se a deposição destas areias não for controlada, pode existir o risco de contaminação das águas subterrâneas. Estudos sobre o risco de contaminação por lixiviação de metais pesados em areias residuais e finos têm sido frequentes [10, 24, 39, 54-56]. No entanto, o conhecimento sobre a contaminação orgânica induzida é bastante mais escasso. De referir que no estudo da APF [10] só foram apresentados resultados correspondentes a seis análises de carbono orgânico total (COT) e quatro análises de fenol, das 139 amostras analisadas.

Na Tabela 1.12 apresentam-se os resultados obtidos para os teores de compostos orgânicos totais, fenol, crómio (VI), sulfatos e pH, referentes a análises de lixiviação efectuadas essencialmente em areias de fundições portuguesas [7, 10]. Nestes estudos, o único composto orgânico avaliado foi o fenol, não tendo sido contemplada a sua análise no resíduo. Por outro lado, os valores publicados não indicam com detalhe o processo de fundição e não especificam o tipo de ligante usado no fabrico da moldação e macho,

Tabela 1.12 Caracterização de lixiviados de amostras de resíduos de fundições portuguesas.

Designação da amostra[a]	Tipo de fundição[b]	pH	COT (mg/l)	Fenol (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	SO^{4-} (mg/L)	Outros metais	Classificação [C] Directiva 91/C190/01	Classificação [C] DL 152/2002	Ref.
Limpeza geral	-	7,5	-	0,035	<0,05	<50	Zn	I	I	[10]
Areia de fundição (V)	-	7,9	31	**1,3**	0,05	<50	-	I	NP	[10]
Areia verde (V)	FFF (1)	7,6	**64,0**	**15**	0,0	**400-800**	-	I	P	[7]
	FFF (2)	7,2	**51,6**	**9**	-	<200	-	I	NP	[7]
Moldação autossecativa (V)	FFF e FAV (3)	11,2	-	0,60	0,03	**400-800**	-	I	NP	[7]
	FFF e FAV (3)	***3,7***[d]	**157**	***40***	0,0	**400-800**	-	P	P	[7]
	FFF (1)	***3,2***[d]	***454***[d]	***359***[d]	0,02	**400-800**	-	P	P	[7]
Macho (manual) (V)	-	***3,5***[d]	***230***[d]	0,18	-	<50	-	P	P	[10]
Macho de caixa fria (NV)	-	6,7	5,9	-	<0,05	<50	Pb, Zn, Ni	I	I	[10]
	FFF (1)	**4,4**	-	**2,14**	-	**400-800**	-	I	NP	[7]
	FFF (4)	5,9	29,4	**3,22**	-	**400-800**	-	I	NP	[7]
	FFF (2)	5,7	-	0,53	-	<200	-	I	I	[7]
	FFF (2)	**4,6**	-	0,143	-	<200	-	I	NP	[7]
Macho de caixa fria (V)	FFF (1)	7,4	-	0,004	-	**400-800**	-	I	NP	[7]
	FFF e Al (5)	***3,9***	***143***	0,277	-	<200	-	NP	P	[7]
	FFF e Al (5)	7,2	**94,2**	0,138	-	<200	-	I	NP	[7]
Macho de caixa quente (NV)	FFF (2)	**4,4**	-	**3,03**	-	<200	-	I	P	[7]
	FFF (2)	5,9	-	0,38	-	<200	-	I	I	[7]
	FFF (4)	6,4	**144**	**19,5**	-	**400-800**	-	I	P	[7]
Areia recuperada mecânicamente		**4,3**	24	0,35	<0,05	100	Zn	I	NP	[10]
Poeira de aspiração de areia autossecativa	-	***3,5***[d]	***1500***[d]	-	<0,05	<50	Pb, Zn, Ni, Cu	P	P	[10]
	FFF (1)	***2,9***[d]	***396***[d]	0,056	-	<200	-	P	P	[7]
Valores de aceitação em aterro para resíduo inerte										
Directiva 91/C190/01		4 – 13	<200	<10	<0,1[e]	<1000				
DL 152/2002		5,5 - 12	40	1	0,1	500				
Valores de aceitação em aterro para resíduo perigoso										
Directiva 91/C190/01		4-13	40-200	20-100	0,1-0,5	200-1000				
DL152/2002		4-13	200	50	0,5	5000				

a) V= Vazado; NV= não vazado;
b) FFF= fundição de ferro fundido; FAV= fundição de aço vazado; diferentes empresas foram assinaladas com diferentes números;
c) I= resíduo inerte, NP= resíduo não perigoso e P= resíduo perigoso;
d) o valor limite de admissão em aterro para resíduo perigoso foi excedido;
e) o total de metais afixados não deve exceder 5 mg/L.

sendo omissa a referência à presença de machos no interior das moldações vazadas. A falta destas informações dificulta a avaliação da origem da contaminação.

Na Tabela 1.12 os parâmetros que atribuíram a classificação de resíduo perigoso ou não perigoso foram assinalados em negrito, para os valores limites da legislação vigente (DL 152/2002) e em itálico e negrito para os valores da Directiva 91/C190/01. De notar que a alteração de legislação induziu o aumento dos resíduos considerados perigosos. Deve realçar-se a existência de valores inexplicavelmente elevados nas análises de COT e de fenol em moldações em areia verde, pois registam valores superiores aos limites para admissão em aterros para resíduos perigosos. Nesta tabela observa-se um elevado grau de perigosidade nas areias e finos residuais de fundição, face à actual legislação: quatro amostras foram classificadas como inertes; nove como não perigosas; e nove como perigosas, em consequência do não cumprimento dos limites quer dos valores de pH, quer nas concentração de fenol, de sulfatos e de COT. Será de realçar que, quando as amostras foram recolhidas, era vulgar a utilização do processo de polimerização a frio (autossecativo) com resinas fenólicas ácidas, sendo de facto observados lixiviados com valores de pH baixos e elevados teores de fenol e de sulfatos, pois a aglomeração destas areias utiliza catalisadores à base de ácidos sulfúrico ou sulfónicos. Estes estudos estimulam a redução de utilização deste processo de polimerização, que recorre a resinas com teores de fenol elevados.

Na Tabela 1.13 registam-se os resultados de análises de compostos orgânicos em areias de fundições que não são usadas em Portugal, verificando-se que de um modo geral as concentrações são baixas [24, 56]. Também se apresentaram os resultados disponíveis para isocianatos, por serem agentes aglomerantes de areias uretano, embora esses resultados não sejam conclusivos. É importante referir que algumas destas análises foram realizadas em amostras que foram armazenadas em períodos de 10 a 20 dias [24]. Os teores de fenol nas várias areias foram genericamente bastante superiores aos de *orto*-, *meta*- e *para*-cresol; os valores mais elevados de fenol foram observados em areias verdes e areias fenólicas endurecidas por éster (processo autossecativo). Dos

compostos aromáticos avaliados nestas areias de fundição o fenol é o que apresenta concentrações superiores, excepto numa areia verde e numa areia fenólica ácida submetida a tratamento de recuperação, para as quais são mais altas, respectivamente, as concentrações de xileno e tolueno, e de tolueno e benzeno. As quantidades mais elevadas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos totais foram verificadas em todas as areias verdes, numa areia fenólica uretano e numa areia fenólica endurecida por éster, enquanto que o valor mais baixo de PAH total foi observado numa areia inorgânica (silicato de sódio endurecida por CO_2). Os teores de compostos orgânicos inesperadamente elevados obtidos para as areias verdes (areias inorgânicas) foram atribuídos às várias reutilizações a que habitualmente se submetem estas areias, após um simples processo limpeza (recuperação mecânica, em geral), sem remoção dos aditivos orgânicos.

Na Tabela 1.14 faz-se uma análise mais detalhada dos PAH, indicando os teores de naftalenos, bifenilo, fenantreno, antraceno e criseno que, dos PAH, são os que são detectados com concentrações mais elevadas [24, 56]. De um modo geral, pode considerar-se que estes compostos contribuem com mais de 70% para o teor total de PAH. O naftaleno, sendo um dos PAH de toxicidade reconhecida [24], aparece com teores superiores a 26%, excepto numa das areias, sendo o PAH maioritário para a maioria das areias.

A quantidade de resíduos gerados, a sua natureza e as políticas legislativas ambientais actualmente ditadas a nível nacional, são questões que as empresas de fundição cada vez mais devem ter em consideração, para que procedam a uma gestão adequada de tão elevada quantidade de resíduos industriais [9]. Os resultados expressos nas Tabelas 1.13 e 1.14 evidenciam a importância da areia como resíduo do processo de moldação. É por isso evidente a atenção que deve merecer a gestão técnica e financeira dos circuitos de processamento e de utilização das areias, na medida em que disso dependem o rendimento em metal fundido, a qualidade e o custo das peças. Para além disso, uma boa gestão destes resíduos permite que o processo decorra em condições

Tabela 1.13 Resultados de análises químicas a compostos orgânicos de diferentes amostras de areias de fundição usadas.

Tipo de areia de moldação/macho	Liga vazada	pH	COT (%, m/m)	Formaldeído (mg/kg)	Fenol (mg/kg)	*o*-Cresol (mg/kg)	*m*- e *p*-Cresol (mg/kg)	Benzeno (mg/kg)	Tolueno (mg/kg)	Xileno (mg/kg)	PAH (mg/kg)	DPMDI[(a)] (mg/kg)	Isoforonedi-isocianato (mg/kg)	Ref.
Areia verde	Aço	9,5	-	<2	7	-	-	-	-	-	9,36	<1	<1	[24]
	Fe	9,7	-	<2	12	-	-	-	-	-	28,7	<1	<1	[24]
	Al	9,8	-	<2	3	-	-	-	-	-	18,2	<1	<1	[24]
	Fe	9,6	4,27	-	1,12	0,26	0,187	<0,100	3,16	4,30	5,16	-	-	[56]
Areia verde + Macho em areia fenólica uretano	Fe	9,0	3,80	-	21,0	1,11	0,186	<0,100	3,99	3,04	7,61	-	-	[56]
Areia UF / H_3PO_3 [(b)]	Fe	2,2	2,37	-	0,344	0,067	0,027	<0,100	0,089	0,180	0,17	-	-	[56]
Areia furânica / ácido	Aço	4,4	-	<5	0,5	-	-	-	-	-	0,22	-	-	[24]
	Fe	4,9	-	<5	1,1	-	-	-	-	-	0,68	-	-	[24]
	Al	3,2	-	<5	0,7	-	-	-	-	-	0,24	-	-	[24]
Areia fenólica ácida / PTS[(b)(c)]	Fe	3,6	1,27	-	1,19	0,067	0,114	1,54	20,0	0,820	0,078	-	-	[56]
Areia fenólica ácida / PTS	Al	4,5	1,00	-	0,542	0,294	0,185	0,300	0,182	<0,010	0,43	-	-	[56]
Areia fenólica ácida / BS[(b)(d)]	Fe	2,5	2,77	-	1,12	0,047	0,031	0,410	0,166	0,065	0,232	-	-	[56]
Macho de areia fenólica uretano/ trietilamina	Al	7,1	0,79	-	25	0,161	0,280	<0,100	<0,020	<0,110	0,92	-	-	[56]
Areia fenólica alcalina / éster	Aço	7,8	-	<10	5	-	-	-	-	-	1,47	<1	<1	[24]
	Fe	9,2	-	<10	10	-	-	-	-	-	2,44	<1	<1	[24]
	Al	9,3	-	<10	3	-	-	-	-	-	1,23	<1	<1	[24]
	Cu	9,7	-	<10	0,8	-	-	-	-	-	1,99	<1	<1	[24]
Areia fenólica alcalina / éster [(b)]	Fe	10,3	2,20	-	5,5	2,24	2,08	<0,100	0,410	<0,020	8,84	-	-	[56]
Areia de carapaça	Fe	6,7	1,10	-	3,86	2,76	1,13	0,370	0,830	0,670	0,21	-	-	[56]
Areia de silicato de sódio	Aço	10,1	-	<1	<0,05	-	-	-	-	-	0,36	-	-	[24]
Areia de silicato de sódio / CO_2	Cu	10,6	0,33	-	0,025	<0,005	<0,005	0,440	<0,020	<0,020	0,013	-	-	[56]
Areia de silicato/CO_2 + macho em areia fenólica/Formato de metilo	Al	-	0,46	-	0,075	0,025	0,016	<0,100	0,034	<0,100	0,13	-	-	[56]

Nota: as análises das areias da ref. [24] foram realizadas em amostras armazenadas em períodos de 10 a 20 dias.
a) DPMDI=difenilmetanodiisocianato; b) após reclamação; c) PTS=ácido paratoluenossulfónico; d) BS=ácido benzenossulfónico; e) análise sobre eluato; f) a soma dos parâmetros individuais não deve exceder 0,15% (1500mg/kg).

Tabela 1.14 Percentagem relativa dos PAH mais representativos em areias de fundição.

Tipo de areia de moldação/macho	PAH totais (mg/kg)	Naftalenos (%)		Bifenilo (%)	Fenantreno + Antraceno (%)	Criseno (%)	Total dos PAH especificados (%)	Ref.
		Total	(Naftaleno)					
Areia verde	9,36	50,8	(26,7)	18,6	10,5	1,39	81,3	[24]
	28,7	70,4	(28,9)	25,1	5,3	0,07	100,9	[24]
	18,2	55,5	(33,0)	14,8	7,9	1,65	79,9	[24]
	5,16	56,8	-	-	2,6	23,0	82,4	[56]
Areia verde + Macho em areia fenólica uretano	7,61	63,5	-	-	2,5	8,84	74,8	[56]
Areia UF / H_3PO_3 [(a)]	0,17	56,0	-	-	7,2	18,1	81,3	[56]
Areia furânica / ácido	0,22	54,5	(27,3)	36,4	0,00	0,00	90,9	[24]
	0,68	33,8	(27,9)	19,1	0,74	0,00	53,6	[24]
	0,24	37,5	(29,2)	41,7	0,42	0,00	79,6	[24]
Areia fenólica ácido / PTS[(a)(b)]	0,078	33,3	-	-	1,28	52,6	87,2	[56]
Areia fenólica ácido / PTS	0,43	6,5	-	-	4,62	67,0	78,1	[56]
Areia fenólica ácido / BS[(a)(c)]	0,23	31,9	-	-	6,47	18,1	56,5	[56]
Macho de areia fenólica uretano/ trietilamina	0,92	80,5	-	-	0,11	5,43	86,0	[56]
Areia fenólica alcalina / éster	1,47	35,7	(33,3)	13,6	0,48	0,00	49,8	[24]
	2,44	47,5	(34,4)	16,0	7,79	0,00	71,3	[24]
	1,23	60,2	(44,7)	16,3	8,13	0,00	84,6	[24]
	1,99	44,2	(33,7)	12,1	8,54	0,00	64,8	[24]
Areia fenólica alcalina / éster [(a)]	8,84	72,4	-	-	1,65	19,6	93,6	[56]
Areia de carapaça	0,21	59,0	-	-	0,49	26,3	85,8	[56]
Areia de silicato de sódio	0,36	25,0	(13,9)	8,3	25,0	0,00	58,3	[24]
Areia de silicato de sódio / CO_2	0,013	7,69	-	-	7,69	7,69	23,1	[56]
Areia de silicato/CO2 + macho em areia fenólica/Formato de metilo	0,13	26,2	-	-	23,8	34,9	84,9	[56]

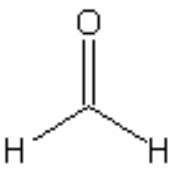
a) após reclamação; b) PTS= ácido paratoluenossulfónico; c) BS= ácido benzenossulfónico.

ambientais adequadas [4]. Não deve ser aqui esquecido que a maior dificuldade da gestão destes resíduos está relacionada com o dinamismo da actividade de fundição, pois além da grande diversidade de processos de fundição, cada empresa está constantemente a variar e a ajustar o sistema ligante das areias, resultando composições de resíduos muito diversificadas e variáveis. No trabalho desenvolvido foi feita a avaliação detalhada da contaminação de areias por formaldeído, álcool furfurílico e fenol, componentes das resinas orgânicas largamente aplicadas na indústria de fundição em Portugal. Por isso se passa a descrever as características e as metodologias analíticas mais utilizadas relativamente a esses poluentes.

1.5 POLUENTES ORGÂNICOS

Na fase inicial deste projecto, as moldações com areias fenólicas ácidas eram as mais abundantemente utilizadas pelas fundições portuguesas. As resinas fenólicas ácidas, possuindo elevado teor de fenol livre, têm vindo a ser substituídas por resinas fenólicas alcalinas e furânicas ácidas, com o objectivo de obedecer às imposições legais de protecção do ambiente. Para avaliar os impactes ambientais associados à deposição das areias de fundição seleccionou-se o formaldeído, o álcool furfurílico e o fenol, de entre os vários constituintes das resinas, por serem os poluentes orgânicos presentes maioritariamente na composição das resinas mais utilizadas, e por ser desconhecido o seu grau de transformação, e, consequentemente, a quantidade de cada um destes poluentes presentes nos resíduos gerados durante o processo de fundição. O estudo foi desenvolvido para processos de fundição específicos, tendo em consideração a composição específica dos ligantes utilizados.

1.5.1 O FORMALDEÍDO



Os aldeídos de massa molecular baixa são compostos de carbonilo voláteis, com propriedades químicas bem conhecidas. De um modo geral a toxicidade dos aldeídos diminui com o aumento do peso molecular [57] daí que, o formaldeído e o acetaldeído, sendo os aldeídos mais simples, são naturalmente os mais estudados, há já várias décadas. Apesar de serem metabolitos normais e ingredientes vitais na síntese de substâncias essenciais, a exposição a formaldeído provoca efeitos tóxicos, como irritação nos olhos e nas vias respiratórias, náuseas, dores de cabeça, fadiga e sede [57]. Os efeitos nocivos na saúde humana podem advir da possibilidade de reagirem com nucleófilos biológicos, tais como DNA, proteínas ou membranas celulares e causarem efeitos tóxicos, mutagénicos e cancerígenos [58].

O formaldeído é um reagente químico grandemente utilizado na produção de polímeros, resinas, tintas e colas com aplicação na indústria têxtil, no tratamento da madeira e noutros processos industriais [59]. É utilizado como conservante, anti-séptico e anti-micótico em produtos laboratoriais, hospitalares ou cosméticos, incluindo os farmacêuticos, e também em produtos de limpeza [59-62].

O formaldeído é um contaminante do ar bem conhecido, cuja libertação para o ambiente pode estar associada à combustão incompleta quer de combustíveis fósseis (processos industriais e tráfego) quer de resíduos (tratamento térmico), ao fumo do tabaco, a reacções fotoquímicas que envolvem compostos orgânicos voláteis e à oxidação natural de compostos orgânicos [63, 64]. A presença de formaldeído nas águas resulta essencialmente da foto-degradação da matéria orgânica dissolvida, a qual está estritamente relacionada com a actividade biológica [65].

Ao longo dos anos tem sido factor de preocupação o desenvolvimento de métodos para quantificação de carbonilos simples, e em especial do formaldeído, nas matrizes tão diversificadas em que pode estar presente [57, 58, 60, 63-65]. O controlo analítico em águas e no ar tem vindo a tornar-se cada vez mais necessário, sendo por isso

importante alargar a aplicabilidade dos métodos desenvolvidos a outras matrizes ambientais.

1.5.1.1 A análise de formaldeído

A maioria dos métodos de análise de compostos de carbonilo simples recorre a uma reacção específica de condensação com nucleófilos e formação de derivados corados ou fluorescentes. Na Figura 1.8 estão indicadas algumas fórmulas de estrutura dos reagentes derivatizantes mais utilizados. No trabalho de Vogel *et al* [66] é

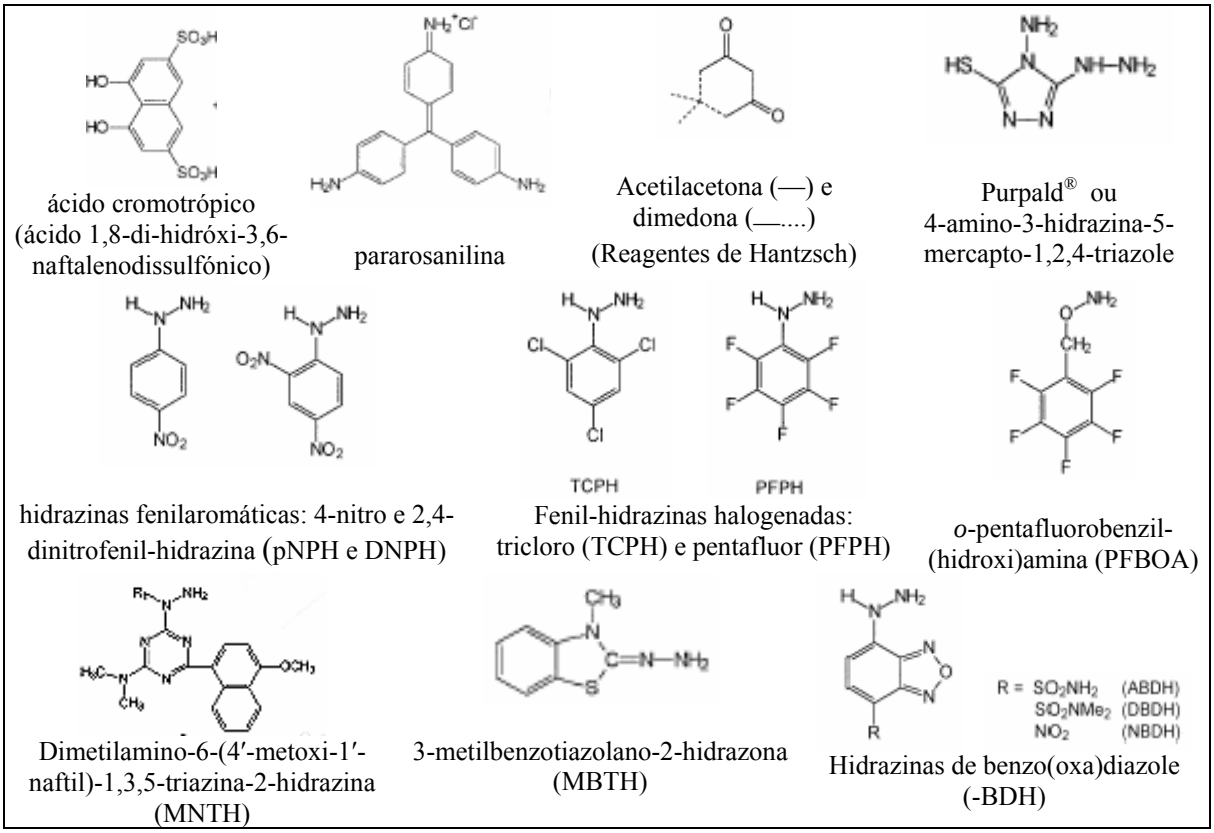


Figura 1.8 Reagentes mais utilizados para derivatização de compostos de carbonilo simples [66].

apresentada a frequência de utilização destes reagentes no período de 1967 a 2000, tendo como base o número de publicações encontradas (mais de 1500 artigos); os resultados dessa pesquisa estão indicados na Figura 1.9. Embora estes agentes de derivatização permitam a determinação simultânea de alguns compostos de carbonilo, as suas selectividades para diferentes aldeídos e cetonas são dependentes da estrutura do analito e das condições experimentais [66]. As reacções com o ácido cromotrópico [67, 68] e com a pararosanilina [60] tiveram no passado uma grande utilização por permitirem a utilização de métodos espectroscópicos e por serem selectivas para o formaldeído [66]. Embora o ácido cromotrópico apresente algumas interferências relativamente à presença de carbonilos de baixo peso molecular e do fenol [69], é indicado como reagente de derivatização em métodos de referência [67].

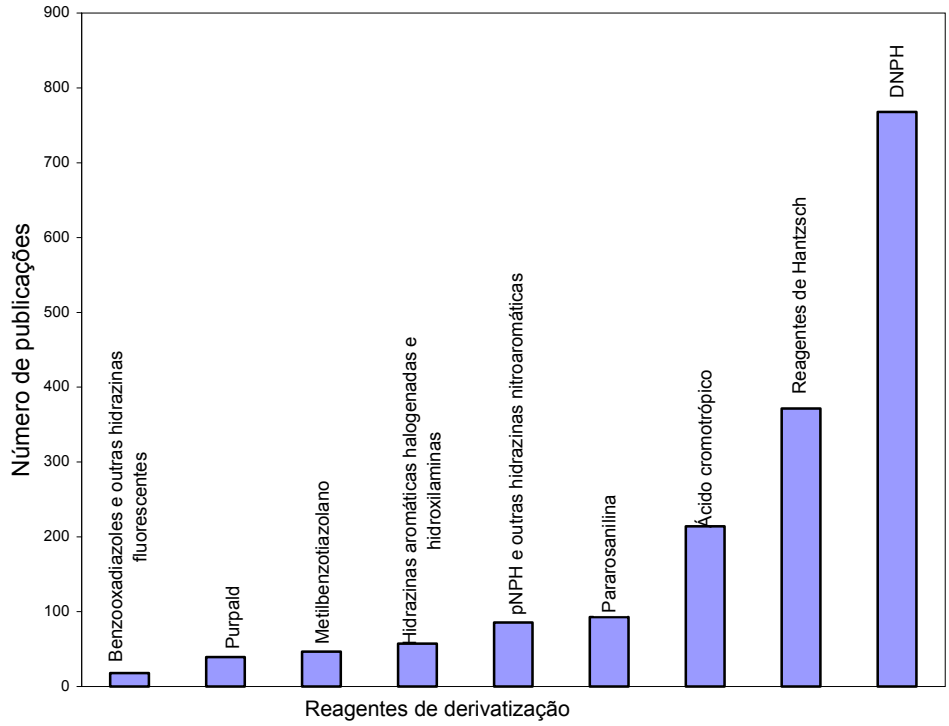
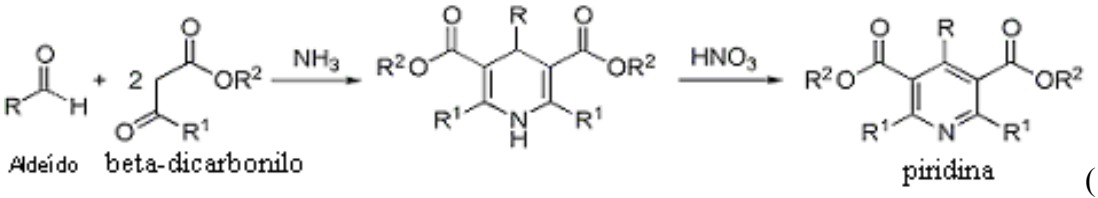


Figura 1.9 Frequência de utilização de reagentes de derivarização de carbonilos entre 1967 a 2000. As abreviaturas utilizadas são as indicadas na Figura 1.8. (adaptação de Vogel *et al* [66]).

Os reagentes de Hantzsch que estão vulgarmente associados às análises do formaldeído são os compostos β-dicarbonilo, cujas reacções em meio amoniacal, formam compostos derivados da piridina, como se mostra no seguinte esquema reacional:

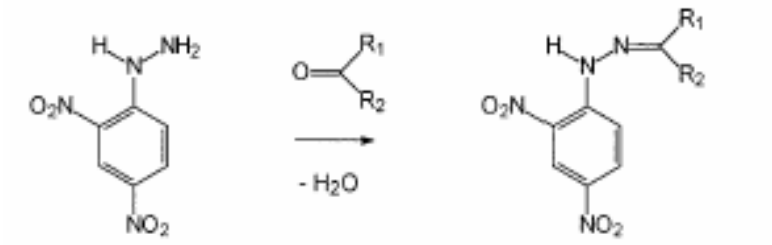


(8)

A utilização destes reagentes de derivatização torna o método bastante sensível para a detecção por espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV/VIS) e por fluorescência [30, 66]. Os reagentes de Hantzsch a destacar são a acetilacetona (reagente de Nash) e a 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona (dimedona) (Figura 1.8), pois as reacções são caracterizadas por apresentarem uma óptima selectividade para o formaldeído e o acetaldeído. Não é portanto aconselhada a sua utilização na determinação simultânea de vários analitos em análises descontínuas, mas é aplicada para análises em contínuo [66, 70, 71]. A acetilacetona tem sido usada em análises de diferentes amostras por espectrofotometria de absorção molecular [24, 72, 73] e por fluorescência [74] e constitui o reagente de desenvolvimento de cor em métodos de referência para a análise de formaldeído [75, 76]. Associando a boa selectividade e sensibilidade espectrofotométrica das piridinas, obtidas na derivatização de aldeídos com estas β-dicetonas, foram desenvolvidos métodos de análise por cromatografia líquida (CL) com detecção por UV/VIS [73] e por fluorescência [70, 71, 77, 78]. Os cromatogramas resultantes são simples e o método é proposto como método de referência [79]. A cromatografia gasosa (CG), com detecção por ionização de chama (FID) ou por espectrometria de massa (MS) é outra alternativa [73]. A técnica de extracção com fluído supercrítico (SFE) surge por vezes associada às determinações cromatográficas [73].

Outros reagentes de derivatização são os que actuam pelo grupo amina ($-NR_2$) [58, 68, 80-91] em que a 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNPH) toma um papel de realce.

Da reacção de derivarização da DNPH com os carbonilos simples forma-se a hidrazona correspondente (DNPHo), (esquema reacional 9) sendo este um procedimento analítico bastante rápido e usado em análise quantitativa.



DNPH DNPHo

R= H, alquilo ou arilo (9)

Os compostos derivados pela DNPH apresentam boa sensibilidade para a detecção por espectrofotometria de UV/VIS e por fluorescência [66, 71]. A cromatografia líquida, CL, associada à detecção por UV/VIS é o método mais frequentemente escolhido para isolamento e análise dos compostos de carbonilo derivatizados pela DNPH [57, 61, 62, 69, 92-105]. Alternativamente têm sido utilizados os detectores de díodo [106-109] e de MS [82, 110]. A análise por CL com detecção UV/VIS é recomendada nos métodos de referência, EPA 8315A e EPA TO-11 [111, 112].

A DNPH, também é utilizada em análises por CG com detectores selectivos a azoto e fósforo (NPD) [63] e de MS [59, 63], mas a baixa volatilidade destes compostos dificulta o processo cromatográfico [66]. Apesar da cromatografia gasosa permitir uma análise ambientalmente mais limpa (usa gases inertes em vez de solventes orgânicos) requer uma eficiente remoção do excesso de DNPH usado na derivatização dos compostos carbonilos [63] e por conseguinte, o método da DNPH/CL apresenta um pré-tratamento de amostra mais simples [65].

Para a extracção do formaldeído e outros carbonilos de amostras reais, com matrizes complexas, têm sido sugeridas outras técnicas para além do convencional Soxhlet, com o qual a extracção é demorada e conduz a resultados com recuperações baixas [72]. A microextracção em fase sólida (SPME) [113] e a extracção com fluidos

supercríticos (SFE) [72, 73] foram utilizadas, sendo no entanto mais frequente o recurso à extracção em fase sólida (SPE). Neste último caso, a sílica e o octadecilssilano (C_{18}) são os sorbentes mais utilizados na extracção das aminas derivatizadas; também é vulgar a utilização de sorbentes C_{18} previamente impregnados com o reagente derivatizante (DNPH) para a análise directa dos compostos de carbonilo [62-65, 90, 96, 97, 101, 103, 104, 110]. A pré-concentração do formaldeído pode também ser efectuada num leito de partículas de poli(alilamina) [100, 114] ou em filtros de membrana de vidro revestidos com cloridrato de 3-metilbenzotiazolano-2-hidrazona (ver MBTH da Figura 1.8) [115]. Nas análises de formaldeído no ar é bastante vulgar efectuar a amostragem em absorventes líquidos [74, 115].

Os métodos analíticos para quantificação de formaldeído em resinas consideraram apenas as que são solúveis em água (composição química muito distinta das utilizadas na indústria de fundição) [71], e as resinas de composição simples de formaldeído com melamina [68] e com fenol [74]. De referir que nestas últimas o formaldeído foi extraído por destilação com arraste de vapor e analisado por voltametria diferencial de impulsos na resina fenol-formaldeído. Os métodos de referência para análise de resinas estão indicados na Tabela 1.15; são métodos convencionais cuja aplicação depende da composição química da resina [116].

Tabela 1.15 Métodos de referência para a análise de formaldeído livre em resinas

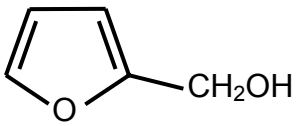
Método de análise	Adequado para a análise de:	Ref.
ISO 9397: Método do cloridrato de hidroxilamina	Resinas fenólicas e furânicas, não modificadas com ureia e melamina	[117]
ISO 9020: Método do sulfito de sódio	Resinas resultantes da condensação de formaldeído com ureia, melamina, ureia/melamina ou álcool furfurílico (sem qualquer outra modificação)	[118]
ISO 11402: Método do cianeto de potássio	Resinas fenol-melamina, fenol-ureia, fenol-ureia-melamina	[116]

O método da hidroxilamina baseia-se na reacção entre o formaldeído e o cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$), com formação de uma oxima ($H_2C=N-OH$) e libertação de HCl; este último é quantificado por titulação de ácido-base. O método é expedito e o ponto final da titulação pode ser controlado pelos clássicos métodos de viragem de cor da solução, em que o indicador é a mistura alcoólica de alaranjado de metilo e xilenocianol, ou determinado ao pH 3,5, utilizando a técnica potenciométrica. Esta reacção é bem conhecida e característica das cetonas e aldeídos. O método é recomendado para a análise de resinas fenólicas e furânicas, que não sejam modificadas por ureia ou melamina, e resinas fenólicas modificadas com resinas furânicas [117].

O método do sulfito de sódio baseia-se na reacção de formaldeído livre com excesso de sulfito de sódio, com formação de sulfonato de hidroximetano e titulação com iodo. Este método é aconselhável para resinas obtidas por condensação de ureia e melamina com formaldeído ou resinas furânicas contendo somente formaldeído [118].

No método do cianeto de potássio as resinas são dissolvidas em água e o formaldeído livre reage quantitativamente com cianeto de potássio em excesso, seguindo-se a titulação com solução de nitrato de mercúrio (II). Este é o único processo analítico recomendado para resinas fenólicas e furânicas que são modificadas com ureia ou melamina. Contudo, por causa da toxicidade dos reagentes envolvidos a norma ISO 11402 [116] recomenda, no seu Anexo C, que o método deve ser limitado a resinas do tipo UF/PF, MF/PF, UF/MF/PF e usado quando for realmente necessária a obtenção de resultados com elevada repetitibilidade e reprodutibilidade.

1.5.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO



O álcool furfurílico (FA) é um composto muito tóxico que pode ser perigoso se absorvido pela pele e fatal se inalado; em fase gasosa provoca irritação nos olhos, na pele e nas vias

respiratórias; está classificado como agente cancerígeno nas listas da NIOSH [119, 120]. É um combustível volátil, produzido industrialmente por hidrogenação catalítica do furfural (C_4H_3O-CHO).

O FA é usado para produção de álcool hidrofurfurílico ($C_4H_{10}O$-CH_2OH), de resinas furânicas [119, 121] e em sínteses químicas [120]. É um solvente de resinas, nomeadamente das resinas epoxi, de corantes, de éteres celulósicos e de diluentes de tintas [119, 120]; é usado como propulsor líquido, redutor de viscosidade e solvente em estampagem têxtil [119]; é um componente de colas e aglutinantes, cimento e argamassa [122]; é anti-oxidante em materiais resistentes à corrosão [119, 122] e em maquinaria abrasiva [119, 120]. É também usado em produtos farmacêuticos, fungicidas e insecticidas [121].

O FA foi detectado em misturas de compostos voláteis extraídas de alimentos [120, 123-127]. Forma-se por redução enzimática de aldeídos análogos, predominantemente do furfural e, como tal, a sua formação depende dos factores que afectam a actividade enzimática, tais como a temperatura e o pH [128]. A detecção de FA nos vinhos está relacionada com a presença dos aldeídos aromáticos, que constituem a maior parcela dos compostos voláteis nos vinhos, sendo obtidos por extracção da madeira, durante o período de maturação do vinho [128]. Também foi detectado FA em óleos de transformadores de potência e de distribuição eléctrica [129-131]. Pode ser libertado para o meio ambiente nos locais onde é produzido ou utilizado, como por exemplo, em indústrias produtoras de resinas furânicas e em fundições [120, 123, 132].

1.5.2.1 A análise de FA

A espectrofotometria de UV/VIS após uma micro-destilação com vapor de água foi a técnica escolhida para monitorizar o teor de FA em resinas novolac-epoxi modificadas por FA [32]. A amperometria foi usada na detecção de FA em soluções resultantes da extracção líquido-líquido em óleos de transformação [129].

As técnicas de cromatografia de exclusão, de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (^{H} NMR) foram usadas para estudo do mecanismo de formação reticulada na policondensação de FA catalisada com ácido [32, 122, 133-135].

Os métodos cromatográficos CG e CL são contudo os mais utilizados para a determinação de FA em diferentes tipos de matrizes.

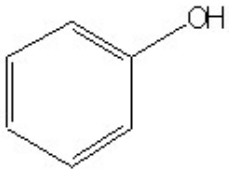
Foram desenvolvidos procedimentos de CG-MS para identificação e quantificação simultânea de muitos compostos aromáticos voláteis, entre os quais o FA, em diversas amostras. Metodologias envolvendo as usuais técnicas de extracção e de destilação foram aplicadas na análise de vinhos tintos envelhecidos em pipas de madeira de carvalho [127, 128, 136-138] e em leites em pó [125]. A extracção em fase sólida com carvão activado foi usada para a determinação de FA e outros compostos hidrofílicos em águas de rios [132]. A técnica de extracção SPME em membrana de polidimetilssiloxano/divinilbenzeno e injecção directa em GC-MS foi usada na análise de extractos aquosos de amostras de mel proveniente de diversas origens florais [124].

A GC-FID foi aplicada à análise de FA em óleos alimentares usados, após um pré-tratamento que envolveu a técnica simultânea de destilação por vapor e de extracção, num dispositivo apropriado, seguida de fraccionamento por cromatografia de adsorção, utilizando uma coluna de sílica gel [123]. Determinações de FA foram efectuadas em bolos de arroz, após extracção por volatilização e adsorção dos analitos em Tenax [126]. Nestes dois tipos de amostras o FA foi quantificado em simultâneo num conjunto de 28 e 140 compostos, respectivamente, cujas identificações foram confirmadas por CG-MS, em colunas semelhantes às usadas na quantificação. A CG-FID é o método de análise recomendado para a avaliação do ar ocupacional em postos de trabalho a operar com spray de tintas epoxi [139].

A CL-UV/VIS, com detecção ao comprimento de onda de 220 nm, foi usada para avaliar a concentração de FA em misturas de compostos voláteis extraídas de óleos de transformadores de potência após extracção líquido-líquido e separação em coluna

cromatográfica de sílica modificada por octadecil (C_{18}) [130], como sugerido no método de referência da ASTM D5837-99e1 [140] para análise de compostos furânicos em líquidos de isoladores eléctricos [140]. A CL-UV/VIS também foi usada para avaliar o consumo de FA adicionado num estudo de fototoxicidade de um relaxante muscular [141]. Admitindo que o FA é um dos compostos da degradação de açúcares, foi efectuada a sua análise em bebidas e sumos de fruta por CL, com detecção por díodo e separação numa coluna de copolímero de poliestireno e divinilbenzeno (SDVB) [142].

1.5.3 FENOL



Os compostos fenólicos considerados como micro-poluentes apresentam normalmente substituintes com grupos cloro-, bromo-, nitro- e alquilos [143]. São agentes cancerígenos e disruptores endócrinos [143]. O 4-nonilfenol tem um efeito estrogénico, podendo causar feminização nos machos de peixes e consequente redução na reprodutibilidade [144]. A presença de fenol em água de abastecimento público ou nas fontes de captação de água pode causar problemas de saúde no Homem, por formação de clorofenóis com os desinfectantes da água [145]. Por conseguinte, a avaliação destes compostos é importante em estudos ambientais, toxicológicos e clínicos [146]. A monitorização de fenóis no meio aquático é importante por causa da sua toxicidade mesmo em níveis vestigiais (por exemplo, os pentaclorofenóis) [147]. A toxicidade dos fenóis aumenta com a sua acidez sendo os mais tóxicos os compostos nitro- e policlorofenóis [148]. Os nitrofenóis são mais facilmente biodegradáveis que os clorofenóis [148].

Os fenóis são relativamente polares, solúveis em água e possuem valores baixos de pressão de vapor; o seu carácter lipofílico aumenta com o número de substituintes [149]. O fenol e derivados monosubstituídos são facilmente transferidos e transportados para o meio aquático; em contrapartida, os derivados multi-substituídos e em especial o pentaclorofenol apresentam um transporte em água muito limitado, tendo grande

tendência para serem adsorvidos em matrizes sólidas, como por exemplo, na matéria orgânica do solo, onde apresentam uma elevada persistência [149, 150].

Tendo em consideração a toxicidade, o tempo de permanência no ambiente e os teores frequentemente encontrados de compostos fenólicos em resíduos industriais, solos e águas naturais [144, 147], a União Europeia e a US EPA incluíram na lista de poluentes prioritários o fenol e outros compostos fenólicos**,** como se regista na Tabela 1.16 [151].

Tabela 1.16 Lista de compostos fenólicos incluídos nas listas de poluentes prioritários da Comunidade Europeia e US EPA.

Comunidade Europeia	**US EPA**	
2-Amino-4-clorofenol	4-Cloro-3-metilfenol	3-Metilfenol (*m*-Cresol)
4-Cloro-3-metilfenol	2-Clorofenol	4-Metilfenol (*p*-Cresol)
2-Clorofenol	2-Ciclo-hexil-4,6-Dinitrofenol	2-Nitrofenol
3-Clorofenol	2,4-Diclorofenol	4-Nitrofenol
4-Clorofenol	2,6-Diclorofenol	Pentaclorofenol
Pentaclorofenol	2,4-Dimetilfenol	Fenol
Triclorofenóis	2,4-Dinitrofenol	2,3,4,5-Tetraclorofenol
	2-Metil-4,6-dinitrofenol	2,3,4,6-Tetraclorofenol
	2,4-Dinitro-6-(1-metil)propyl)	2,3,5,6-Tetraclorofenol
	phenol (Dinoseb)	2,4,5-Triclorofenol
	2-Metilfenol (*o*-Cresol)	2,4,6-Triclorofenol

Os compostos fenólicos são gerados por decomposição natural das folhas das árvores e da madeira, mas resultam principalmente da actividade do homem [152]. O fenol, o *meta*- e o *para*-cresol, também se formam durante o envelhecimento de vinhos (quer por degradação térmica da lignina quer por actividade microbiológica) [127]. O fenol tem sido usado como repelente de abelhas, o que pode provocar a contaminação

do mel, apesar de este composto ser um dos seus constituintes naturais [153]. Na agricultura são aplicados compostos fenólicos como herbicidas, insecticidas e fungicidas [152, 154], alguns dos quais sofrem degradação libertando clorofenóis para o ambiente [149]. A utilização destes produtos pode provocar a contaminação de águas residuais, lençóis freáticos ou águas de consumo. Os compostos fenólicos são ainda muito utilizados na indústria para a produção de medicamentos, polímeros, tecidos, resinas, corantes, detergentes, explosivos, estabilizantes, desinfectantes e anti-oxidantes [148, 152, 155]. Os compostos fenólicos são também sub-produtos da indústria petroquímica, da manufactura de pasta e papel e da produção de gás natural a partir de carvão [147, 148]. O fenol é o metabolito principal do benzeno e este é um componente da gasolina, dos gases de exaustão dos automóveis e do fumo do tabaco [155]. Assim o homem está diariamente exposto a estes poluentes tóxicos cujo controlo de exposição é efectuado por análise de fenol na urina [146, 155].

1.5.3.1 A análise de fenol

A análise de compostos fenólicos tem sido efectuada em matrizes muito diversificadas. Na maioria dos casos foram desenvolvidos métodos para a quantificação de teores bastantes baixos destes compostos em solos [144, 149, 156], sedimentos [150, 156], lamas e lixiviados [157], águas naturais [145, 154, 158], águas de consumo [145, 151, 159] e águas residuais [154, 158, 160]. Foram analisadas amostras alimentares de mel [153] e vinhos [127, 136], amostras farmacêuticas [158, 161], urina humana [99, 146, 155, 162, 163], compostos derivados do petróleo [164-166] e resinas [32, 35, 36, 38, 167-169]

A quantificação do fenol e dos compostos fenólicos pode ser obtida por reacção de bromação seguida de titulação volumétrica com tiossulfato de sódio, correspondendo ao método de referência para a análise de fenóis totais livres em soluções de fenol para uso industrial [170]; esta reacção é aplicada no método de referência para análise de resinas fenólicas sintéticas usadas em revestimentos, após uma demorada destilação por

arraste de vapor [171]; a análise de fenol em alcatrão é também um exemplo de aplicação deste método [166].

A reacção de desenvolvimento de cor do fenol com a 4-aminoantipirina, (4-AAP; ver Figura 1.10), na presença de um oxidante também é utilizada em métodos de análise colorimétricos ou espectrofotométricos; o resultado vem expresso em fenóis totais; de referir que os compostos nitro- e *para*- substituídos não são incluídos nesse resultado, pois não reagem com 4-aminoantipiridina [145, 147]. Este é um dos métodos de referência para análise de águas [172-174], tendo sido aplicado à análise de água para consumo humano, de rios e efluentes [145, 147, 175]. Este método foi também usado para quantificação em cremes antisépticos [158] e em resinas fenólicas (resol) [169], sendo por vezes necessária uma destilação prévia por arraste de vapor, para limpeza da amostra. Será de referir ainda que a 3-metilbenzotiazolano-2-hidrazona (MBTH na Figura 1.8) foi também usado como agente derivatizante de compostos fenólicos [145]

.

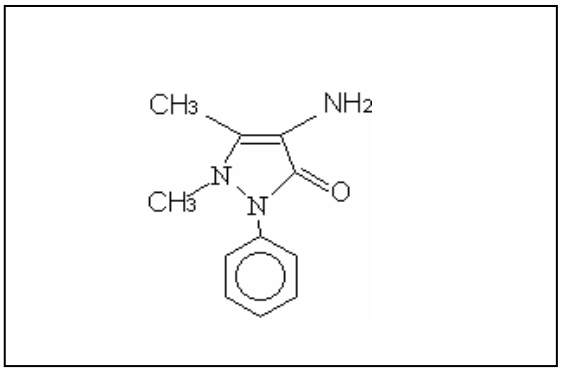


Figura 1.10 Fórmula de estrutura de 4-aminoantipirina.

A espectroscopia de ressonância magnética ^{13}C e a de fluorescência também foram métodos usados nas determinações de fenol, respectivamente, em alcatrões [166] e águas (rio, mar e águas subterrâneas) [166]. Metodologias electroquímicas recorrendo a voltametria cíclica permitiram dosear o fenol em medicamentos [161]; foi

desenvolvido um sistema de fluxo em que a amostra é sujeita a pervaporação, usando detecção amperométrica que permite analisar águas de diferentes proveniências [147].

Actualmente, as técnicas cromatográficas são as mais utilizadas para a análise do fenol. Embora a CG apresente um elevado poder de resolução, a derivatização dos analitos tem sido frequentemente recomendada, para melhorar o processo de extracção e o desempenho cromatográfico de compostos fenólicos, os clorofenóis em particular [143, 149, 158]. A acetilação, a benzilação, a benzoilação, a alquilação e a sililação têm sido os processos vulgarmente utilizados [143, 149, 150, 156, 176, 177]. A CG associada à espectrometria de massa tem sido proposta em análises de componentes múltiplos, por se tratar de uma metodologia em que é possível a identificação dos diferentes constituintes da matriz [143, 150, 152, 176, 177]. A análise de fenóis por CG tem sido aplicada a matrizes diferentes, como por exemplo, produtos alimentares [127, 136], águas [143, 176, 177], solos [149, 152, 156, 178, 179], sedimentos [150, 156] e resinas fenólicas [38]. A cromatografia gasosa é o método de referência proposto para a determinação de fenóis em águas [180-182].

A cromatografia líquida, em colunas C_{18} ou C_8, é contudo a técnica de separação mais utilizada para determinação de compostos fenólicos. Os instrumentos satisfazem os requisitos para a automatização das determinações, permitem o acoplamento de colunas ou cartuchos de extracção em fase sólida; a grande sensibilidade dos actuais detectores em cromatografia líquida assemelha-se em muitos casos à obtida por cromatografia gasosa [151]. Usando a detecção electroquímica foram efectuadas análises a amostras petrolíferas [164, 165], a lamas e a lixiviados [157]. Quando se utiliza um biossensor associado à detecção amperométrica acoplada à CL, a actividade da enzima de tirosinase converte os substratos fenólicos em quinonas. Este método também foi proposto para a análise de compostos fenólicos em águas subterrâneas, em lixiviados, em extractos de solos contaminados e em lamas [157]. A detecção por fluorescência foi aplicada, por exemplo, em urina humana [146, 162, 163], pele de peixe [154] e mel [153]; estas determinações por fluorescência envolvem a análise directa dos compostos fenólicos [151, 153, 154] ou derivatizados por reagentes como o cloreto de

1-(dimetilamino)naftalenossulfonilo (reagente de dansilo) [151, 162] ou o cloreto de 4-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)benzoílo [146].

As análises por CL com detectores de UV não requerem a derivatização dos compostos fenólicos, sendo os métodos de utilização mais vulgares; a detecção é efectuada normalmente a 280 nm, excepto para os nitrofenóis e clorofenóis, que é a 310 nm; os detectores de díodos têm sido recomendados como alternativa [151]. Os compostos fenólicos foram assim determinados em águas subterrâneas, de rios e mares, efluentes [160, 175, 183-185], águas de consumo [159], urina [99], resinas fenólicas [35, 36], resinas fenólicas modificadas [32, 168] e em matrizes relacionadas com a protecção de trabalhadores expostos a colas à base de resinas fenol-formaldeído [99].

Também foi apresentada a análise de fenol por cromatografia de fluído super-crítico com detecção por UV e MS, em resinas fenol formaldeído [186].

A preparação da amostra é sempre um passo determinante no desenvolvimento de metodologia analítica. A análise de fenóis em soluções aquosas inclui as técnicas de extracção líquido-líquido [158, 183], a SPE ou a SPME [124, 151, 179, 187].

Nas amostras sólidas as técnicas convencionais requerem a utilização de grandes volumes de solventes em condições de forte agitação e/ou exigência de aquecimento [152]. A técnica mais frequentemente utilizada para remoção de fenol e outros poluentes orgânicos de solos e sedimentos, é a extracção à temperatura de ebulição do solvente seguida de destilação simples (extracção por Soxhlet) [144, 152, 157] e sonicação (banho de ultrasons) [99, 149, 150, 178]. O Soxhlet é um método particularmente adequado para poluentes orgânicos fortemente adsorvidos na matriz do solo, mas requer vulgarmente elevados tempos de extracção; usa frequentemente solventes tóxicos e exige um posterior passo de limpeza, pois são co-extraídos um grande número de compostos [149, 152]; este processo é laborioso e pode degradar os analitos.

Usando a técnica de microondas os compostos são extraídos com uma maior selectividade e rapidez, com recuperações semelhantes ou mesmo melhores do que com as técnicas convencionais e, por outro lado há um menor consumo de energia e solventes [152, 178]; solventes apolares tais como hexano e tolueno, não são eficientes para esta técnica, sendo necessário adicionar aditivos polares [152].

As técnicas analíticas mais habituais já desenvolvidas não permitem dosear os compostos fenólicos até alguns dos limites requeridos pela legislação [185]. Por outro lado, as tradicionais técnicas de preparação de amostras de extracção líquido-líquido são demoradas e complicadas por isso têm sido substituídas, com sucesso, por técnicas mais rápidas e económicas de extracção sólido-líquido [148, 185]. Os sorbentes sólidos utilizados podem ser usados em cartuchos, em pré-colunas ou discos e têm a vantagem de permitirem extracções e/ou concentração de solutos de um modo descontínuo ou em fluxo contínuo (vulgarmente conhecidas por "*off-line*" e "*in-line*", respectivamente), podendo facilitar a aplicação a análises automáticas [151]. Estas técnicas têm sido alternativas poderosas na análise de micropoluentes orgânicos em matrizes aquosas ou para concentrar extractos de amostras sólidas [148, 151, 187]. Os sorbentes que têm sido utilizados na extracção sólido-líquido de compostos fenólicos são a sílica modificada por C_8 ou C_{18} [164, 177, 188], o carbono [187] e principalmente as resinas poliméricas [156, 160, 176, 183-185, 189]. A técnica de SPME usando uma fibra de poliacrilato também foi proposta para a análise de fenol e de 3-clorofenol em solos [179].

Os adsorventes de sílica ligada a grupos alquilo, sendo os sorbentes de mais ampla aplicação, apresentam uma capacidade de retenção muito reduzida para compostos polares e de polaridade média. Por outro lado, o pH da amostra é bastante crítico: compostos que são parcial ou totalmente ionizados por variação do pH, sofrem uma séria redução na retenção [184]. Uma melhoria na retenção de compostos medianamente polares e polares, como o fenol e os compostos fenólicos, foi obtida por modificação da sílica com fenilpropilo e com fenilaminopropilo [190]. Alternativamente, é utilizada a derivatização dos compostos fenólicos por acetilação

com anidrido acético, na presença de anião carbonato ou hidrogenocarbonato, antes da extracção em fase sólida usando sílicas [187].

Contudo, a elevada hidrofobicidade dos sorbentes poliméricos é particularmente adequada para a extracção, em soluções aquosas, de solutos hidrofílicos, como os fenóis, as anilinas, os herbicidas ácidos de clorofenóis, que sendo compostos polares e de polaridade média ficam fracamente retidos em sílica ligada a grupo alquilo, como já referido [189]. A retenção nos adsorventes poliméricos é, por outro lado, muito menos afectada pela forma ionizada do composto (pH) [184]; de referir que no intervalo de pH de 2 - 7 o fenol está todo na forma molecular, mas a pH 10 uma fracção de cerca de 56% de fenol está na forma ionizada, sendo por isso também observada uma diminuição da retenção nos sorbentes poliméricos [189]. De facto, o fenol e alguns nitrofenóis apresentam baixos volumes de ruptura para vários dos adsorventes, sendo que os melhores resultados são observados com resinas poliméricas de elevada ramificação. Surgiu uma proposta de utilização de polímeros quitina (Figura 1.11 A) e quitosano (o grupo NH_2 substituí o grupo $CO\text{-}CH_3$ da quitina) para pré-concentração de fenol e de clorofenóis em águas [191]. No entanto, o copolímero de poliestireno e divinilbenzeno (SDVB; ver Figura 1.11 B) é o sorbente mais utilizado, existindo como enchimento em cartuchos e em discos [151, 156, 159, 160, 176, 183, 184, 189].

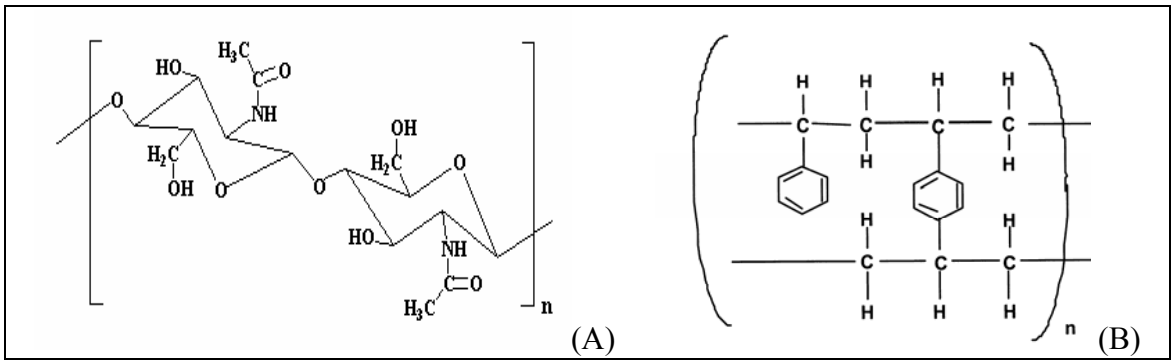


Figura 1.11 Polímeros de quitina (A) e de poliestireno-divinilbenzeno (B).

Com o objectivo de quantificar o fenol, a introdução de grupos polares no copolímero de SDVB para aumento da polaridade da superfície e da retenção de analitos polares também tem sido sugerida [151, 187], através de impregnação nas resinas de *o*-carboxibenzoílo, tendo sido também aplicada à análise de 4-nitrofenol, resorcinol, oxamil e atrazinas [192]. A modificação química com cloreto de benzoílo viabiliza a análise de diversos compostos, que incluem o fenol e os cloro- e nitrofenóis [185]. A modificação com tetraquis(p-carboxifenil)porfirina foi também estudada para a análise de fenol e de clorofenóis [159].

1.6 OBJECTIVO DO ESTUDO

As quantidades elevadas de areias residuais geradas na indústria de fundição e a contaminação orgânica das matrizes ambientais a que podem estar associadas são causas de grande preocupação a nível ambiental (ver 1.4.3). A pesquisa bibliográfica efectuada permitiu concluir que a quantificação de compostos orgânicos em areias de fundição não tinha sido ainda efectuada de forma a tornar possível a identificação das etapas do fabrico mais responsáveis pelo aparecimento desse tipo de poluentes. No que diz respeito aos resíduos gerados nas fundições portuguesas a quantificação dos componentes orgânicos tinha sido feita apenas no lixiviado.

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objectivo analisar a contaminação orgânica induzida nas matrizes ambientais em contacto com as areias de fundição. Os compostos considerados (formaldeído, álcool furfurílico e fenol) foram seleccionados devido à sua toxicidade e por serem constituintes maioritários nas resinas fenólicas e furânicas, que são as mais frequentemente usadas nas fundições portuguesas (ver 1.3.9). Para atingir os objectivos pretendidos fez-se o estudo detalhado da concentração e evolução no tempo destes poluentes nas amostras (areias e finos residuais), considerando o pH como um parâmetro imposto pela legislação para avaliação da qualidade dos resíduos. Neste trabalho foram consideradas as especificidades do

processo de fundição, nomeadamente no que diz respeito aos ligantes utilizados. Foram recolhidas amostras em diferentes etapas de processo, como se ilustra no esquema geral da fundição apresentado na Figura 1.12, tendo sido contemplados dois processos de fabrico de moldação: em areias furânicas e em areias fenólicas alcalinas.

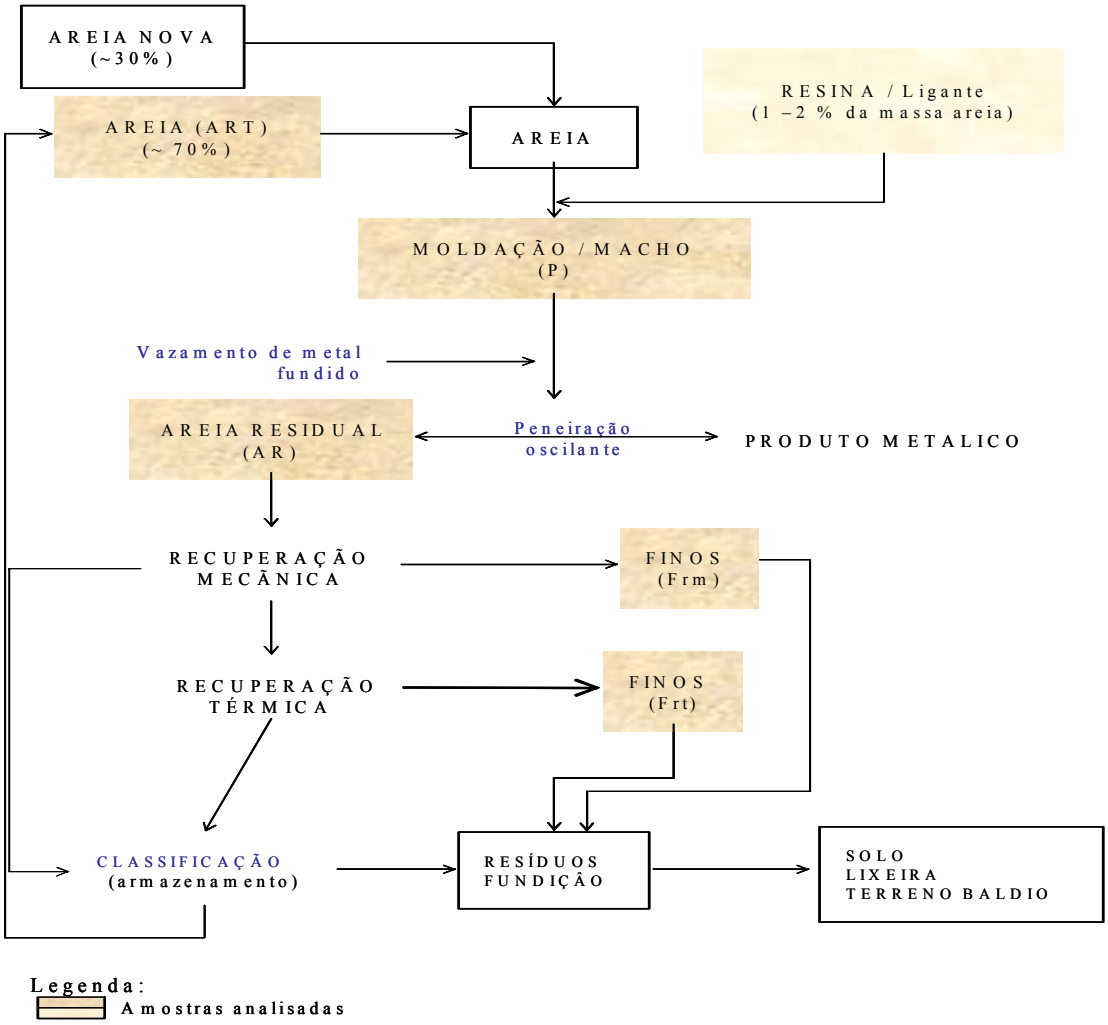


Figura 1.12 Esquema do processo de fundição.

As baixas concentrações esperadas de formaldeído, FA e fenol nas areias residuais e a previsível interferência da matriz no processo analítico colocaram dificuldades acrescidas. Os métodos desenvolvidos para análise das areias residuais de

fundição foram previamente optimizados e testados em resinas de fundição. Para esse efeito foi também importante a caracterização química das resinas, tendo sido estudadas resinas furânicas (RF), resinas fenólicas ácidas (RPac) e resinas fenólicas alcalinas (RPal), por serem as mais utilizadas nas fundições portuguesas na fase inicial do projecto. A complexidade das matrizes e a presença de espécies interferentes foi considerada. A qualidade dos procedimentos analíticos foi avaliada através da determinação da razão de recuperação.

Para a quantificação de formaldeído, álcool furfurílico e fenol nas areias exigem-se técnicas selectivas, sensíveis e de alto poder de resolução. Para esse efeito, recorreu-se à cromatografia devido à sua intrínseca selectividade. Considerando que nos laboratórios de rotina não é fácil o acesso à CG-MS ou à CL-MS, foram desenvolvidas metodologias por CG-FID e CL-UV/VIS para as determinações nas diversas amostras. Os teores previsíveis destes compostos nas areias preconizaram uma extracção sólido-líquido e uma etapa de pré-concentração, antes da separação por cromatografia.

Para análise de formaldeído livre em resinas existem métodos de referência, que recorrem a titulações clássicas (ver 1.5.1.1). Por essa razão entendeu-se que a detecção por estes métodos seria inadequada à análise de formaldeído nas areias residuais de fundição e adaptou-se o método 8315A da EPA [111]. Este método é apropriado para a análise de amostras aquosas, de solos e de resíduos, utilizando a CL com detecção por UV/VIS para análise de compostos de carbonilo derivatizados com a DNPH. Para avaliação dos resultados foram comparados com os do método de referência de cloridrato de hidroxilamina [117], pois constatou-se que nos laboratórios de controlo este é o método vulgarmente empregue, independentemente da especificação da resina, por ser impossível conhecer a totalidade da composição química das resinas comerciais utilizadas.

Para a análise do fenol em resinas existe só um método de referência para resinas fenólicas, envolvendo uma extracção demorada de destilação por arraste de vapor e doseamento por volumetria. A aplicabilidade deste método foi avaliada para resinas fenólicas ácidas, fenólicas alcalinas e furânicas usadas nas resinas de fundição. Este tipo

de análise foi também considerado inadequado para as determinações de fenol nas areias residuais de fundição.

Não existem métodos de referência para a análise de álcool furfurílco em resinas. Também não foram publicados trabalhos de análises deste composto em resíduos, solos ou sedimentos. De salientar que, tanto quanto nos foi dado a conhecer, foi no âmbito dete trabalho que o FA foi quantificado pela primeira vez.em resinas e em areias de fundição. Assim, foi desenvolvido um método analítico com esse objectivo.

A cromatografia gasosa e a cromatografia líquida, por serem métodos de separação e de variada aplicação, foram as técnicas utilizadas nos métodos desenvolvidos para as análises de fenol e de álcool furfurílico nas resinas estudadas e aplicação nas areias de fundição. A preconcentração das amostras de areias também será considerada, sendo a extracção em fase sólida a técnica escolhida.

Este estudo reveste-se de inegável interesse a nível ambiental, o que está intrinsecamente relacionado com aspectos produtivos, económicos e ambientais. A caracterização e controlo de poluentes nos resíduos industriais torna-se imprescindível para o planeamento da gestão desses resíduos, em relação aos quais as legislações europeia e nacional têm vindo a estabelecer graus de exigência aos produtores cada vez mais elevados, nomeadamente no que diz respeito à sua deposição final.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAL E EQUIPAMENTO

Nas diversas determinações usou-se uma balança analítica Mettler AE 200, um banho termostatizado Grant Ltd 6, um potenciómetro Crison 2002, ligado a um eléctrodo combinado de pH Russel 7172B.

O sistema de cromatografia líquida (CL) usado foi um Sykam 1210, equipado com uma válvula rotatória de 6 vias para injecção das soluções e com um detector UV/VIS, ligado a um sistema de aquisição e integração de dados (PRIME 2.2.6). As separações cromatográficas foram efectuadas em coluna C_{18} da Macherey-Nagel (ET Nucleosil 120/5; 250×4,6 mm; com partículas de 5 μm). Os eluentes usados foram previamente filtrados através de filtros de Teflon com porosidade 0,45 μm da Tracer

(TR 200200) e desgaseificados por borbulhagem de hélio. As análises foram efectuadas à temperatura ambiente. O volume injectado foi de 20 μL.

As análises por cromatografia gasosa (GC) foram efectuadas num equipamento Chrompack CP 9000, equipado com um detector FID e ligado a um sistema de aquisição e integração de dados (Maestro 2.4, Chrompack International). As separações cromatográficas foram efectuadas numa coluna CP-Wax 52CB (25 m × 0,53 mm) da Chrompack; o azoto foi usado como gás de arraste (fluxo de 7 ml min^{-1}) assim como gás de "*make-up*".

Na caracterização das resinas usou-se um refractómetro Abbe da ATAGO 1T, um picnómetro em aço inoxidável BRIVE 1800 e um viscosímetro Brookfield LVT equipado com rotor n.º 1. Nas titulações do formaldeído usou-se uma bureta automática, micro BU 2031. Para análise do teor de azoto total nas resinas usou-se um sistema de Kjeldahl da Thompson & Capper, que inclui a unidade de digestão Tecator 2006 e a unidade de destilação Tecator 1002. Nas titulações do destilado usou-se uma bureta automática Methrom 715 Dosimat.

Foram usados filtros descartáveis Tracer TR 200112, de polipropileno com porosidade 0,22 μm, para filtração de todas as soluções injectadas nos cromatógrafos, CG e CL. Na preparação de amostras usaram-se cartuchos de extracção em fase sólida de plástico, que foram adquiridos à Macherey-Nagel, empacotados com adsorvente de sílica modificada com octadecil (C_{18} Chromabond, de 2000 mg de capacidade e volume de reservatório de 15 mL) e também adsorvente de resina porosa de poliestirenodivinilbenzeno (SDVB, com 500 mg de capacidade e volume de reservatório de 3 mL). Foi usado o kit da Chromabond® recomendado para desenvolvimento de métodos, composto por cartuchos com os diferentes tipos de empacotamento (1 mg de capacidade).

2.2 REAGENTES

Em todo o trabalho usou-se água de qualidade ultra-pura (resistividade mínima de 17 MΩ cm), obtida por purificação de água desionizada num sistema da marca Barnstead modelo E-pure 4. Os solventes usados nas análises cromatográficas eram de qualidade LiChrosolv (da Merck). Todos os reagentes usados foram de qualidade analítica (p.a.) ou com a maior pureza disponível.

Para a preparação das diversas soluções padrão usou-se solução aquosa de formaldeído com 37-38% de pureza (Merck), 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNPH) contendo 30% de água (Sigma), álcool furfurílico (FA) com uma pureza de 98% (Riedel-de Häen) e cloridrato de hidroxilamina (Riedel-de Haën). Todos os reagentes não especificados eram da Merck.

Nas determinações do azoto total nas resinas usou-se: octanol e bórax, ambos da Riedel-de Haën, ácido bórico da M&B, vermelho de metilo e verde de bromocresol, ambos da Merck e pastihas de catalisador de selénio da Thompson & Capper (Kjeltabs ST).

2.3 AMOSTRAS ANALISADAS

As resinas de vários tipos foram cedidas por diferentes fornecedores. De acordo com informações recolhidas, seleccionaram-se as resinas que na altura eram as mais representativas do mercado português. Assim analisaram-se cinco resinas furânicas (RF), três resinas fenólicas ácidas (RPac) e duas resinas fenólicas alcalinas (RPal), todas de composição diferente. Na Tabela 2.1 apresenta-se a listagem das resinas estudadas, indicando o tipo e a respectiva designação em código, para cumprimento do sigilo estabelecido com os fornecedores.

Tabela 2.1 Tipo e designação atribuída às resinas estudadas

Resinas furânicas	Resinas fenólicas ácidas	Resinas fenólicas alcalinas
RF 1 a RF 5	RPac 1 a RPac 3	RPal 1 a RPal 2

As amostras de areias foram fornecidas por duas fundições de metais ferrosos, sendo designadas por FRF a fundição que no momento fabricava moldações com resinas furânicas, e por FRPal a fundição que operava com resinas fenólicas alcalinas. É de relembrar ter sido objectivo deste trabalho estudar as areias fenólicas ácidas, pois na fase inicial a utilização dessas resinas ainda tinha alguma representação nas fundições nacionais; no entanto, a evolução ao longo dos últimos anos levou ao abandono quase total das resinas fenólicas ácidas para fabrico de moldações e de machos, conduzindo à ausência de amostras de areias residuais com esse tipo de resinas.

A recolha das amostras foi da responsabilidade das empresas, embora de acordo a metodologia estabelecida para cumprimento dos objectivos do trabalho. Em cada recolha foram obtidas amostras de areias provenientes de diferentes etapas do processo de fabrico da moldação ou do macho, consideradas representativas para a identificação das etapas mais responsáveis pela contaminação dos resíduos. Foram cinco os pontos de amostragem seleccionados e que estão assinalados no esquema apresentado na Figura 1.12 pelas letras P, AR, ART, Frm e Frt e que correspondem a: Provetes (P), isto é, areias com resina e catalisador, mas que não foram submetidas às temperaturas elevadas do metal fundido (etapa de fabrico de moldação sem vazamento); areias residuais (AR), que são as areias de moldação ainda quentes, obtidas logo após o vazamento e desmoldação; areias recuperadas por tratamento térmico (ART) e que são reutilizadas no processo; areias de baixa granulometria (finos) resultantes do tratamento mecânico dos torrões das areias residuais (Frm); finos resultantes do tratamento térmico (Frt) das

areias recuperadas por tratamento mecânico. Em cada empresa foram repetidas em semanas distintas, três recolhas das cinco diferentes amostras de areia, totalizando 30 amostras para análise em cada uma das duas fábricas. Cada amostra foi rotulada com um código alfanumérico que identifica o tipo de amostra, o tipo de resina utilizada como ligante da areia, através do código da empresa e um número de ordem; por exemplo, a amostra AR.FRF.1 é a primeira amostra de areia residual (AR) recolhida na fundição FRF, que estava a produzir moldações e machos ligados com resinas furânicas.

Cada amostra ao chegar ao laboratório foi triturada em almofariz de porcelana, peneirada com crivo de 2 mm (10 mesh) e guardada em frasco de plástico, fechado e rotulado até ao momento da caracterização.

2.4 PROCEDIMENTOS PARA DESENVOLVIMENTO DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS

2.4.1 FORMALDEÍDO

2.4.1.1 Preparação de soluções padrão

A solução padrão de formaldeído aproximadamente 1000 mg/L foi preparada por diluição de 300 µL da solução de formaldeído 37-38% com 100 mL de água desionizada. Esta solução foi titulada potenciometricamente com solução aquosa de ácido clorídrico, de concentração aproximadamente igual a a 0,1 mol/L e título rigorosamente determinado, após reacção com excesso de solução de sulfito de sódio aproximadamente 0,10 mol/L (com título rigorosamente determinado) [76]. A solução foi guardada à temperatura ambiente, ao abrigo da luz e o título foi aferido de seis em seis meses.

Para a determinação da curva de calibração, assim como nos outros estudos, preparam-se diariamente as soluções padrão intermédias, por diluição conveniente da solução padrão mais concentrada.

2.4.1.2 Preparação de soluções para derivatização com 2,4-dinitrofenil-hidrazina

Prepararam-se três soluções tampão de pH 5: **Solução A**, usada como solvente na preparação das soluções padrão intermédias, obtidas por dissolução de 2,57 g de hidróxido de sódio em 1000 mL de água, após adição de 5,7 mL de ácido acético glacial; **Solução B**, de pH 5,00, ajustado potenciometricamente com soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, foi preparada por dissolução e diluição com água desionizada da mistura de 81,6 g de acetato de sódio tri-hidratado e 23,0 mL de ácido acético glacial, até perfazer o volume final de 200 mL; **Solução C** foi preparada por diluição com água desionizada de 10,0 mL da Solução B a 250 mL.

A solução do reagente de derivatização, DNPH de concentração ~3,0 mg/L, usada nas soluções padrão e nas amostras, foi preparada semanalmente, por dissolução de 0,430 g de DNPH em 100,00 mL de acetonitrilo; esta solução foi protegida da luz e guardada a 4 ºC.

2.4.1.3 Derivatização com 2,4-dinitrofenil-hidrazina

Num matráz de 250 mL, com tampa esmerilada, foram adicionados 2,000 mL de solução padrão de concentração intermédia, 4,000 mL de solução B (descrita em 2.4.1.2) e 95,00 mL de água desionizada. O pH desta solução foi ajustado ao valor de pH 5,00 com soluções de hidróxido de sódio ou cloreto de hidrogénio. Em seguida,

adicionou-se 6,000 mL da solução DNPH ~3,0 g/L, tapou-se de imediato o matráz e foi-se agitando manualmente; a reacção ocorreu à temperatura ambiente.

Passados exactamente 30 minutos, adicionou-se à solução amostra derivatizada, 10,00 mL de solução aquosa saturada de cloreto de sódio, transferindo-se a solução obtida para um cartucho de extracção em fase sólida com 2000 mg de sorbente C_{18}, previamente limpo e condicionado, por passagem sequencial de 3 × 6,000 mL de acetonitrilo e de 2 × 6,000 mL de solução C (descrita em 2.4.1.2). Usou-se um caudal de 10 a 15 mL/min, por aplicação de pressão forçada, para passagem das soluções derivatizadas ao longo dos cartuchos de extracção; logo após a eluição de toda a solução adicionou-se 2,000 mL de tampão acetato diluído (solução C) contendo 20% (v/v) de acetonitrilo, para limpar o cartucho de extracção. A eluição dos compostos retidos foi feita com acetonitrilo puro, directamente para um balão volumétrico de 10 mL.

Os ensaios em branco foram realizados de modo análogo, mas usando 2,000 μL de solução A em vez de solução padrão de formaldeído.

2.4.1.4 Parâmetros experimentais para análise da 2,4-dinitrofenil-hidrazona por cromatografia líquida

De acordo com as recomendações do método 8315A da US EPA, fez-se a eluição e separação do derivado de formaldeído com DNPH, a respectiva dinitrofenenil-hidrazona (DNPHo), usando a CL e recorrendo a um gradiente binário de acetonitrilo e água (70:30; v/v), que se descreve na Tabela 2.2, com um caudal de 1,2 mL/min em que a detecção, por UV/VIS, foi efectuada ao comprimento de onda de 360 nm. O volume de injecção utilizado foi de 20 μL.

Tabela 2.2 Gradiente da fase móvel para a análise por CL de formaldeído-DNPHo.

Composição da fase móvel (%; v/v)		Tempo (minutos)
Água	**Acetonitrilo**	
30	70	0 - 60
0	100	6,5 – 10
30	70	11

A interferência de outros compostos, eventualmente presentes nas resinas, nomeadamente o álcool furfurílico (solvente usado nas resinas furânicas, mas também presente noutras resinas), fenol e ácido láctico foi também considerada. Para este estudo contaminou-se uma solução padrão de formaldeído (~12 mg/L) com o interferente pretendido, sendo usada uma quantidade de interferente em ligeiro excesso relativamente à prevista.

2.4.1.5 Parâmetros experimentais para análise de formaldeído por cromatografia gasosa

Na preparação das soluções a analisar por CG usou-se o metanol como solvente. Para determinação da curva de calibração prepararam-se soluções padrão de formaldeído com concentrações de 25 a 1000 mg/L.

Para as análises de formaldeído por CG foram optimizadas as condições instrumentais estabelecendo a seguinte programação: temperaturas de injecção e detecção de 150 ºC e de 200 ºC, respectivamente; temperatura do forno (coluna) no instante da injecção e durante os primeiros 3 min de 35 ºC, recorrendo de seguida a um gradiente de 20 ºC/min até atingir os 180 ºC, temperatura a que se manteve a coluna durante 5 min. Efectuaram-se injecções directas de 1 μL.

2.4.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO E FENOL

2.4.2.1 Soluções padrão

A solução padrão de FA 4430 mg/L foi preparada por diluição de 100,0 µL do reagente FA com 25,00 mL de metanol; esta solução foi guardada ao abrigo da luz e mostrou-se estável durante algumas semanas.

A solução padrão de fenol (~1000 mg/L) foi preparada por dissolução de uma quantidade rigorosa de fenol (~0,1g) em 100,00 mL de água desionizada. Esta solução foi titulada seguindo o procedimento de referência descrito no Método 5530C [174]; a solução foi guardada ao abrigo da luz e mostrou-se estável durante algumas semanas.

As soluções padrão simples de FA (10 – 150 mg/L) e de fenol (6 a 160 mg/L), foram preparadas diariamente por diluição conveniente da solução padrão mais concentrada com metanol (para as análises por CG) ou com uma mistura de acetonitrilo e água (40:60; v/v) (para análise por CL). Também foram preparados padrões mistos dos dois compostos.

Realizaram-se estudos de interferências de formaldeído, fenol e ácido láctico na análise do álcool furfurílico e de interferências de formaldeído, álcool furfurílico e ácido láctico na análise de fenol. Nesses ensaios contaminaram-se soluções padrão de FA (~22 mg/L) e de fenol (~6 mg/L) com excesso do interferente pretendido.

2.4.2.2 Parâmetros experimentais para análise por cromatografia líquida

A separação de FA e de fenol nas soluções analisadas por CL fez-se com recurso a uma eluição isocrática da mistura binária de acetonitrilo e água (40:60; v/v), usando

um caudal de 1,3 mL/min. As detecções por UV/VIS do FA e do fenol livres foram efectuadas aos comprimentos de onda de 220 nm e de 273 nm, respectivamente. Análises com detecção em simultâneo de misturas de FA e fenol foram efectuadas usando o comprimento de onda de 220 nm.

2.4.2.3 Parâmetros experimentais para análise por cromatografia gasosa

Para as análises por CG de FA e de fenol foram optimizadas as condições operatórias do cromatógrafo: temperaturas de injecção e de detecção de 230º C; temperatura do forno (coluna) no instante da injecção e durante 3,5 min, de 150 ºC, seguida de aquecimento à velocidade de 20 ºC/min até atingir a temperatura de 200 ºC; esta temperatura foi mantida durante 3 min. Foram usadas injecções directas de 1 μL.

2.5 PROCEDIMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

Para caracterização das resinas determinou-se o pH [193], a viscosidade a 25 ºC [194], a massa volúmica a 20 ºC em picnómetro metálico [195], o índice de refracção a 25 ºC [196], o teor de matéria não volátil determinado a 135 ºC [197] e o teor de azoto total determinado pelo método de Kjeldahl [198]. Para além disso, procedeu-se à determinação de formaldeído, FA e fenol livres nas resinas.

2.5.1 FORMALDEÍDO LIVRE NAS RESINAS

2.5.1.1 Método por cromatografia líquida – método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina

Para as análises do formaldeído por cromatografia líquida e seguindo o método da DNPH, pesou-se rigorosamente uma quantidade adequada de resina (entre 0,5 e 1,5 g), que foi dissolvida com 25,00 mL de solução tampão de pH 5 (solução A descrita em 2.4.1.2) e, de seguida, agitou-se durante 30 minutos, à temperatura ambiente. Esta solução de extracção foi diluída (1:1; v/v) com água desionizada. Usando-se 2,000 mL desta solução, em substituição da solução padrão, efectuou-se o procedimento descrito em 2.4.1.3 e 2.4.1.4.

Os ensaios de recuperação foram realizados por contaminação de 5,000 mL de solução de extracção com 300,0 μL de solução do padrão mais concentrado de formaldeído, sendo a mistura diluída com água desionizada até perfazer o volume de 10,00 mL; usando 2,000 mL desta solução procedeu-se, como descrito em 2.4.1.3 e 2.4.1.4.

2.5.1.2 Método por cromatografia gasosa

Pesou-se rigorosamente uma quantidade adequada de resina (~5 g), dissolvendo-se com 25,00 mL de metanol e agitou-se durante 30 minutos, à temperatura ambiente. Filtrou-se a solução amostra e injectou-se 1,00 μL, utilizando as condições cromatográficas optimizadas (2.4.1.5).

2.5.1.3 Método de referência – método da hidroxilamina

O teor de formaldeído livre existente nas diversas resinas estudadas também foi analisado usando o método de referência do cloridrato de hidroxilamina [117]. Uma quantidade rigorosamente pesada de resina (1 - 12 g) foi dissolvida em 50,00 mL de metanol. Controlando a temperatura a 23 ± 1º C, ajustou-se o pH da solução ao valor 3,50 com as soluções de hidróxido de sódio ou cloreto de hidrogénio e adicionou-se 25,00 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina a 10%; agitou-se durante 10 ± 1 min, e titulou-se o produto da reacção com solução de hidróxido de sódio, previamente titulada (~0,5 mol/L), até atingir o valor do pH da solução do ensaio em branco (volumes gastos entre 0,2 a 1,5 mL). Os ensaios de branco foram efectuados previamente seguindo o procedimento descrito, mas sem adicionar a resina.

Efectuaram-se ensaios de recuperação em dois tipos diferentes de resinas, numa fenólica ácida (RPac 1) e numa furânica (RF 5). Para esse efeito, dissolveram-se quantidades rigorosamente pesadas de resina (respectivamente, ~60 e ~40 g) com 250,00 mL de metanol. Usaram-se tomas de 50,00 mL para as determinações pelo método da hidroxilamina, como descrito no procedimento anterior. Numa das tomas adicionou-se 10,00 mL de solução do padrão concentrado de formaldeído. No ensaio de branco usou-se 50,00 mL de metanol, em vez da solução amostra.

Um estudo de interferências de álcool furfurílico, fenol e ácido láctico foi realizado, por contaminação de 50,00 mL de metanol com 1,000 a 2,000 mL de cada um destes compostos e procedendo-se como descrito atrás.

2.5.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO LIVRE NAS RESINAS

Na análise de FA usou-se uma quantidade rigorosa de resina (0,5 - 3 g) que foi dissolvida em 50,0 mL de metanol, à temperatura ambiente, com agitação magnética

durante 30 min. Nas resinas furânicas foi ainda efectuada uma diluição rigorosa a 10 mL desta solução (volumes convenientes de 50,00 a 500,0 μL) com metanol para as análises por CG ou com uma mistura de acetonitrilo e água (40:60; v/v) para as análises por CL e procedeu-se como descrito em 2.4.2.3 ou 2.4.2.2, respectivamente.

Os ensaios de recuperação nos métodos de CG e de CL foram efectuados por contaminação de uma certa quantidade de solução amostra, obtida a partir da resina (50,00 ou 100,0 μL) com a solução do padrão concentrado de FA (50,00 - 300,0 μL) procedendo de seguida à diluição a 10,00 mL, com o solvente apropriado. Nas resinas fenólicas RPac 2 e RPal 1 procedeu-se à contaminação de toda a solução extraída.

2.5.3 FENOL LIVRE NAS RESINAS

Nas análises de fenol livre dissolveu-se rigorosamente uma quantidade de resina (entre ~0,12 e 2,5 g) em 250,00 mL de água desionizada, à temperatura ambiente e com agitação durante 30 minutos. Esta solução foi filtrada e analisada por CL, usando o comprimento de onda de 273 nm para detecção (como descrito em 2.4.2.2). Para as análises por CG fez-se uma diluição desta solução (entre 50,00 μL a 1000,0 μL) com metanol, ao volume total de 10,00 mL e procedeu-se como em 2.4.2.3.

Foram realizados ensaios de recuperação somente para as resinas furânicas, pois verificou-se que o método de referência usado para análise de fenol não pode ser aplicado em amostras que contenham FA. Nesses ensaios contaminou-se uma quantidade rigorosa da solução extraída da resina (50,00-1000,0 μL) com 100,0 μL da solução padrão mais concentrada de fenol e diluiu-se a 10,00 mL com o solvente apropriado para as análises por CG ou por CL.

2.5.3.1 Método de referência para análise de fenol nas resinas

O teor de fenol livre existente nas resinas de fundição foi analisado seguindo a norma ASTM 1312-93 [171] (aplicável a resinas fenólicas ou soluções usadas para revestimentos). Neste processo o fenol foi extraído por destilação com arraste de vapor de uma quantidade rigorosa da solução aquosa de resina (entre ~0,2 g a ~2 g). Recolheram-se cerca de 900 mL de destilado (tempo de destilação ~3 horas), que foram rigorosamente diluídos a 1000,0 mL. Em seguida, a 25,00 mL de destilado adicionou-se uma quantidade de bromo em excesso, em meio fortemente ácido; o que não reagiu foi titulado por iodometia com solução padrão de tiossulfato de sódio (~0,1 mol/L).

2.6 PROCEDIMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE AREIAS DE FUNDIÇÃO

Em cada areia recolhida foi feito um estudo da evolução temporal do pH e dos teores de formaldeído, FA e fenol, após a recolha da amostra (um dia no máximo) e após 5, 8, 15, 30 e 60 dias de armazenamento.

O pH das areias foi determinado por medição deste parâmetro em soluções aquosas das amostras (entre 15 a 40 g de areia por 50,0 ou 100,0 mL de água). Estas foram as soluções usadas nas determinações de FA e fenol.

2.6.1 FORMALDEÍDO LIVRE NAS AREIAS DE FUNDIÇÃO

Para a determinação do volume de ruptura dos cartuchos de extracção em fase sólida, C_{18}, prepararam-se soluções padrão de formaldeído por diluição de 60,00 μL da solução padrão mais concentrada aos volumes finais pretendidos (25,00 a 500,0 mL). Todas as soluções preparadas foram derivatizadas e analisadas, como descrito em 2.4.1.3 e 2.4.1.4.

Nas areias o formaldeído livre foi determinado com derivatização pela DNPH e análise por CL. Assim, pesou-se uma quantidade rigorosa de areia (entre ~0,2 g a ~30,0 g), que se dissolveu com 100,0 mL de solução tampão de pH 5 (solução A descrita em 2.4.1.2), agitando-se durante 30 minutos, à temperatura ambiente. Após filtração por vácuo, ajustou-se a pH 5,00, com soluções de hidróxido de sódio ou cloreto de hidrogénio e continuou-se o procedimento como descrito em 2.4.1.3 e 2.4.1.4.

Nos ensaios de recuperação usou-se uma massa de areia (rigorosamente idêntica à usada na análise da respectiva amostra) que foi contaminada com 300,0 ou com 100,0 μL da solução de padrão mais concentrado de formaldeído, homogeneizando-se durante 2 minutos. Adicionou-se 100,0 mL de solução tampão de pH 5 (solução A descrita em 2.4.1.2) e procedeu-se como descrito na análise das areias.

2.6.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO E FENOL LIVRES NAS AREIAS DE FUNDIÇÃO

Para as determinações de FA e de fenol nas areias de fundição recorreu-se à técnica de extracção em fase sólida do analito em cartucho, tendo sido testados os seguintes tipos de sorbentes: i) resinas poliméricas de SDVB (100 e 500 mg de capacidade); e ii) sílicas modificadas pelo grupo octadecil (C_{18}; de 100 e 2000 mg de capacidade), pelo grupo octil (C_8), pelo grupo fenil ($C_6 H_5$) e pelo grupo ciano, as três

últimas com 100 g de capacidade. Nestes ensaios usaram-se 10,00 mL de solução aquosa a pH 4,5, contendo 1,30 mg de FA e 1,00 mg de fenol, que foram eluídos nos cartuchos, previamente lavados e condicionados (como recomendado pelos fabricante); a remoção dos analitos retidos foi feita com 5,000 mL de acetonitrilo.

Para a determinação dos volumes de ruptura dos cartuchos de extracção empacotados com SDVB (500 e 100 mg) prepararam-se soluções padrão que foram obtidas por diluição da mistura de 1,30 mg em FA com 1,00 mg em fenol aos volumes finais pretendidos. As soluções preparadas foram analisadas por CL.

No estudo do efeito do pH na eluição pelos cartuchos de extracção de SDVB, preparam-se diversas soluções padrão FA (~0,11 mg) e de fenol (~0,10 mg) em 100,0 mL de água e com ajuste de pH a valores compreendidos no intervalo de 2 a 13, por adição de soluções aquosas de hidróxido de sódio ou de cloreto de hidrogénio.

2.6.2.1 Preparação das amostras de areia

Pesou-se rigorosamente uma quantidade adequada de areia ou finos (entre 15 a 40 g), adicionou-se água desionizada (50,00 ou 100,00 mL) e manteve-se com agitação magnética durante o tempo de extracção (60 min). Após filtração da areia, por vácuo, mediu-se o pH das soluções extraídas. Em soluções com valores de pH superiores a 7 fez-se o ajuste ao valor de pH 5,00, com HCl. Fez-se a eluição desta solução por um cartucho de extracção SDVB, previamente limpo e condicionado, sequencialmente, com acetonitrilo (três vezes com 3,000 mL) e água desionizada (três vezes com 3,000 mL). Lavou-se o cartucho, por duas vezes, com um volume igual ao do seu reservatório, tendo-se deixado secar durante cerca de 20 a 30 min. Os compostos retidos no cartucho foram removidos directamente para um balão volumétrico de 5,000 mL, por passagem de acetonitrilo puro.

Foram realizados testes de recuperação em que tomas de areias foram contaminadas com um determinado volume de solução padrão de FA e/ou fenol, e após agitação durante 2,0 minutos, procedeu-se à análise da recuperação dos analitos. Também foram realizados testes de recuperação partindo da solução de extracção obtida utilizando o dobro das quantidades de areia e de solução de extracção; dividiu-se a solução em duas partes e contaminando-se apenas uma das metades da solução com um determinado volume de padrão FA e/ou fenol. Estas soluções foram analisadas como descrito atrás.

2.6.2.2 Parâmetros experimentais para análise por cromatografia líquida

As soluções preparadas foram homogeneizadas, filtradas e analisadas por CL tendo-se efectuado a detecção por UV/VIS ao comprimento de onda de 220 nm, para determinação simultânea do FA e do fenol livres. A separação e eluição dos compostos na coluna cromatográfica foram feitas a uma velocidade de 1,3 ml/min de caudal de fase móvel, com recurso a um gradiente binário de acetonitrilo e água, descrito na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Gradiente da fase móvel para análise simultânea de FA e fenol por CL.

Composição da fase móvel (%; v/v)		Tempo (minutos)
Água	**Acetonitrilo**	
57	43	0 – 3,5
20	80	4,5 – 5,5
80	20	7,0 – 8,0
57	43	9,0

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1.1 FORMALDEÍDO

3.1.1.1 Análise pelo método da cromatografia líquida – método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina

Com o objectivo de quantificar o formaldeído livre nas resinas e nas areias residuais de fundição, adaptou-se e optimizou-se o método US EPA 8315A [111], para estas matrizes, baseado na reacção de derivatização com DNPH (equação 9), tendo-se procedido ao controlo por CL. O formaldeído é o único composto de carbonilo

analisado nestas soluções de extracção, sendo sempre utilizadas soluções tamponadas a pH 5,0 como recomendado no método de referência [111].

Cromatogramas típicos obtidos nestas condições para soluções derivatizadas do branco e do padrão de formaldeído são apresentados na Figura 3.1. O tempo de retenção obtido para o composto derivado do formaldeído pela 2,4-dinitrofenil-hidrazina (formaldeído-DNPHo) foi de 3 min.

Começou-se por optimizar a temperatura, o tempo de reacção e o volume de DNPH da reacção de derivatização, por comparação das áreas do pico do produto da reacção, com as obtidas seguindo o método de referência [111]. Soluções padrão de formaldeído ~6 mg/L foram usadas nesses estudos.

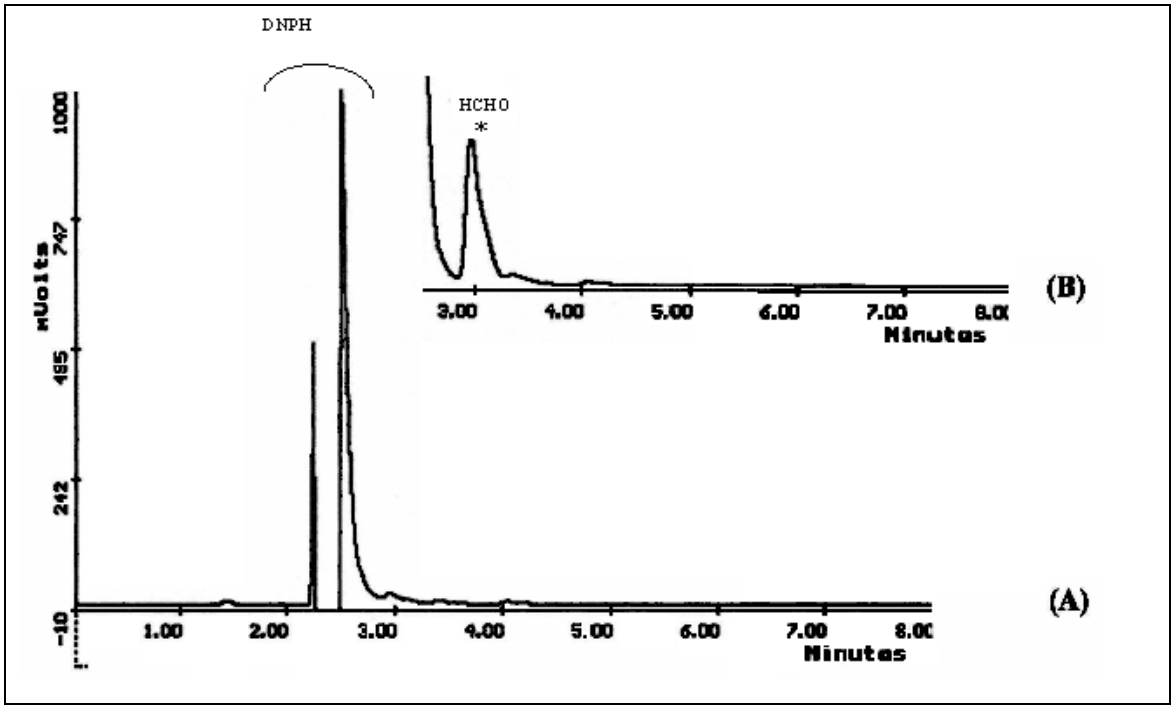


Figura 3.1 Cromatogramas típicos de soluções derivatizadas com DNPH de: A) branco e B) solução padrão de formaldeído ~6 mg/L (HCHO) obtidos por CL. O tempo de retenção de formaldeído-DNPHo foi de 3 min.

As áreas do pico de formaldeído-DNPHo obtidas nos cromatogramas de ensaios realizados à temperatura de derivatização proposta (40 ºC) e à temperatura ambiente estão indicadas na Tabela 3.1. A avaliação dos resultados levou-nos a concluir que os ensaios realizados à temperatura ambiente apresentam valores concordantes entre si (coeficientes de variação, CV ≤ ± 3%) e próximos dos valores obtidos a 40 ºC (desvios relativos ≤ ± 14%). Assim, as análises foram realizadas à temperatura ambiente, facilitando o procedimento experimental e reduzindo o consumo energético.

Tabela 3.1 Áreas do pico de formaldeído-DNPHo nos cromatogramas obtidos por CL, quando se efectuou a derivatização a 40 ºC e à temperatura ambiente e respectivo desvio relativo.

		Temperatura (ºC)		Desvio relativo
		Ambiente	**40**	**(%)**
0,5 mL DNPH	**Área[a]**	58000	50273	+13
	CV (%; n=4)	± 3	± 2	
6 mL DNPH	**Área [(a)]**	35304	34700	-2
	CV (%; n=2)	± 0,8	± 14	

a) unidades arbitrárias; CV= coeficiente de variação para as n determinações.

Quando se usa DNPH em excesso, o pico no cromatograma alarga bastante ficando relativamente próximo do pico do composto derivado de formaldeído-DNPHo. No estudo feito de optimização do volume de DNPH a usar na derivatização (0,5 a 6,0 mL de DNPH) verificou-se haver uma redução significativa na largura do pico quando se usou 0,5 mL de DNPH, sem variação significativa na área do pico do formaldeído-DNPHo, como se observa na Figura 3.2; no entanto, como em amostras reais esta quantidade de reagente derivatizante pode ser insuficiente e como o volume de DNPH

usado entre 0,5 e 6 mL não alterou significativamente a extensão da conversão (Figura 3.3), optou-se por usar o volume de 2 mL de DNPH, reduzindo também o consumo de reagentes.

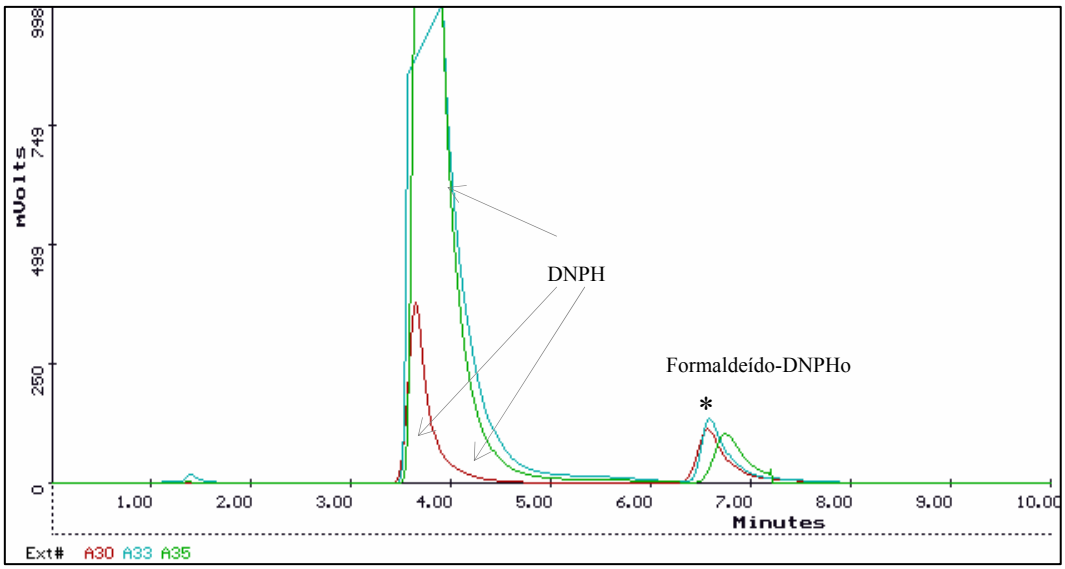


Figura 3.2 Cromatogramas obtidos por CL das soluções padrão de formaldeído ~6 mg/L derivatizadas com diferentes volumes de DNPH: (vermelho) 0,5 mL, (verde) 3 mL e (azul) 6 mL.

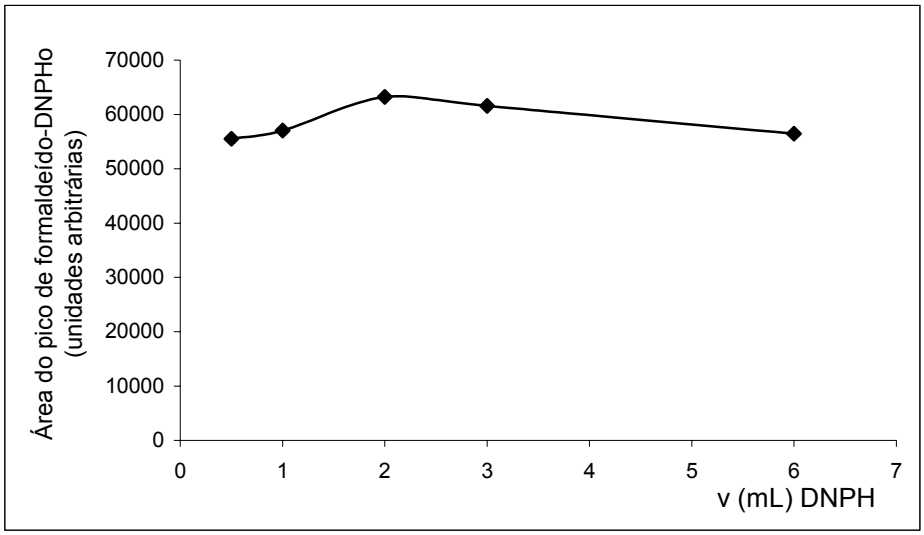


Figura 3.3 Estudo de optimização do volume de DNPH a usar na derivatização.

Após eluição pelos cartuchos de extracção C_{18} das soluções derivatizadas, foi conveniente a remoção selectiva de compostos mais fracamente retidos que os de formaldeído, como é exemplo o excesso de DNPH. Para isso eluiram-se as soluções resultantes da derivatização da solução padrão de formaldeído de concentração ~6 mg/L, e fez-se passar 2 mL de uma mistura de água e acetonitrilo (solução de lavagem), com percentagens que variaram entre os 10 e os 30% em acetonitrilo. Na Figura 3.4 indicam-se os resultados obtidos, podendo observar-se que a solução de lavagem mais adequada é a que contem 20% de acetonitrilo em água. Alguns dos cromatogramas obtidos estão apresentados na Figura 3.5; embora não tendo sido verificada uma significativa redução na área do pico de DNPH, como se pretendia com a lavagem dos cartuchos, mesmo assim, por segurança e atendendo à complexicidade das matrizes das amostras a analisar, efectuou-se a lavagem dos cartuchos de extracção com a mistura acetonitrilo-água 20:80 (v/v), antes da remoção do formaldeído-DNPHo com a solução de eluição (100% de acetonitrilo).

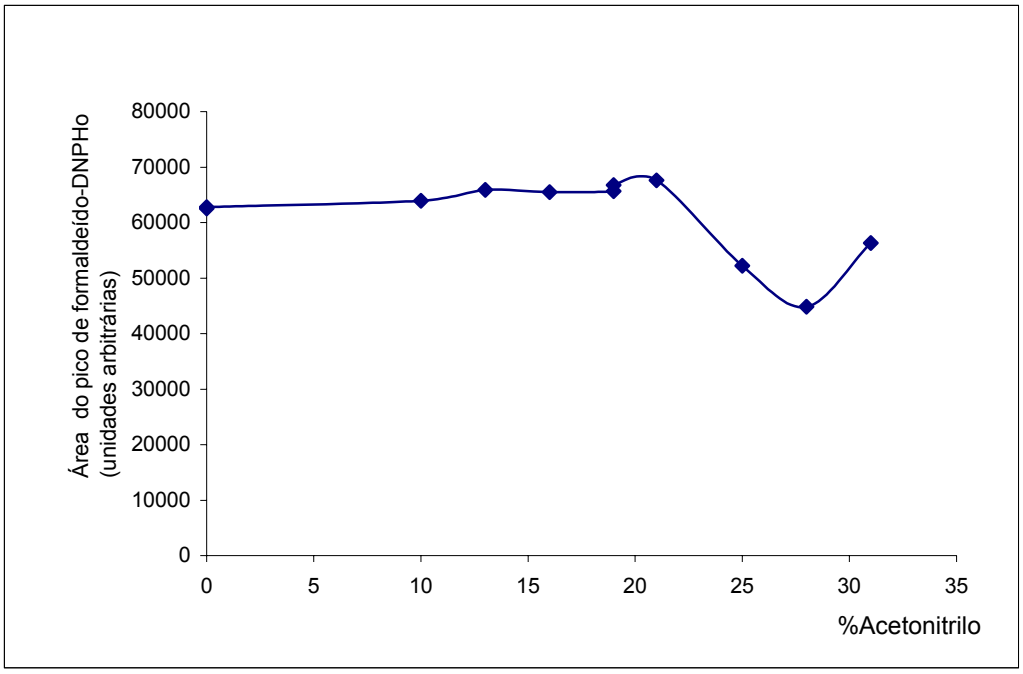


Figura 3.4 Optimização da percentagem (v/v) de acetonitrilo na mistura acetonitrilo-água, para remoção selectiva dos cartuchos C_{18} de compostos mais fracamente retidos que o formaldeído-DNPHo.

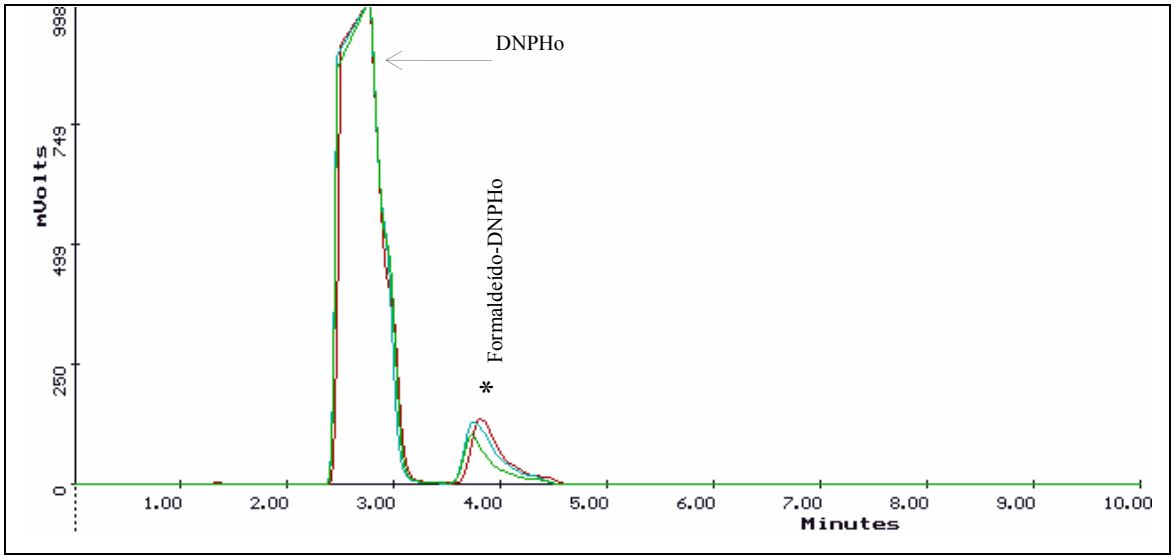


Figura 3.5 Cromatogramas obtidos por CL para soluções padrão de formaldeído-DNPHo, para diferentes soluções de lavagem de componentes pouco retidos nos cartuchos de extracção C_{18}: misturas acetonitrilo-água (v/v) 13:87 (vermelho), 20:80 (azul) e 28:72 (verde).

Foram realizados ensaios com diferentes tempos de reacção de derivatização (entre 15 e 120 min) a partir de soluções padrão de formaldeído ~6 mg/L. Na Figura 3.6 apresentam-se alguns resultados, onde se mostra que as áreas dos picos de formaldeído-DNPHo obtidas com 15 min de reacção são semelhantes às obtidas para o tempo de referência de 60 min (CV < ± 5%), no entanto, para garantir uma margem de segurança optou-se por estabelecer 30 minutos para o tempo de reacção.

O método da curva de calibração foi usado para a quantificação de formaldeído nas amostras. Usando seis soluções padrão, com concentrações entre 1 e 10 mg/L em formaldeído, obteve-se uma resposta linear, com um coeficiente de correlação de 0,9994, com declive de 10214 (unidades de área × L / mg) e ordenada na origem igual a 250 (unidades arbitrárias de área). Nestas condições, o limite de detecção de

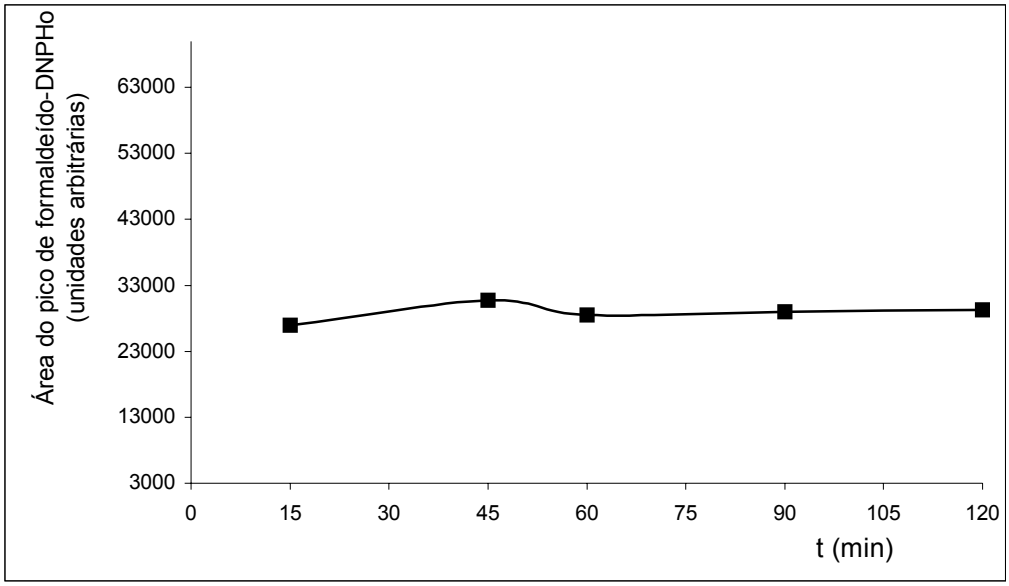


Figura 3.6 Estudo de optimização do tempo de reacção de derivatização do formaldeído com a DNPH.

formaldeído, calculado a partir dos valores da curva de calibração, foi 319 μg/L, que é equivalente a 6,4 ng de formaldeído por injecção (20 μL) [199].

A precisão do método foi avaliada através do cálculo do coeficiente de variação dos resultados obtidos em análises de diferentes soluções padrão de formaldeído ~6 mg/L. O valor do CV para 15 determinações foi de ± 6%, indicando que o método desenvolvido é preciso.

Efectuaram-se ensaios em branco, sendo a solução obtida analisada por CL. O cromatograma apresentou um pico cuja área corresponde a uma concentração de 180 μg/L em formaldeído (calculada por extrapolação gráfica); esta concentração é

equivalente a 3,6 ng de formaldeído por injecção. Este valor como é inferior ao limite de detecção do método desenvolvido foi desprezado.

No estudo de interferência do FA, fenol e ácido láctico na análise do formaldeído obtiveram-se os cromatogramas, apresentados na Figura 3.7, para soluções padrão de formaldeído ~6 mg/L contaminadas separadamente com um excesso de cada um dos compostos. Deverá ser aqui referido que o fenol e o FA não absorvem radiação ao comprimento de onda 360 nm, valor usado na análise do formaldeído e, portanto, não são detectáveis. Os cromatogramas das soluções contendo ácido láctico apresentam um pico a 3,6 min, experimentalmente identificado como sendo o produto resultante da reacção entre o ácido láctico e a DNPH, e que não se sobrepõe ao do formaldeído-DNPHo. Das várias soluções preparadas com padrão de formaldeído ~6 mg/L e interferente obtiveram-se cromatogramas, cujas áreas dos picos correspondentes a formaldeído-DNPHo apresentavam valores semelhantes aos obtidos na ausência de interferente, sendo as diferenças da ordem de grandeza do valor do erro analítico experimental, como se pode ver na Figura 3.7. Assim sendo, estes eventuais componentes das resinas não interferem nos resultados obtidos através da metodologia desenvolvida.

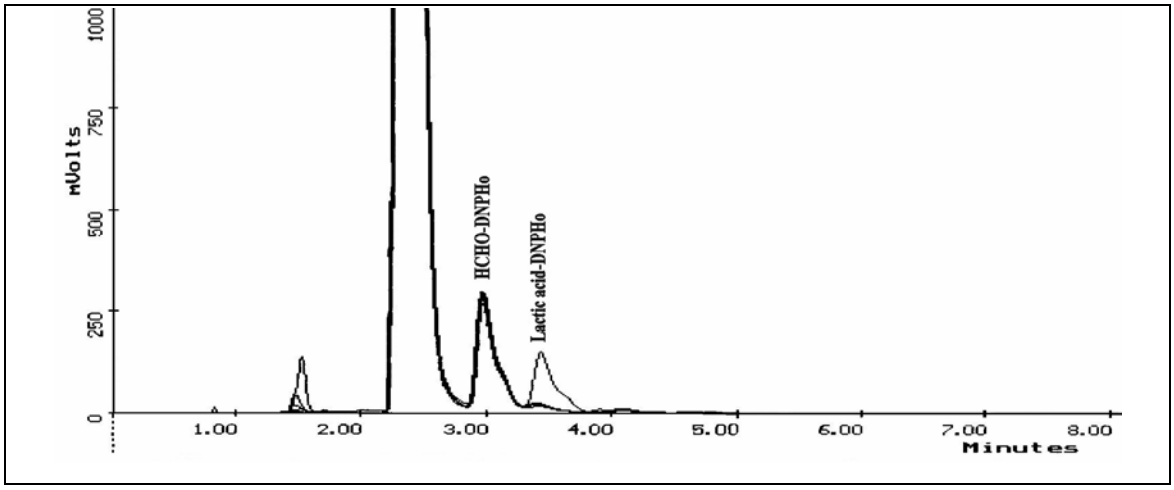


Figura 3.7 Sobreposição de cromatogramas obtidos por CL de soluções de formaldeído-DNPHo contaminadas com fenol, FA e ácido láctico.

3.1.1.2 Análise pelo método da cromatografia gasosa

Foram efectuados ensaios de optimização do programa de temperaturas do forno (coluna), do injector e do detector. Verificou-se que a melhor separação entre o formaldeído e o solvente foi conseguida quando a coluna estava à temperatura de 35 ºC e quando o detector e injector foram ajustados às temperaturas de 150 ºC e de 200 ºC, respectivamente. A programação usada está descrita em 2.4.1.5.

Os fluxos dos gases também foram optimizados; os melhores resultados foram observados quando se usou azoto como gás de arraste a 6 mL/min, o ar a 275 mL/min, o hidrogénio a 25 mL/min e o "*make-up*" (azoto) a 23 mL/min.

Na Figura 3.8 apresenta-se um cromatograma obtido para a solução de formaldeído 107 mg/L, para a qual o tempo de retenção do formaldeído é de 1,5 minutos. Nestas condições foi traçada uma recta de calibração, tendo sido obtido um coeficiente de correlação igual a 0,9994; o declive e a ordenada na origem foram iguais a 68,9 e –340, respectivamente. Com base nestes resultados calculou-se o limite de detecção e obteve-se o valor de 11,6 ng em formaldeído; o limite de quantificação calculado foi de 38,5 ng [199].

Usando diferentes soluções ~54 mg/L em formaldeído obteve-se uma área média de 3074, com coeficiente de variação de ± 8% (n=5) e, portanto com boa precisão e reprodutibilidade.

De referir ainda que o FA e o fenol, compostos presentes nas amostras a analisar, não interferem no método de análise por CG pois, enquanto que os respectivos picos cromatográficos surgem após o pico do solvente, o do formaldeído é anterior ao pico do solvente.

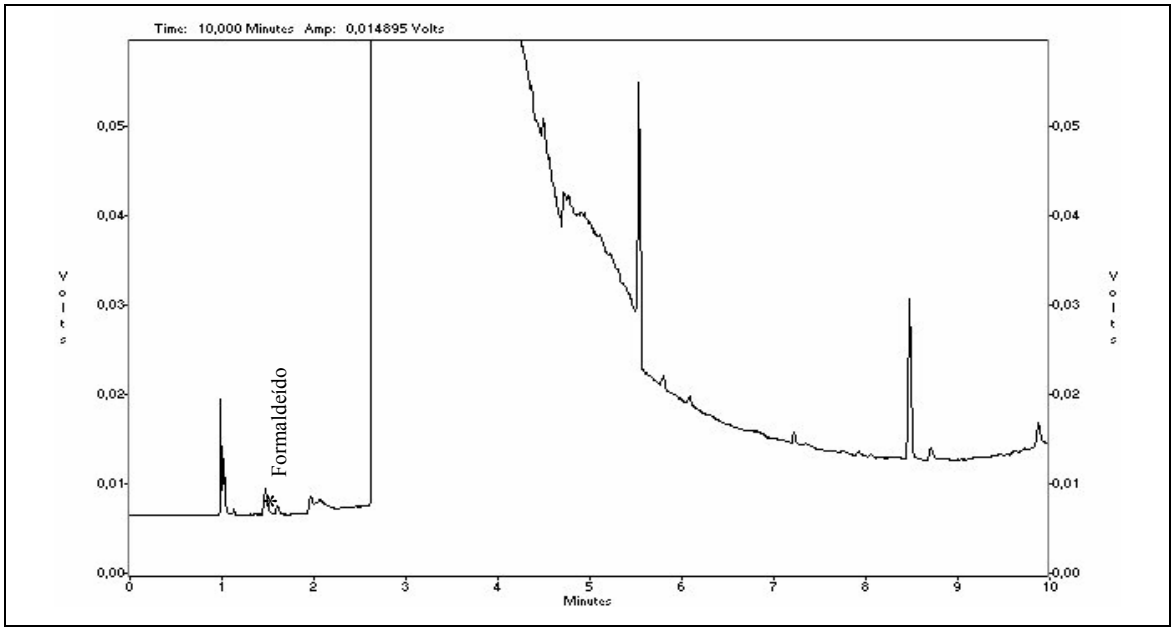


Figura 3.8 Cromatograma obtido por CG em coluna CP-Wax 52CB (25 m × 0,53 mm de diâmetro interno) para solução de formaldeído 107 mg/L.

3.1.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO E FENOL

As soluções aquosas de FA são descritas como sendo instáveis. No entanto, foi verificado que usando o metanol como solvente, as soluções concentradas são estáveis durante um mês. O processo cromatográfico para as determinações de FA e de fenol (em simultâneo ou em soluções separadas) foi optimizado tendo em conta as características das matrizes.

3.1.2.1 Análise pelo método da cromatografia líquida

Traçaram-se os espectros de absorção por UV/VIS de soluções simples destes compostos. Assim, as detecções por CL de FA e detecções simultâneas de FA e fenol foram efectuadas ao comprimento de onda de 220 nm; as detecções simples de fenol

foram efectuadas a 273 nm, por corresponder ao máximo de absorção molecular da banda habitualmente utilizada (ver 1.5.3.1), embora apresente uma banda de absorção a 219 nm com maior absortividade molar do que a 273 nm.

Para optimização da separação cromatográfica avaliaram-se os cromatogramas obtidos de soluções padrão de FA e de fenol em diferentes fases móveis: misturas com 50% e 40% de acetonitrilo ou de metanol em água, ou em soluções aquosas ajustadas a pH 4,5, a pH 7,0 ou a pH 9,0. Não se observando variações significativas entre as áreas dos respectivos picos cromatográficos, optou-se por usar a mistura de acetonitrilo e água (40:50; v/v), com uma velocidade de fluxo de 1,3 mL/min; nestas condições, os tempos de retenção do FA e do fenol foram 2,3 min e 3,6 min, respectivamente.

Por recurso ao método da curva de calibração obtiveram-se respostas lineares na análise do FA e nas análises do fenol aos dois comprimentos de onda. Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados obtidos para os coeficientes de correlação, os declives e os valores de intercepção da ordenada na origem, relativos a cada curva de calibração. Nesta Tabela também são apresentados os limites de detecção para cada método, calculados a partir dos valores das respectivas curvas de calibração [199]. Em cada método são apresentadas duas curvas de calibração, uma para um intervalo de concentrações mais alargado e outra num intervalo mais estreito, na gama de concentrações mais baixas, para as quais se obtiveram limites de detecção um pouco mais baixos, sendo, portanto, mais adequadas para o objectivo em vista da análise das areias de fundição.

Foi ainda considerada a interferência entre FA e fenol e a interferência de formaldeído nos respectivos métodos de análise. Neste estudo contaminaram-se soluções padrão com um dos interferentes.

O FA não absorve a radiação de UV/VIS ao comprimento de onda de 273 nm e portanto só é detectado nas determinações realizadas a 220 nm; por outro lado, nas

Tabela 3.2 Curvas de calibração de FA e fenol obtidas por CL e respectivos limites de detecção.

	FA		**Fenol**			
Intervalo de concentrações (mg/L)	4 - 89	8 - 17	6 – 122	5 - 21	10-160	10 – 53
Detecção por UV/VIS	220 nm				273 nm	
Coeficiente de correlação	0,99991	0,99971	0,99998	0,99997	0.9996	0.9998
Declive	1168	1250	778	887	291	288
Intercepção na origem	64	-166	-255	-28	-656	-564
Limite de detecção (mg/L) **(massa em 20 μL de injecção;ng)**	1,24 (24,8)	0,601 (12,0)	0,832 (16,6)	0,231 (4,63)	1,64 (32,8)	1,04 (20,9)

condições experimentais seleccionadas, como já foi referido, os picos cromatográficos do FA e do fenol estavam bem separados e apresentavam áreas que não variavam com a presença do interferente. Assim, o FA não interfere nas determinações de fenol.

Os cromatogramas obtidos para a solução aquosa de 100 mg/L de formaldeído e detecção aos comprimentos de onda de 220 nm e de 273 nm não apresentaram picos. Por outro lado, a presença de formaldeído em soluções padrão de FA e de fenol não provocaram variação nas respectivas áreas de picos cromatográficos. Assim, o formaldeído não interfere nas determinações de FA e de fenol.

3.1.2.2 Análise pelo método da cromatografia gasosa

Recorrendo à cromatografia gasosa fez-se a determinação simultânea do FA e do fenol. Após optimização das condições cromatográficas verificou-se que os picos cromatográficos destes compostos estavam bem separados entre si, sendo os tempos de retenção de 1,8 minutos e 4,2 minutos, respectivamente, para o FA e o fenol, surgindo o pico do FA logo após o do solvente.

Para traçado das curvas de calibração usou-se o método dos padrões externos. Nas condições experimentais optimizadas estudou-se a linearidade para duas gamas de concentração. Os resultados encontram-se registados na Tabela 3.3. Foram traçadas curvas de calibração com padrão interno, sendo o dietilenoglicol o composto escolhido, contudo como não foram observadas melhorias nos resultados, não foi adoptado o procedimento.

Tabela 3.3 Curvas de calibração de FA e fenol obtidas por CG e respectivos limites de detecção.

	FA	**Fenol**	
Intervalo de concentrações (mg/L)	20 – 90	5 - 43	3 - 6
Coeficiente de correlação	0,9998	0,9998	0,9987
Declive	4816	2700	18165
Intercepção na origem	114	390	30525
Limite de detecção (pg)	173	1101	327

Estudos de interferência foram também considerados. Como foi referido atrás o detector FID é pouco sensível à detecção do formaldeído. O FA e o fenol apresentam

picos cromatográficos bem separados para as condições utilizadas e não é verificada alteração nas áreas dos picos de cada analito em nenhum dos casos de interferência estudados, significando que nas soluções analisadas não ocorre reacção entre estes três componentes.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DE FUNDIÇÃO

Atendendo aos níveis de concentração do formaldeído, FA e fenol nas resinas e areias residuais de fundição, começou por se avaliar a aplicabilidade dos métodos analíticos desenvolvidos às resinas, validando os métodos para as análises em areias. Assim, começou-se por efectuar a caracterização sumária das resinas de fundição mais usadas nas fundições portuguesas.

Para isso, foram determinados os seguintes parâmetros: pH, viscosidade, massa volúmica, índice de refracção, matéria não volátil (extracto seco) e azoto total (Kjeldahl). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.4. É de referir que a precisão dos resultados foi avaliada para uma das resinas furânicas (RF 1) e para uma das resinas fenólicas ácidas (RPac 1), daí que só se apresentem os coeficientes de variação (CV) nestes casos. Como em cada parâmetro se obteve um CV $\leq \pm$ 5%, concluiu-se que os resultados são precisos e, consequentemente não foram efectuados ensaios de repetibilidade nas restantes resinas. De referir que neste trabalho optou-se por apresentar os coeficientes de variação dos resultados, em vez dos desvios padrão, para dar uma informação mais clara sobre a precisão dos resultados.

Tabela 3.4 Resultados obtidos nas análises físicas e químicas das resinas, e valores especificados pelos fabricantes [(a)].

RESINA	pH, a 25 ºC	Viscosidade (cPs), a 25 ºC	Massa volúmica (g/ml), a 20º C	Índice de refracção, a 25 ºC	Extracto seco (%) a 140 ºC	Azoto total (%)
RF 1 [(b)]	5,32 (±0,2; 3) -	102 (±0,3; 3) -	1,219 (±0,06; 3) -	1,508 (±0,03; 8) -	61,9 (±5; 3) -	7,6 (±5; 3) -
RF 2	5,88 -	9,1 -	1,139 -	1,476 -	13,6 -	1,1 -
RF 3	- *{6,00 – 7,00}*	15,5 *{10 - 20}*	1,140 *{1,100 – 1,150}*	1,495 -	26,8 -	0,087 -
RF 4	- *{4,8 – 5,2}*	100 *{<70}*	1,209 *{1,190-1,210}*	1,516 *{1,51 – 1,52}*	68,5 *{60 - 63, 135 ºC}*	0,45 *{< 0,9}*
RF 5	- *{7,7 – 8,3}*	30,5 *{20 - 30}*	1,171 *{1,170-1,180}*	1,505 *{1,502 – 1,506}*	54,9 *{38 - 41, 135 ºC}*	0,31 *{< 0,6}*
RPac 1 [(b)]	4,38 (±0,4; 5) -	104 *{105}*	1,209 (±0,05; 3) *{1,23}*	1,546 (±0,03; 8) *{1,517}*	71,9 (±0,3; 2) -	0,47 (±5; 3) *{< 0,5}*
RPac 2	5,97 *{7-8}*	167 *{150 - 300}*	1,197 *{1,2 - 1,3}*	1,542 *{1,5-1,6}*	69,2 *{65-70}*	0
RPac 3	6,12 -	158 -	1,203 -	1,536 -	69,1 -	0 -
RPal 1	12,64 *{> 12}*	87,1 *{80}*	1,220 *{1,22}*	1,468 -	45,8 -	0,86 *{<0,5}*

a) o valor de referência fornecido pelo fabricante, sempre que possível, está indicado em itálico e entre chavetas, na linha inferior ao valor experimental obtido.
b) valor médio experimental; entre parêntesis apresenta-se o respectivo coeficiente de variação obtido para as n determinações, (± CV %; n).

Os valores experimentais encontrados são genericamente concordantes com os indicados pelos fornecedores, quando disponíveis. Os desvios mais significativos são observados na viscosidade da RF 4 e RPal 1 e no extracto seco das resinas RF 4 e RF 5, resultados que foram obtidos quando as resinas já tinham algum tempo de armazenamento no laboratório (~6 meses) e, consequentemente, já estariam ligeiramente alteradas devido à natureza reactiva destas amostras (ocorre polimerização com o tempo), sendo previsível um aumento na viscosidade e no extracto seco.

Para o desenvolvimento das metodologias analíticas é importante observar que as resinas de fundição apresentam diferenças de solubilidade e que o metanol e o acetonitrilo são os solventes mais adequados para o tratamento destas amostras.

3.2.1 FORMALDEÍDO LIVRE NAS RESINAS DE FUNDIÇÃO

3.2.1.1 Método da cromatografia líquida – método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina

Cromatogramas típicos de soluções de formaldeído-DNPHo, preparadas a partir de amostra de resinas são apresentados na Figura 3.9. É fácil observar que as condições experimentais seleccionadas (ver 3.1.1.1) conduzem a uma boa separação entre os picos cromatográficos, sendo 3 min o tempo de retenção para o composto formaldeído-DNPHo e 6 min o tempo global de eluição dos componentes detectáveis.

O tempo de extracção do formaldeído livre das resinas foi optimizado. Na Figura 3.10 mostram-se as percentagens de formaldeído obtidas para uma resina fenólica ácida (RPac 1) quando se utilizam diferentes tempos de extracção (15 a 120 min). De acordo com a figura, embora 15 min seja tempo suficiente para esta resina, optou-se por usar 30

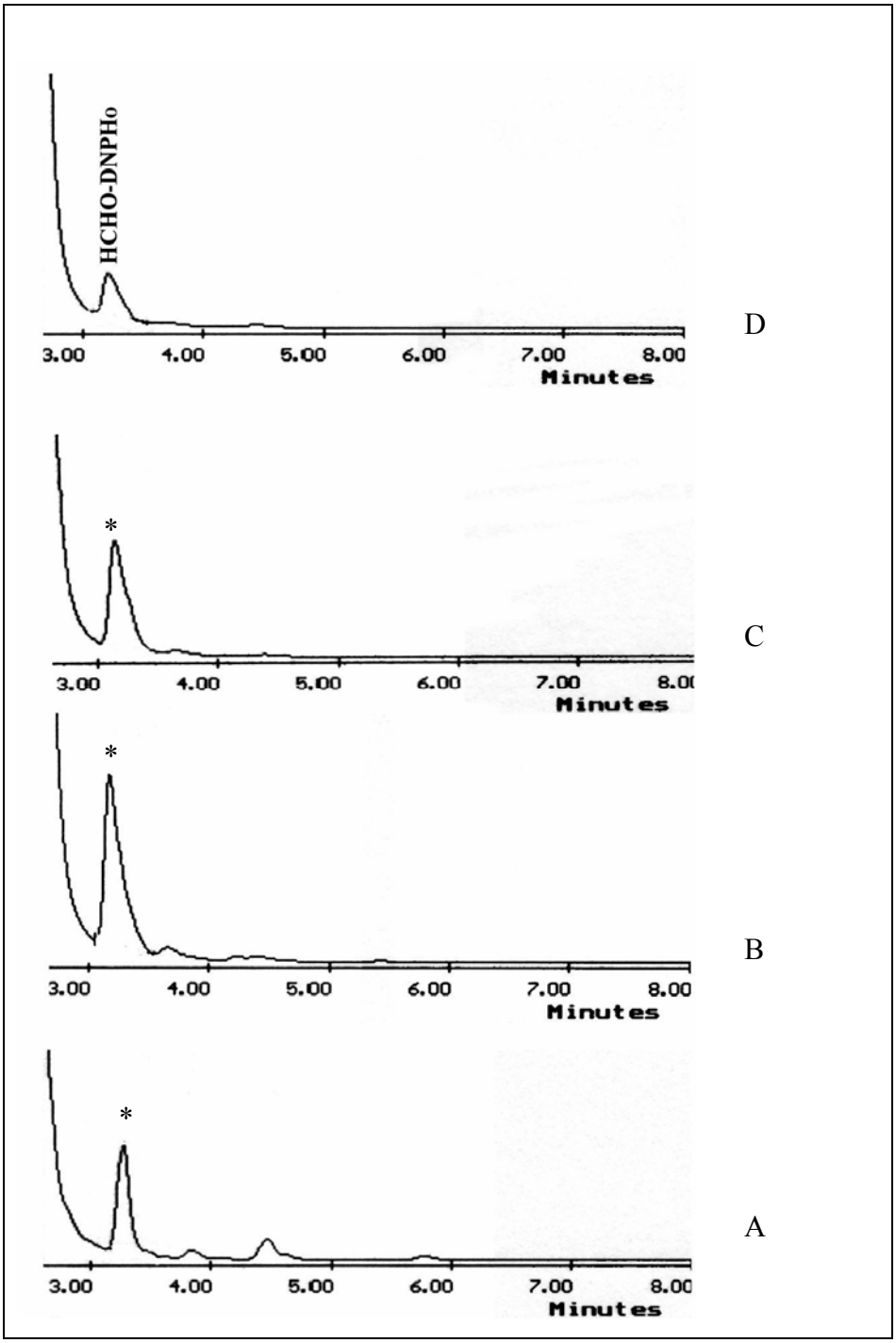


Figura 3.9 Cromatogramas de soluções amostras de: resinas furânicas (A e B), resinas fenólicas ácidas (C) e resinas fenólicas alcalinas (D) obtidos por CL. O tempo de retenção do pico de formaldeído-DNPHo (HCHO-DNPHo) é 3,2 minutos.

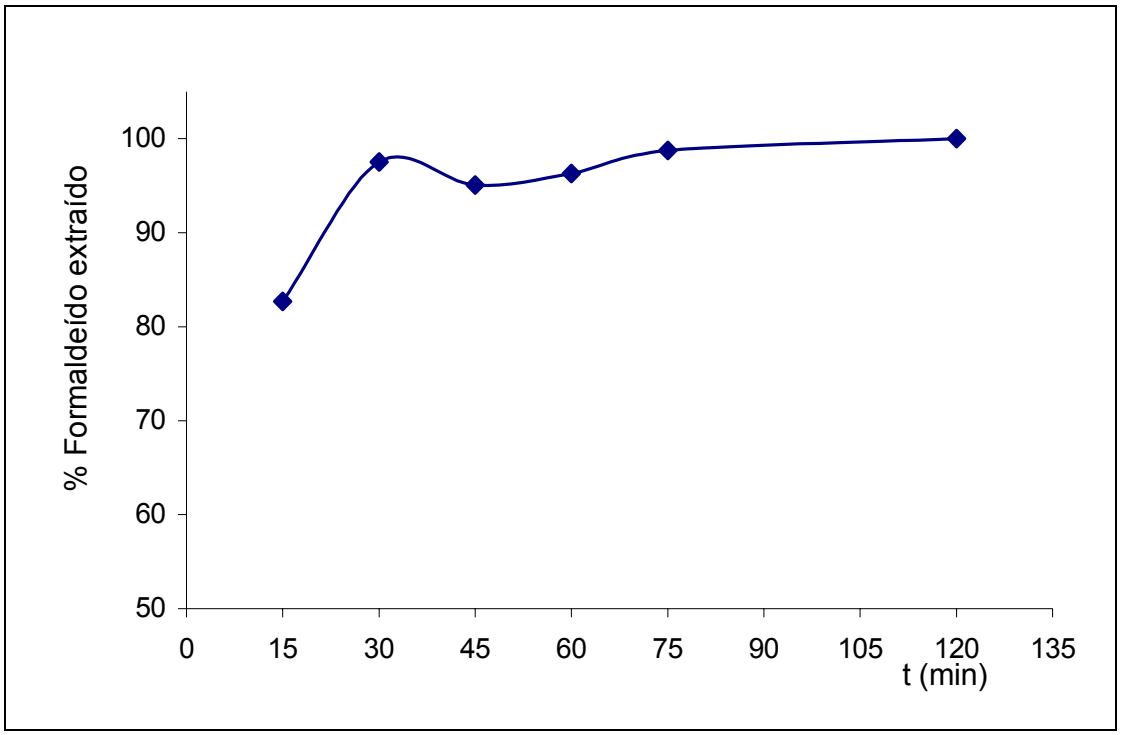


Figura 3.10 Optimização do tempo de extracção do formaldeído livre na resina RPac 1 (método DNPHo por CL).

min para todas as resinas para garantir a eficácia da extracção, atendendo a que as matrizes das amostras analisadas são razoavelmente diferentes.

Na Tabela 3.5 apresentam-se as percentagens médias (de nove determinações) dos teores de formaldeído livre e respectivas recuperações para as resinas estudadas, indicando-se entre parêntesis os coeficientes de variação. De acordo com os valores obtidos, pode-se concluir que com a metodologia desenvolvida os resultados têm uma boa precisão para todas as resinas, concluindo-se que o método pode ser aplicado a resinas furânicas, fenólicas ácidas ou fenólicas alcalinas.

Tabela 3.5 Teores médios de formaldeído livre e razões de recuperação obtidos pelo método da DNPH, usando a CL, para as resinas de fundição, e respectivos coeficientes de variação.

Resina	Teor de formaldeído[(a)] (%; m/m)	Recuperação[(a)] (%)
RF 4	0,22 (± 9%)	91 (± 2%)
RF 5	0,179 (± 1%)	99 (± 3%)
RF 3	0,043 (± 5%)	90 (± 5%)
RPac 1	0,100 (± 3%)	100 (± 4%)
RPac 2	0,30 (± 7%)	95 (± 3%)
RPal 2	0,022 (± 5%)	99 (± 4%)

a) entre parêntesis são indicados coeficientes de variação calculados para nove determinações.

Considerando o limite de detecção do método (indicado em 3.1.1.1), a massa de resina e os volumes usados neste procedimento (descritos em 2.5.1.1) calculou-se a quantidade mínima que se pode detectar por este método. O valor obtido foi $2{,}66\times10^{-3}$% de formaldeído livre nas resinas. De referir que este valor pode baixar para $2{,}13\times10^{-4}$% de formaldeído se toda a solução amostra extraída for derivatizada. Este método de análise permite obter um valor ainda mais baixo, se o volume de ruptura dos cartuchos de extracção usados for considerado, no entanto, atendendo aos resultados obtidos para os vários tipos de resinas não há necessidade de atingir valores mais baixos.

3.2.1.2 Método da cromatografia gasosa

Para quantificação de formaldeído livre nas resinas de fundição por CG usaram-se as amostras RPac 1 e RF 4. Os cromatogramas obtidos para estas resinas são apresentados na Figura 3.11. Nestas condições experimentais o formaldeído não foi detectado na resina RPac 1 e na resina RF 4 surge um pico com uma área inferior à do limite de detecção do método.

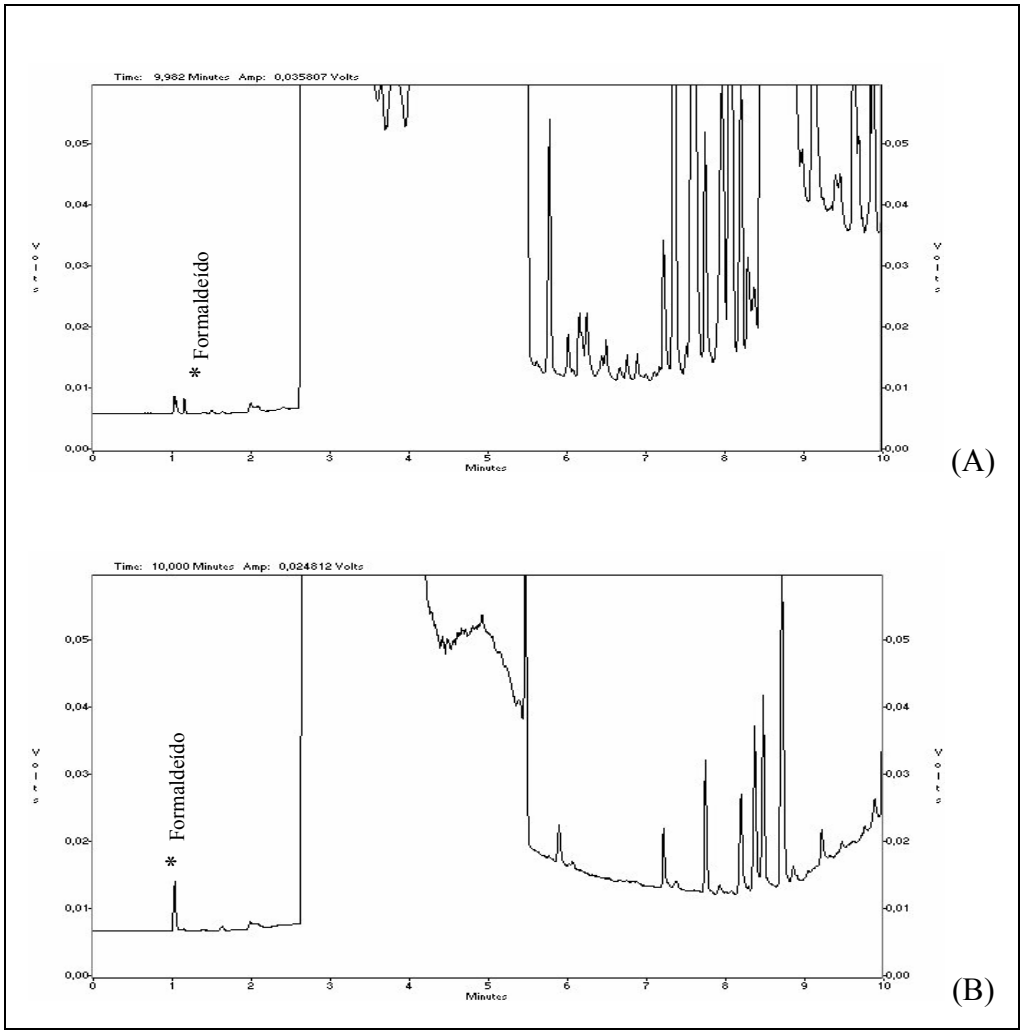


Figura 3.11 Cromatogramas obtidos por CG para as resinas: A) RF 4 e B) RPac 1.

Considerando o limite de detecção do método de 11,6 ng de formaldeído (ver 3.1.1.2) e a razão experimental de massa de resina/volume de solução usada (5g:25mL), a quantidade mínima detectada por este procedimento foi de 6×10^{-3}% de formaldeído nas resinas. Assim, os teores de formaldeído nas resinas RPac 1 e RF 4, determinados por este método, são inferiores a este valor.

Comparando estes resultados com os obtidos pelo método de DNPH por CL observam-se desvios muito grandes, sendo os valores obtidos por CG muito inferiores aos da CL. Os resultados obtidos por CL assemelham-se bastante aos indicados pelos fornecedores das resinas. Assim, considerou-se que o teor de formaldeído livre em resinas de fundição não poderia ser determinado por cromatografia gasosa, sendo consequentemente, um método inadequado para a análise das areias de fundição, onde os teores esperados são necessariamente inferiores. Por este motivo, não foram efectuados os testes de recuperação nem foram efectuadas as análises às restantes resinas recorrendo a este método.

3.2.1.3 Método de referência - método do cloridrato de hidroxilamina

As percentagens médias de formaldeído livre obtidas nas resinas de fundição, analisadas pelo método de hidroxilamina [117] e os respectivos coeficientes de variação estão apresentados na Tabela 3.6. Facilmente se pode concluir que este método de referência conduz a resultados com elevada precisão, com excepção da resina alcalina RPal 2, em que CV é ± 16%. Considerou-se que este valor poderá estar relacionado com a capacidade de poder tampão da matriz alcalina da resina, que foi observada nos ensaios e, também, com o baixo teor de formaldeído analisado, uma vez que na volumetria quando se gastam pequenos volumes de titulante, há um inerente acréscimo nos erros experimentais.

Tabela 3.6 Teores médios de formaldeído livre e respectivos coeficientes de variação, obtidos pelo método referência da hidroxilamina, para as resinas de fundição.

Resina	Teor de formaldeído (%; m/m)	CV (%)[a]
RF 3	0,210	± 4
RF 4	0,310	± 3
RF 5	0,451	± 2
RPac 1	0,0967	± 0,3
RPac 2	0,387	± 1
RPal 2	0,025	± 16

a) coeficiente de variação para 9 determinações.

Fizeram-se testes de recuperação a duas resinas seleccionando uma do tipo furânica (RF 4) e outra fenólica (RPac 1). A Tabela 3.7 apresenta os resultados. Pode-se verificar que as razões de recuperação são um pouco elevadas, mas precisas (CV < ± 5).

Tabela 3.7 Recuperações de formaldeído e coeficiente de variação obtidos pelo método da hidroxilamina, para resinas de fundição**.**

Resina	Recuperação (%)	CV (%)[a]
RF 4	113	± 0,8
RPac 1	108	± 3

a) coeficiente de variação para 3 determinações.

Do mesmo modo que no caso anteriormente descrito foram também efectuados estudos de interferência. Soluções de branco foram contaminadas com 2 mL de FA 98% (valor aproximado da quantidade existente numa das resinas furânicas). A mistura gastou uma quantidade de titulante correspondente a uma massa de 2,82 mg de formaldeído (v = 0,110 mL). Isto prova que este método não é adequado à análise de amostras contendo FA, como é o caso das resinas furânicas.

Avaliaram-se, também, contaminações do branco com 2 mL ácido láctico (um composto que por vezes é usado no excipiente das resinas de fundição) e com fenol. Com o primeiro contaminante houve um grande consumo de reagente titulante e, consequentemente, este composto também interfere no método de análise da hidroxilamina. A presença de fenol não interfere, como seria de esperar pela especificidade do método.

Apesar de se considerar muitas vezes que este método de referência é específico para resinas fenólicas, o método de referência só é aplicável em certas resinas. Considerando ainda que a análise das resinas teve como objectivo testar métodos analíticos adequados para a quantificação do poluente em areias de fundição e como o método da hidroxilamina usa uma grande quantidade de resina para um pequeno volume de titulante (5-10 g de resina: 0,2-1,6 mL), podemos concluir que o método não apresenta sensibilidade suficiente para o objectivo em vista.

3.2.1.4 Comparação entre o método da 2,4-dinitrofenil-hidrazina e o método de referência

Os resultados obtidos pelo método de DNPH por CL foram comparados com os obtidos com o método de referência da hidroxilamina, específico para resinas fenólicas. Na Tabela 3.8 apresentam-se os desvios relativos entre os dois métodos. Esta tabela evidencia que os resultados obtidos pelos dois métodos só são equivalentes para duas

das três resinas fenólicas (RPac 1 e RPal 2). Por outro lado, permite verificar que nas resinas furânicas o valor absoluto do desvio relativo calculado é tanto maior quanto maior é o teor de FA na resina[3], o que se justifica pela interferência do FA no método do cloridrato de hidroxilamina, anteriormente observada (3.2.1.3). A ausência deste interferente (FA) na resina RPac 1 confirma a concordância dos dois métodos. O desvio observado para a resina RPac 2 poderá estar relacionado com a complexa composição destas matrizes e, consequentemente, com a provável presença de um interferente, que não foi equacionado.

Tabela 3.8 Desvio relativo entre os resultados obtidos nas análises de formaldeído livre nas resinas de fundição, usando o método da DNPH por CL e o método de referência (da hidroxilamina)

Resina	Desvio relativo (%)
RF 3	- 79
RF 4	- 29
RF 5	- 60
RPac 1	3
RPac 2	- 22
RPal 2	-0.1

Perante estes resultados e, apesar de se considerar muitas vezes que o método de referência é específico para resinas fenólicas, verifica-se que o método de referência só

[3] O teor de FA é um dos principais parâmetros para a classificação do tipo de resina furânica. A percentagem de FA nestas resinas foi determinada e os resultados são apresentados no cap. 3.2.2.1.

é aplicável em alguns tipos destas resinas, sendo necessário um correcto conhecimento da composição da resina.

O método desenvolvido da DNPH com recurso à CL apresenta uma precisão boa, sem interferências e em que a aplicabilidade não depende do tipo de resina. Assim, este método permite determinar o teor de formaldeído livre em várias resinas, tornando-se mais vantajoso que o de referência, embora este seja o mais usado em laboratórios de controlo analítico.

Perante estes resultados será de esperar que o método da DNPH possa ser usado na determinação de formaldeído noutras amostras com matrizes complexas. Uma outra vantagem deste método pode ainda ser considerada, quando se pretende dosear quantidades vestigiais de formaldeído pois o limite de detecção é significativamente inferior se for feita uma optimização ao comprimento de onda de detecção e se for utilizado um detector de díodos para comprovação dos resultados.

3.2.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO E FENOL LIVRES NAS RESINAS DE FUNDIÇÃO

Os cromatogramas obtidos na análise por CL de FA e de fenol das resinas furânicas e fenólicas analisadas e utilizando as condições experimentais seleccionadas (ver 3.1.2.1), são apresentados nas Figuras 3.12 e 3.13, respectivamente.

Na análise do fenol por CL, a 273 nm, nas diferentes resinas foram obtidos cromatogramas que apresentaram sempre uma boa separação entre os picos do fenol e os picos de outros componentes das soluções amostra.

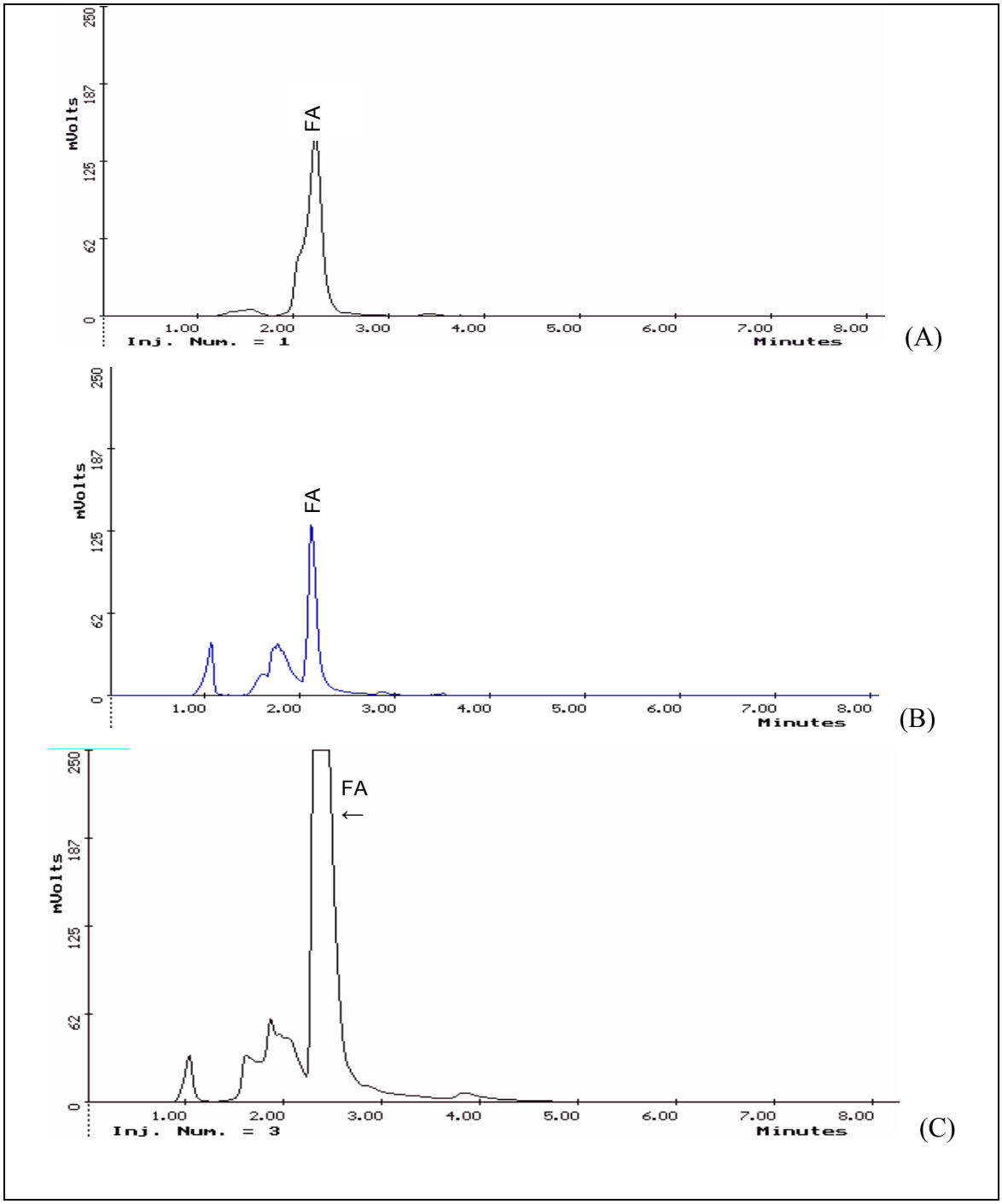


Figura 3.12 Cromatogramas de CL, com detecção a 220 nm, obtidos para as solução de extracção das resinas furânicas: A) RF 3, B) RF 4 e C) RF 5. O tempo de retenção do FA e de fenol são 2,2 e 3,8 minutos, respectivamente.

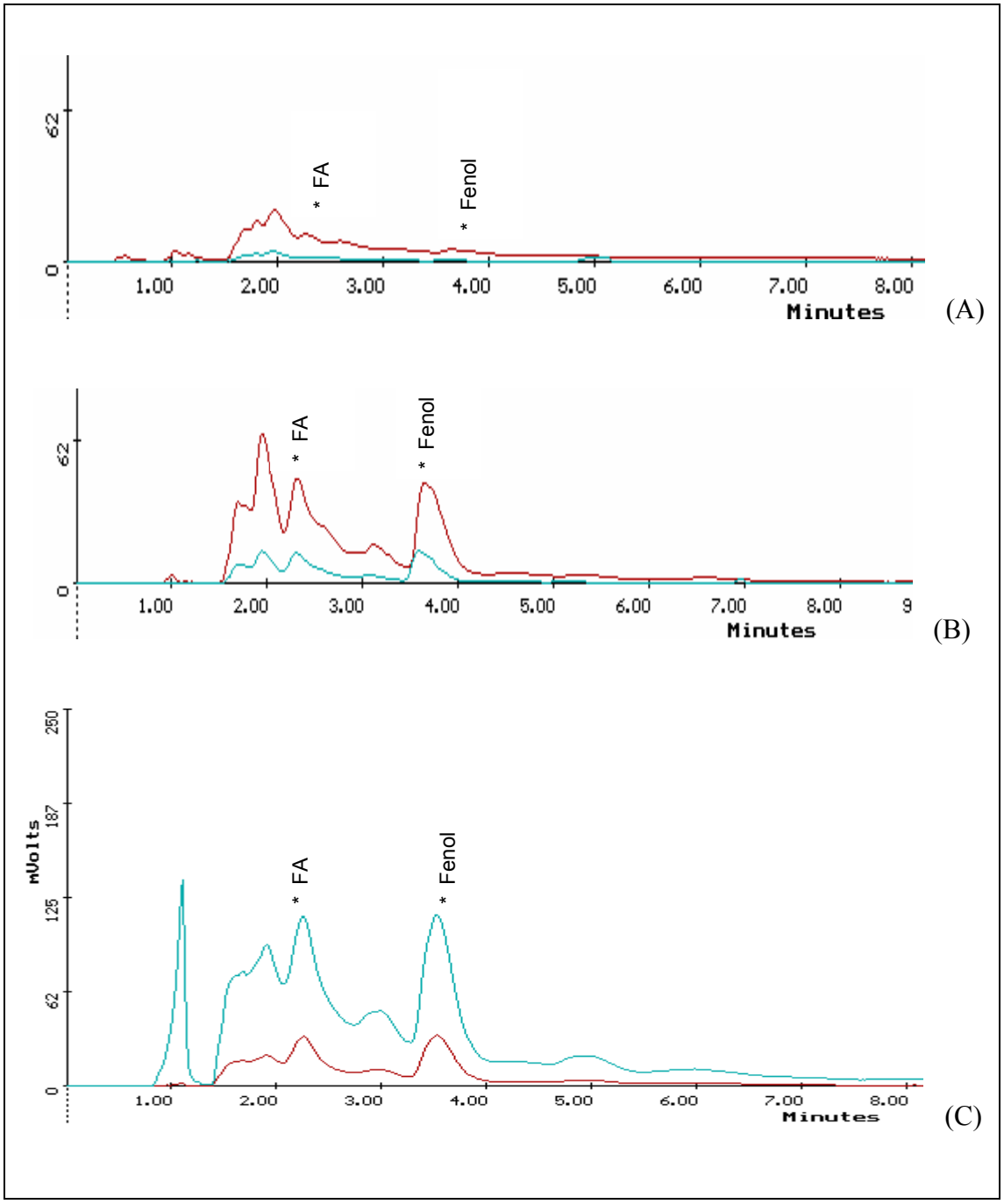


Figura 3.13 Cromatogramas das soluções de extracção das resinas fenólicas alcalinas, RPal 1 (A), RPac 2 (B) e RPac 1 (C), obtidos por CL e detecção a 220 nm (linha superior) e a 273 nm (linha inferior). O tempo de retenção de FA e de fenol são 2,2 e 3,8 minutos, respectivamente.

Verificou-se que nas determinações de FA (comprimento de onda de 220 nm) em resinas furânicas, os cromatogramas apresentavam uma boa separação entre o pico cromatográfico do FA e os restantes picos.

Nos cromatogramas obtidos para as análises de FA em resinas fenólicas, ácidas e alcalinas (Figura 3.13), verifica-se que no tempo de retenção do FA aparecem picos de compostos co-eluídos. Para avaliar se os picos correspondiam a FA ou a espécies interferentes, efectuaram-se análises por CL das mesmas soluções mas com detecção a outro comprimento de onda. O valor escolhido foi 273 nm, por ser o usado nas determinações de fenol e por ter sido observado que o FA não absorve radiação neste comprimrnto de onda. Na Figura 3.13 estão também representados os cromatogramas obtidos ao comprimento de onda 273 nm. Nesta figura verifica-se que, para as três resinas fenólicas, os cromatogramas obtidos a 273 nm apresentam uma configuração semelhante à dos obtidos a 220 nm, revelando assim que o composto eluído não era o FA, mas sim um componente das resinas, interferente na análise de FA. Não tendo sido possível a sua separação, a utilização do procedimento descrito para analisar FA por CL nas resinas fenólicas ácidas e alcalinas não se considerou adequado.

Nas análises por CG de FA e de fenol para os diferentes tipos de resinas utilizadas, obteve-se também uma boa separação nos picos cromatográficos, para as condições experimentais seleccionadas (ver 3.1.2.2). Os cromatogramas obtidos para as três resinas furânicas e as resinas fenólicas são apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15, respectivamente.

O estudo do tempo de extracção de FA livre nas amostra foi controlado por CL e utilizando a resina RF 3. Na Figura 3.16 apresentam-se as percentagens em massa de FA extraídas em função do tempo de extracção. De acordo com os resultados verifica-se que 15 min é o tempo óptimo de extracção de FA na resina RF 3.

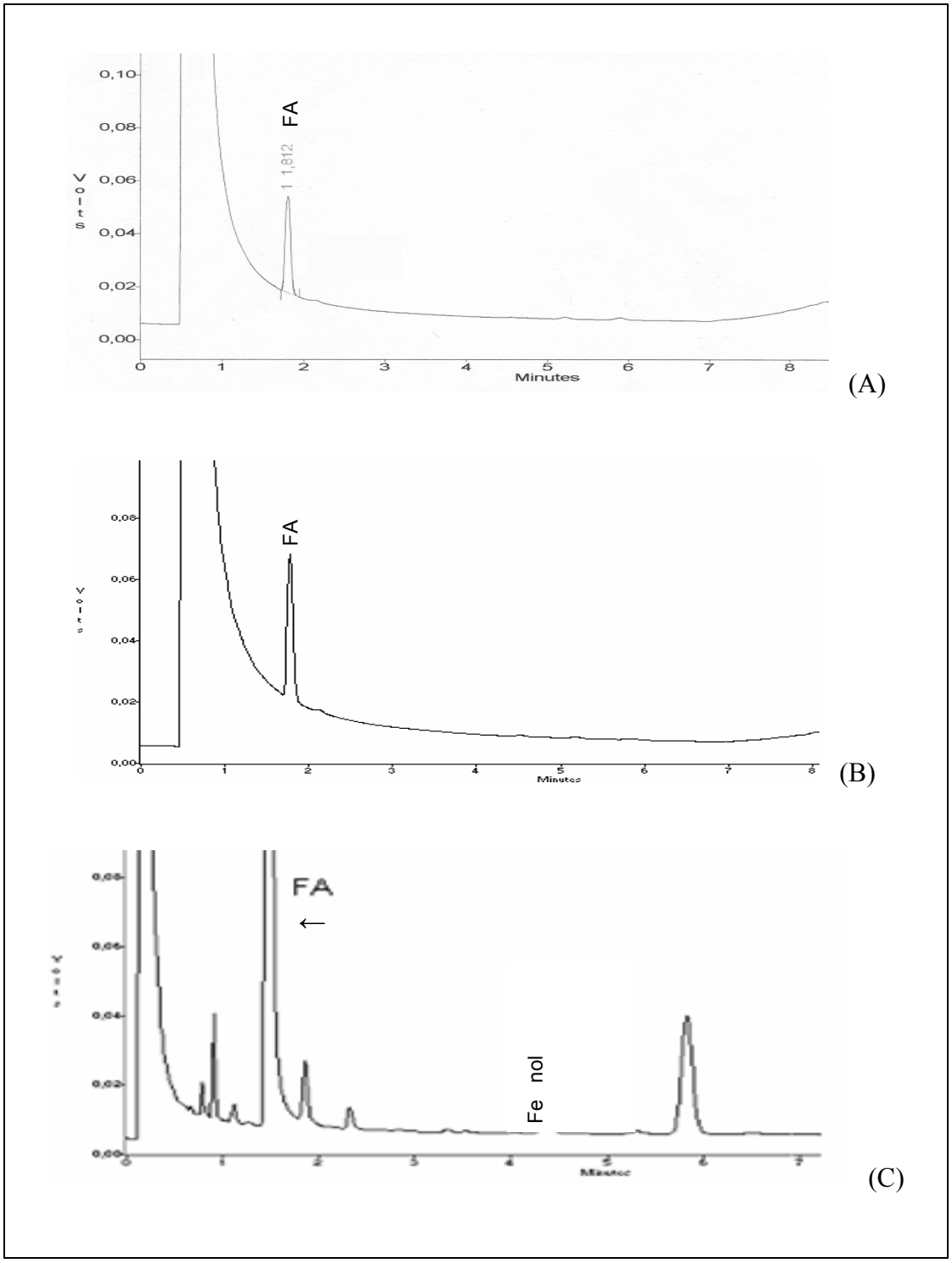


Figura 3.14 Cromatogramas das resinas RF 3 (A), RF 4 (B) e RF 5 (C), obtidos por CG. Os tempos de retenção de FA e de fenol são 1,8 e 4,2 min, respectivamente.

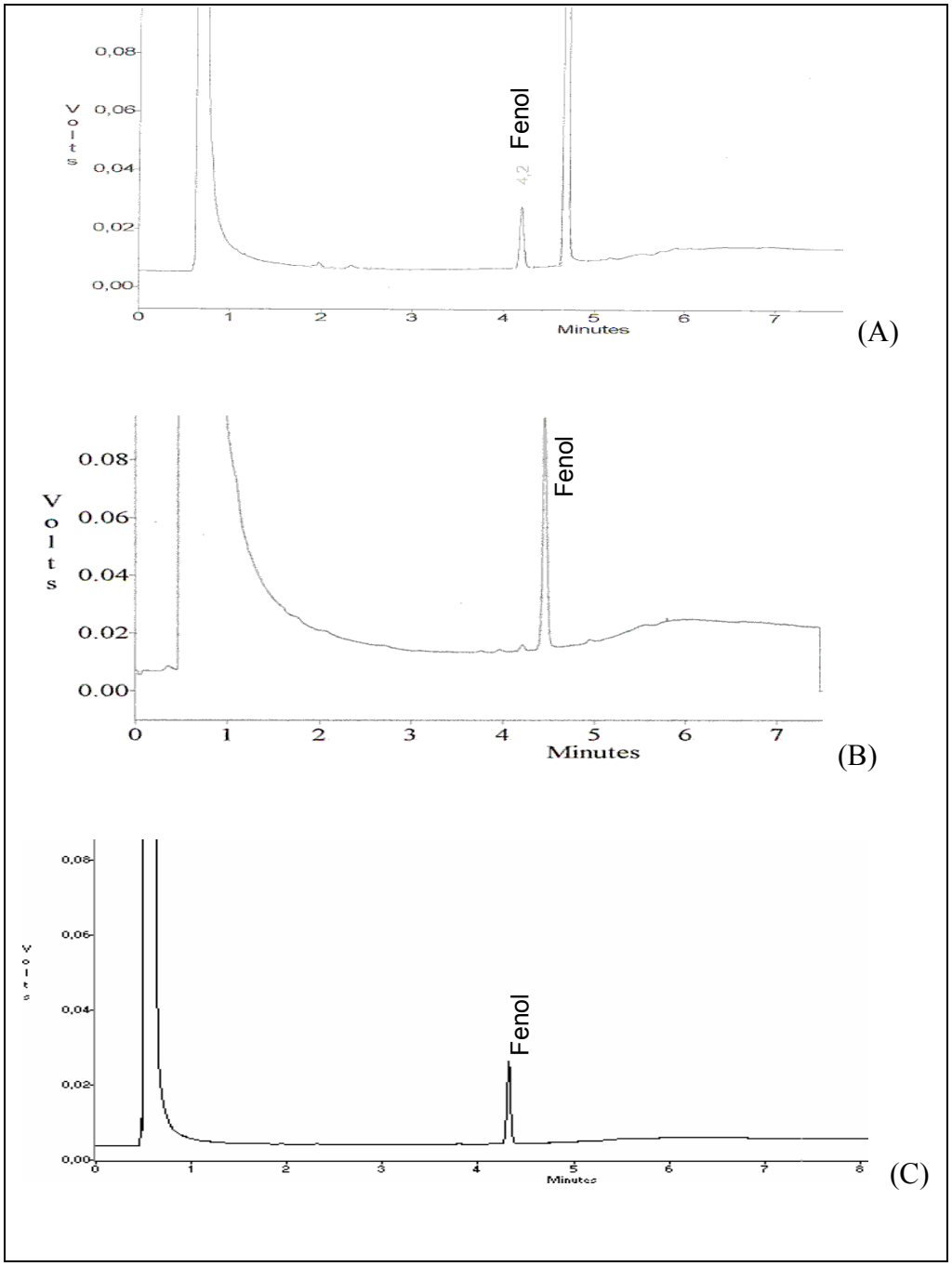


Figura 3.15 Cromatogramas das resinas RPal 1 (A), RPac 2 (B) e RPac 1 (C) obtidos por CG. Os tempos de retenção de FA e de fenol são 1,8 e 4,2 min, respectivamente.

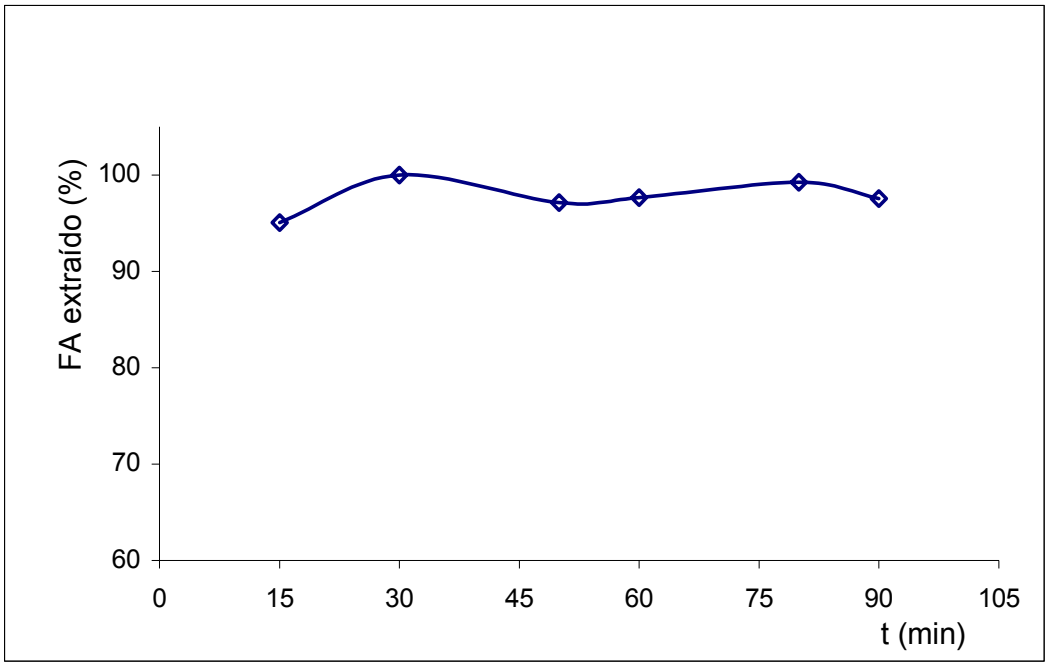


Figura 3.16 Optimização do tempo de extracção de FA livre nas resinas de fundição. Resultados obtidos por CL para a resina RF 3.

O estudo do tempo de extracção do fenol livre nas amostras foi controlado por CL e utilizando a resina RPac 1. Na Figura 3.17 apresentam-se as percentagens em massa de fenol extraído em função do tempo de extracção. Da análise da figura verifica-se que 30 min é tempo suficiente para a extracção de fenol na RPac 1. Este foi o tempo adoptado na análise dos diferentes tipos de resinas.

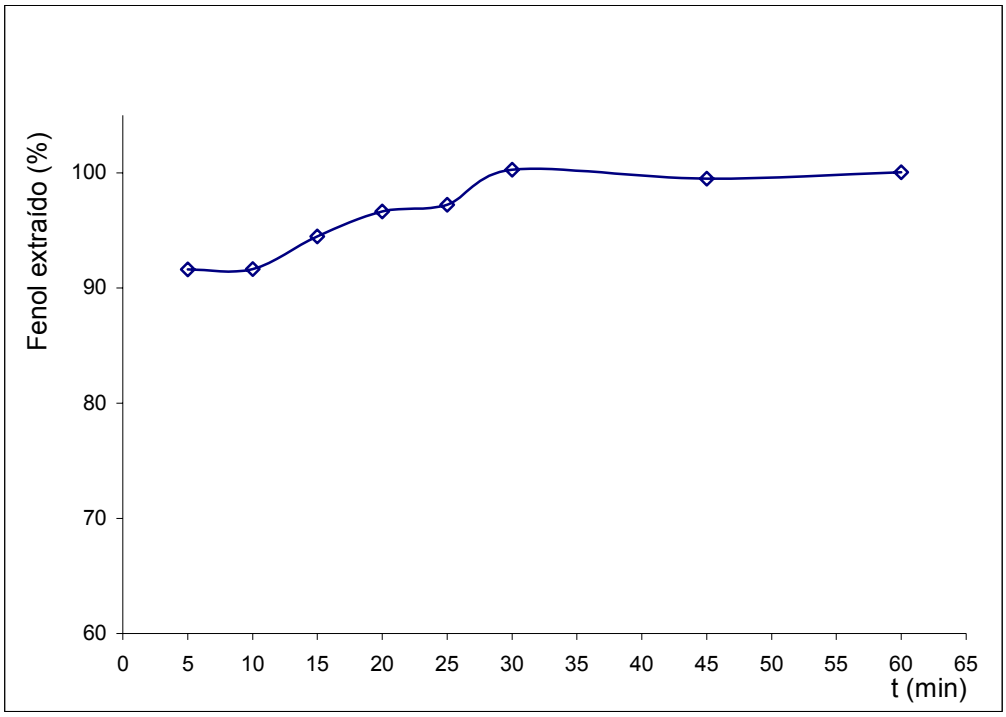


Figura 3.17 Optimização do tempo de extracção de fenol livre nas resinas de fundição. Resultados obtidos por CL para a resina RPac 1.

3.2.2.1 Análises de álcool furfurílico livre

Os teores de FA livre, expressos em percentagem mássica, obtidos nas diversas resinas pelos dois métodos desenvolvidos, CL e CG, estão apresentados na Tabela 3.9. O FA livre não foi detectado em duas resinas fenólicas (uma ácida e outra alcalina) e na resina RPac 2 apareceu em quantidades muito baixas. Estes resultados estão dentro dos valores esperados para este tipo de resinas. Os valores obtidos nas análises das resinas pelos dois métodos apresentam uma boa precisão (CV < ± 7%).

Tabela 3.9 Teores de FA (expressos em percentagem mássica) obtidos por CL e por CG para as resinas de fundição e respectivos coeficientes de variação.

Resina	Teor de FA (%)[a]	
	CL	CG
RF 3	72,7 (±0,1%)	72 (±6)
RF 4	29,2 (±0,3%)	29 (±6%)
RF 5	52,6 (±1%)	54 (±6%)
RPac 1	na	nd
RPac 2	na	0,17 (±7%)
RPal 1	na	nd

a) coeficientes de variação calculados nas 9 determinações são indicados entre parêntesis; na = não aplicável; nd = não detectado.

Não existindo um método de referência para análise de FA para este tipo de matrizes, determinaram-se as razões de recuperação para as amostras estudadas; os resultados obtidos estão indicados na Tabela 3.10. Nesta tabela também se mostram os desvios relativos entre os resultados obtidos por CG e CL. As razões de recuperação são próximas de 100% (valores compreendidos entre 94 e 108%, sendo o valor médio 102%). Os desvios relativos calculados entre os resultados obtidos pelos dois métodos de análise, para as resinas furânicas, mostram que os valores são concordantes.

Perante os resultados obtidos, constata-se que a CG tem a vantagem de ter uma aplicação mais ampla, que não depende das características da resina. Contudo, considerando que o intervalo de tempo entre duas injecções consecutivas é bastante menor que na CL do que na CG (neste último há que considerar o tempo de arrefecimento da coluna), a CL quando aplicável, torna-se mais vantajosa em análises de rotina.

Tabela 3.10 Razões de recuperação (Rec; %) nas análises por CL e por CG das resinas de fundição e respectivos coeficientes de variação. Desvios relativos (DR) entre os dois métodos cromatográficos.

Resina	Recuperação (%)[a]		Desvio relativo (%)
	CL	CG	CG-CL
RF 3	102 (±0,2%)	108 (±9%)	- 1
RF 4	107 (±0,3%)	101 (±3%)	- 0,6
RF 5	96 (±2%)	103 (±8%)	3
RPac 1	na	101 (±4%)	na
RPac 2	na	104 (±8%)	na
Rpal 1	na	94 (±4%)	na

a) coeficientes de variação calculados nas 9 determinações são indicados entre parêntesis; na = não aplicável.

3.2.2.2 Análises de fenol livre

O fenol livre foi quantificado nas amostras de resinas de fundição por CG e por CL. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos pelo método de referência ASTM D1312-93 [171].

O método de referência envolve a extracção do fenol livre das amostras por destilação com arraste de vapor, seguida de titulação clássica do excesso de bromo adicionado ao destilado. Ensaios de interferência de FA neste método mostraram que efectuando a titulação com soluções padrão de FA há grande consumo de bromo, por reacção com o FA, interferindo no método de análise. Assim sendo, este método de referência não foi aplicado à análise de fenol em resinas furânicas, uma vez que o FA

está presente em grandes quantidades, como atrás se mostrou, pois este composto é componente reaccional e solvente destas resinas. Então, para validar os resultados das análises cromatográficas por CG e por CL neste tipo de resinas foram efectuados testes de recuperação.

Na Tabela 3.11 apresentam-se os teores de fenol livre, expressos em percentagem mássica para as diversas resinas usando os dois métodos desenvolvidos (CL e CG). Os valores obtidos nas análises pelo método de referência para as resinas fenólicas também estão registados na Tabela 3.11. Nesta tabela indicam-se os coeficientes de variação calculados a partir dos resultados de nove determinações por resina. Com estes resultados verifica-se que os três métodos conduzem a valores com boa precisão (CV ≤ ± 6%), sendo os resultados obtidos por CG os que apresentaram uma variação média ligeiramente superior (CV médio de ± 3% para CG, e de ± 2% nos outros dois métodos).

Tabela 3.11 Percentagens mássicas de fenol nos diferentes tipos de resinas e respectivos coeficientes de variação, determinados por cromatografia líquida (CL), por cromatografia gasosa (CG) e pelo método de referência.

Resina	**Teor de fenol (%)[(a)]**		
	CL	**CG**	**Método de Referência**
RF 3	1,07 (±2%)	0,95 (±4%)	na
RF 4	0,79 (±5%)	0,84 (±6%)	na
RF 5	0,68 (±2%)	0,621 (±1%)	na
RPac 1	11,1 (±3%)	11,0 (±0,8%)	11,3 (±0,3%)
RPac 2	10,8 (±0,4%)	10,7 (±4%)	10,7 (±5%)
RPal 1	0,448 (±0,2%)	0,45 (±3%)	0,430 (±1%)

a) coeficientes de variação calculados nas 9 determinações são indicados entre parêntesis;
na=o método não pode ser não aplicado.

As razões de recuperação determinadas para as resinas furânicas, por CL e por CG são indicadas na Tabela 3.12. Nas análises das resinas furânicas obtiveram-se razões de recuperação próximas de 100% para os dois métodos cromatográficos (recuperações médias de 99% e de 100% para CL e CG, respectivamente), com CV ≤ ± 7%.

Tabela 3.12 Razões de recuperação para as resinas furânicas obtidas por CL e CG e respectivos coeficientes de variação. Desvios relativos entre os resultados relativos ao teor de fenol, obtidos pelos dois métodos cromatogáficos e entre estes e o método de referência.

Resina	Recuperação (%) [a]		Desvio relativo (%)		
	CL	CG	CG - CL	Ref - CL	Ref - CG
RF 3	108 (±3%)	103 (±6%)	-12	-	-
RF 4	90 (±3%)	86 (±7%)	6	-	-
RF 5	99 (±2%)	110 (±2%)	-9	-	-
RPac 1	-	-	-1	2	3
RPac 2	-	-	-0,8	-0,5	0,4
RPal 1	-	-	0,4	-4	-5

a) coeficientes de variação calculados nas 9 determinações são indicados entre parêntesis.

Os desvios relativos calculados entre os resultados dos dois métodos desenvolvidos (CG e CL) e entre cada um deles e os do método de referência também são apresentados na Tabela 3.12. Os desvios relativos apresentados para as resinas fenólicas mostram que os resultados obtidos por cada um dos métodos cromatográficos podem considerar-se concordantes com os do método de referência e entre si, sendo ligeiramente melhor a concordância de resultados entre os dois métodos

cromatográficos (os valores absolutos dos desvios relativos ≤ 1%). Com as resinas furânicas foram obtidos resultados com desvios relativos <12% entre as análises realizadas pelo método da CG e da CL, tendo sido calculado um desvio relativo médio de -5%, entre os valores dos desvios relativos.

Estes resultados permitem concluir que os métodos desenvolvidos que recorrem a CG e CL podem ser utilizados na quantificação do fenol livre em resinas fenólicas e resinas furânicas. Os dois métodos apresentam a vantagem de puderem ser utilizados na análise de fenol em qualquer tipo de resina e facultam procedimentos mais rápidos do que o método de referência (este exige um pré-tratamento da amostra por destilação com arraste de vapor, que demora cerca de 3 horas, enquanto o tempo de extracção optimizado para as análises cromatográficas foi de 30 min).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AREIAS

Um dos parâmetros importantes na caracterização das areias é o valor do pH, por ser um parâmetro imposto pela legislação na avaliação da qualidade e classificação do resíduo a ser depositado.

Estudou-se a evolução do valor de pH com o tempo e os resultados estão apresentados na Figura 3.18, onde se verifica que o pH não variou significativamente ao longo dos 60 dias para qualquer amostra de areia de fundição. Na Tabela 3.13 indicam-se os valores de pH médio e respectivos coeficientes de variação para cada tipo de areia estudada e que inclui as três amostras recolhidas de cada tipo de areia. Com excepção das areias AR.FRF e P.FRF (areias furânicas), os CV são < ± 5% o que significa que não houve variação significativa de pH ao longo do tempo e entre todas as amostras recolhidas por cada tipo de areia.

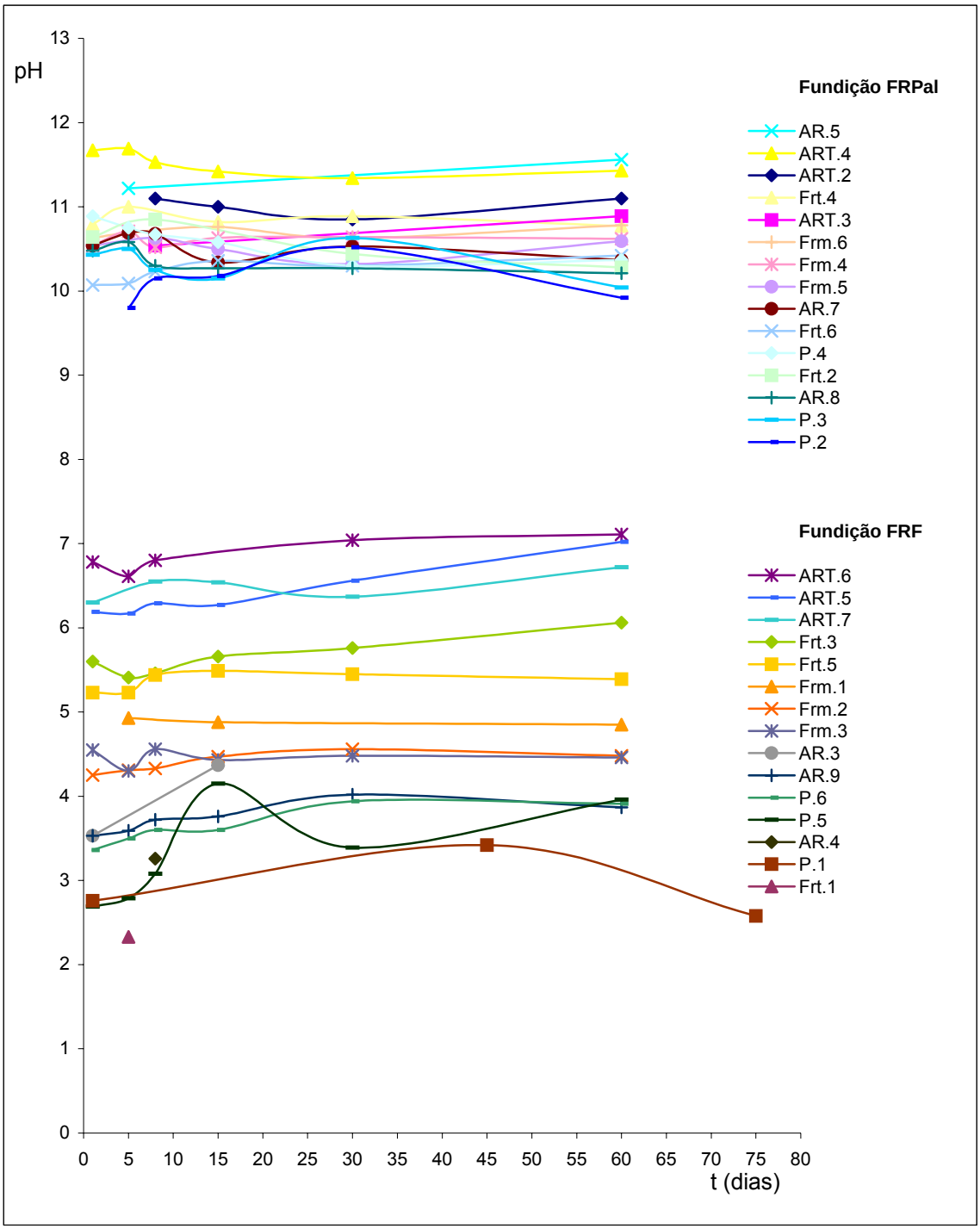


Figura 3.18 Variação do pH ao longo do tempo nas areias fenólicas alcalinas (FRPal) e nas areias furânicas (FRF).

Tabela 3.13. Valores de pH médios e respectivos coeficientes de variação (CV) obtidos para as várias amostras de cada tipo de areias analisadas e ao longo dos 2 meses.

Tipo de Areia	Fundição FRF		Fundição FRPal	
	pH	CV (%)	pH	CV (%)
ART	6,6	± 5%	11,2	± 3%
P	3,7	± 9%	10,6	± 3%
AR	3,4	± 15	10,4	± 3%
Frm	4,5	± 5%	10,5	± 3%
Frt	5,5	± 4%	10,6	± 1%

Verificou-se que na fundição FRF são gerados resíduos com diferentes pH (3 – 7), verificando-se que o tratamento térmico tende a aumentar o pH das areias, como se pode observar por análise dos valores de pH das areias ART.FRF e Frt.FRF. As areias AR.FRF, sendo torrões de parte da moldação, podem não ser representativas da amostra total, uma vez que as secções que estiveram sujeitas a temperaturas elevadas do vazamento apresentaram dimensões diferentes entre as várias amostras recolhidas, podendo justificar as variações de pH entre as várias amostras analisadas (CV médio de ± 15%). Assim, a fundição FRF gera diferentes tipos de areias residuais que, de acordo com a legislação vigente (Decreto-Lei 152/2002) [14] apresentam valores neste parâmetro que permitem o encaminhamento para diferentes tipos de aterros: os valores de pH obtidos nas areias ART.FRF e Frt.FRF (areias resultantes do tratamento térmico) são adequados para aceitação em aterros de resíduos inertes; as Frm.FRF podem ser conduzidas para aterros de resíduos perigosos; e as P.FRF e AR.FRF possuem um pH < 4, inadequado para a aceitação em aterros de resíduos perigosos.

Os valores de pH obtidos nas amostras recolhidas na fundição FRPal (que opera com resinas fenólicas alcalinas) variaram entre 10,4 e 11,2, não apresentando variações de pH significativas entre as amostras do mesmo tipo (CV $\leq \pm 3$). A acção do calor sobre as areias residuais não provoca variação significativa nos valores de pH, como se pode observar da análise da Tabela 3.13, nos valores obtidos para as areias ART.FRPal e AR.FRPal ou para Frt.FRPal e Frm.FRPal. Os valores de pH obtidos nas areias residuais fenólicas alcalinas permitem classificá-las como inertes no que diz respeita a este parâmetro.

3.3.1 FORMALDEÍDO LIVRE EM AREIAS DE FUNDIÇÃO

Dado que nas areias de fundição o teor de formaldeído é inferior ao existente nas respectivas resinas e atendendo ao limite de detecção do método analítico de CL e derivatização com DNPH (ver 3.1.1.1), começou-se por determinar o volume de ruptura dos cartuchos usados na extracção em fase sólida C_{18} de 2000 mg, relativos à etapa de pré-concentração (ver 2.4.1.3), na eventual necessidade de aumentar o factor de concentração do método. Os resultados obtidos para uma média de 5 determinações estão apresentados na Figura 3.19, onde é possível verificar que ocorre diminuição nas áreas dos picos cromatográficos registados por CL, quando se usam volumes de solução superiores a 250 mL. O volume de solução usado foi de 120 mL, valor inferior ao volume de ruptura obtido, suficiente para as análises das amostras de areia e dentro do valor aconselhado pelo método 8315A da US EPA [111].

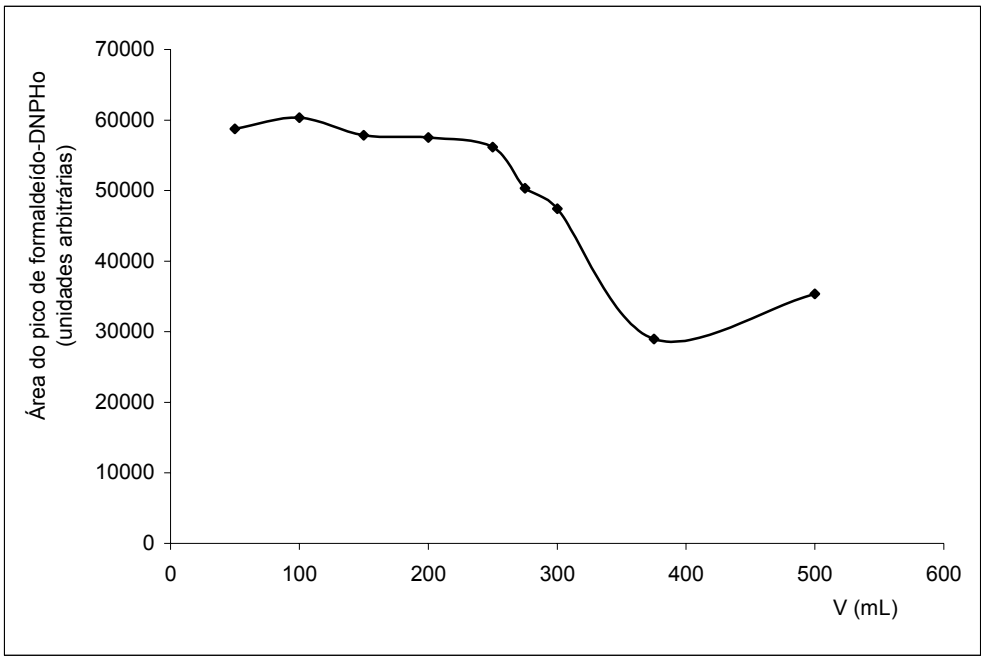


Figura 3.19 Estudo do volume de ruptura nos cartuchos SPE-C_{18} de 2000 mg.

Para o estudo do tempo de extracção do formaldeído da areia, determinou-se o teor de composto, expresso em percentagem mássica nas areias, usando diferentes tempos de extracção. As Figuras 3.20 e 3.21 mostram os resultados obtidos por cada tipo de areia analisada, para as fundições FRF e FRPal, respectivamente. Em 7 das 10 areias, o teor de formaldeído extraído foi constante para tempos iguais ou superiores a 30 minutos; com as amostras P.FRF.6 e Frt.FRF.3 observam-se oscilações no teor de formaldeído, que se atribuem a erros experimentais (o valor lido aos 30 minutos está incluído nos desvios do valor médio dessas oscilações). Nas areias ART.FRF.7, Frm.FRF.1 e Frm.FRPal.4 foram necessários 60 minutos para extrair a maior quantidade de formaldeído. O tempo de extracção usado na análise de todas as areias foi de 60 minutos, para homogeneização do método e garantir uma extracção máxima de formaldeído em todas as amostras analisadas.

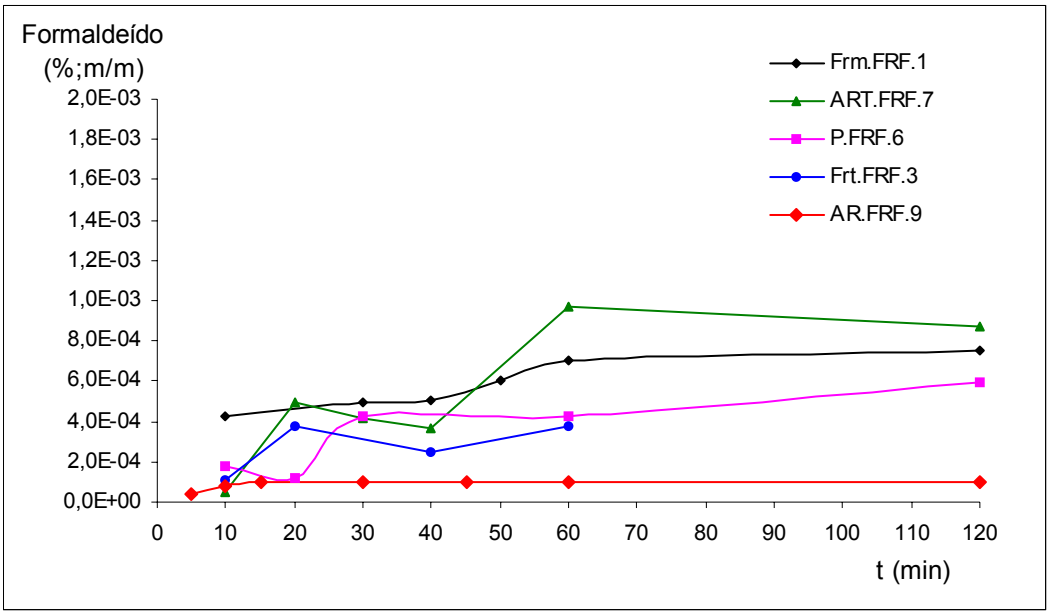


Figura 3.20 Estudo do tempo de extracção de formaldeído em areias furânicas (FRF).

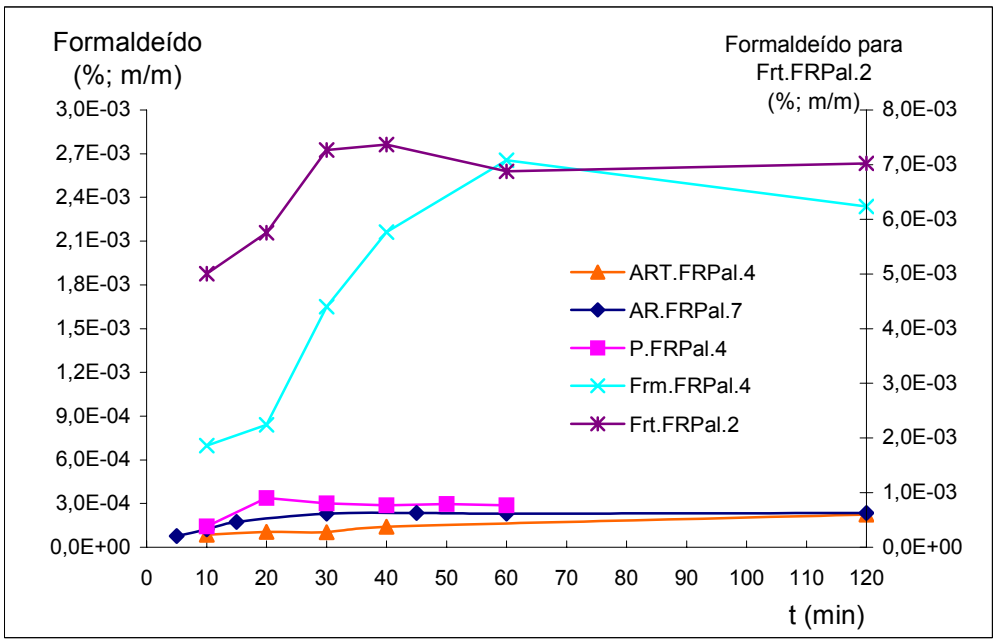


Figura 3.21 Estudo do tempo de extracção de formaldeído em areias fenólicas alcalinas (FRPal).

A precisão do método de análise de CL com derivatização com DNPH para as areias foi avaliada através do cálculo do coeficiente de variação, em dias diferentes. O estudo foi efectuado com as amostras ART.FRF.7, P.FRF.6 e Frm.FRPal.4. Os resultados obtidos de CV foram ± 7% (n=10), ± 10% (n=10) e ± 11% (n=7), respectivamente. Estes valores indicam que o processo experimental é controlado com rigor.

Fizeram-se testes de recuperações para os diferentes tipos de areia de cada fundição estudada. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.14. Com recuperações médias compreendidas entre 87 e 108%, sendo a recuperação média global nas dez areias de 102% (com CV de ± 6%, n=10), os resultados obtidos por este método de análise são considerados exactos e com precisão razoável. De referir que as análises efectuadas nas areias da fundição FRF, em particular com a areia ART.FRF, apresentam CV consideravelmente mais elevados que as análises efectuadas com as areias da fundição FRPal. Tendo em consideração os resultados apresentados nas Figuras 3.20 e 3.21, é de esperar que, análises na mesma amostra mas com ligeiras variações no tempo de extracção, apresentem um maior desvio no teor em formaldeído para as areias furânicas do que para as fenólicas alcalinas, tal como foi confirmado pelos testes de recuperação.

Os valores obtidos permitem validar o método para a análise de formaldeído em areias de fundição.

Considerando o limite de detecção do formaldeído de 319 μg/L, calculado com base na curva de calibração (ver 3.1.1.1) e tendo-se assumido uma toma máxima de 30 g por análise, calculou-se a percentagem mássica mínima de formaldeído na areia que pode ser detectada por este método. O valor obtido foi de $1{,}0\times10^{-5}$ %. As

Tabela 3.14 Recuperações médias (%) de formaldeído obtidas para os diferentes tipos de areias recolhidas nas fundições FRF e FRPal e respectivos coeficientes de variação (CV; %), para n determinações.

Tipo de areia	**FRF**				**FRPal**		
	Recuperação (%)	**CV (%)**	**n**		**Recuperação (%)**	**CV (%)**	**n**
ART	107	± 20	9		101	± 7	6
P	105	± 13	5		99	± 3	6
AR	102	± 15	6		108	± 11	5
Frm	108	± 4	6		87	± 2	6
Frt	97	± 10	9		107	± 4	6

detecções por CL foram efectuadas ao comprimento de onda 360 nm como recomendados pela norma US EPA 8315A [111]; no entanto, este valor pode ainda ser melhorado se a detecção for efectuada a 352 nm, correspondente ao máximo de absorção do composto formaldeído-DNPHo, determinado experimentalmente.

Um cromatograma típico de soluções de formaldeído-DNPHo, obtido em ensaios com soluções de areias de fundição é apresentado a título de exemplo na Figura 3.22. Nos Anexo A são apresentados os cromagratogramas típicos obtidos para as análises de todas as areias furânicas, efectuadas no dia de recolha, e no Anexo B apresentam-se os cromatogramas obtidos para as areias fenólicas alcalinas. Estas figuras evidenciam uma boa separação entre os picos cromatográficos, para as condições experimentais seleccionadas e a existência de poucos picos cromatográficos após o pico da DNPH, para além do derivado de formaldeído.

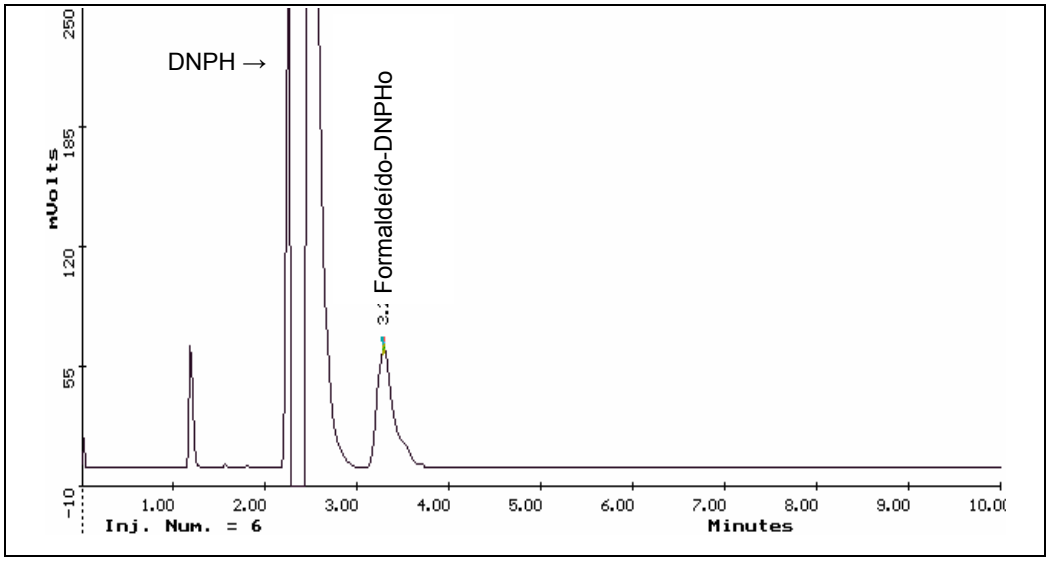


Figura 3.22 Cromatograma típico das soluções de extracção de formaldeído numa areia residual fenólica alcalina (AR.FRPal.7).

Os resultados das análises efectuadas ao longo do tempo, para cada uma das amostras de areias recolhidas nas duas fundições, uma a operar com resinas furânicas (fundição FRF) e outra com resinas fenólicas alcalinas (fundição FRPal), são apresentados nas Tabelas 3.15 e 3.16. Verifica-se que, dentro de cada tipo de areia, as P.FRF são as que apresentam resultados entre amostragens mais semelhantes e as areias do tipo AR são as que apresentam diferenças mais significativas nos resultados das três amostragens, em cada uma das fundições.

Considerando os resultados obtidos em cada tipo de areia da fundição FRF, durante os primeiros cinco dias, após a amostragem, verifica-se que as que não foram aquecidas às temperaturas elevadas do metal em fundição (P.FRF), apresentam no global teores de formaldeído ligeiramente mais elevados que as areias AR.FRF que foram curadas (isto é, que endureceram por polimerização catalisada da resina) e que foram parcialmente aquecidas (por contacto com o metal em fundição), mas

Tabela 3.15 Percentagens de formaldeído obtidas ao longo do tempo para areias furânicas recolhidas na fundição FRF.

Tipo de areia	Tempo de armazenamento (dias)								
	1	5	8	15	30	45	60	75	> 1 ano
Areia nova	-	-	-	-	-	-	-	-	8,5E-06
ART.FRF.1	-	-	-	-	-	-	-	-	1,57x10-4
ART.FRF.5	4,88E-04	1,17E-04	-	4,42E-05	3,96E-05	-	3,32E-05	-	-
ART.FRF.6	3,36E-04	3,33E-04	3,13E-04	~1,53E-04	~1,01E-04	-	9,98E-05	-	-
ART.FRF.7	7,01E-04	5,59E-04	7,20E-04	6,17E-04	2,53E-04	1,04E-04	1,05E-04	-	-
P.FRF.1	3,36E-04	2,82E-04	2,35E-04	-	2,12E-04	1,99E-04	-	3,46E-05	-
P.FRF.5	3,14E-04	2,05E-04	1,11E-04	9,17E-05	7,55E-05	-	7,04E-05	-	-
P.FRF.6	3,44E-04	3,02E-04	2,86E-04	2,45E-04	1,42E-04	-	4,41E-05	-	-
AR.FRF.2	-	-	-	-	-	-	-	-	1,99E-04
AR.FRF.3	1,96E-04	1,23E-04	1,47E-04	-	-	1,50E-04	-	5,92E-05	-
AR.FRF.4	-	1,93E-04	2,47E-04	-	1,95E-04	-	6,40E-05	-	-
AR.FRF.9	~1,31E-03	-	5,33E-04	4,56E-04	~2,79E-04	-	1,06E-04	-	-
Frm.FRF.1	2,55E-04	2,48E-04	2,22E-04	-	-	-	1,39E-04	-	-
Frm.FRF.2	1,69E-03	1,65E-04	1,60E-04	1,54E-04	1,43E-04	-	~4,06E-05	-	-
Frm.FRF.3	2,02E-03	6,02E-04	4,56E-04	4,08E-04	2,78E-04	1,81E-04	1,65E-04	-	-
Frt.FRF.1	2,74E-04	2,81E-04	2,94E-04	-	2,86E-04	2,77E-04	1,86E-04	-	-
Frt.FRF.3	1,77E-03	1,27E-03	1,22E-03	1,04E-03	9,55E-04	-	3,06E-04	-	-
Frt.FRF.5	1,38E-03	5,41E-04	4,85E-04	4,77E-04	4,02E-04	2,57E-04	2,55E-04	-	-

Nota: o sinal ~ indica que as percentagens foram calculadas a partir de áreas de picos cromatográficos medidas por CL, de valor aproximadamente igual ao correspondente ao limite de detecção do método.

Tabela 3.16 Percentagens de formaldeído obtidas ao longo do tempo para as areias fenólicas alcalinas recolhidas na fundição FRPal.

Tipo de areia	Tempo de armazenamento (dias)							
	1	**5**	**8**	**15**	**30**	**45**	**60**	**75**
ART.FRPal.2	3,51E-04	-	2,74E-04	9,11E-05	7,69E-05	8,91E-05	-	1,00E-04
ART.FRPal.3	7,99E-05	1,63E-05	1,56E-05	-	1,00E-05	-	1,00E-05	-
ART.FRPal.4	4,04E-04	1,43E-04	1,37E-04	8,42E-05	4,71E-05	-	~2,90E-05	-
P.FRPal.2	3,74E-03	-	3,57E-03	2,77E-03	1,86E-03	1,55E-03	-	1,35E-03
P.FRPal.3	6,17E-03	4,51E-03	4,41E-03	3,21E-03	3,08E-03	-	2,88E-03	-
P.FRPal.4	6,12E-03	5,63E-03	4,80E-03	1,56E-03	2,68E-04	-	4,08E-05	-
AR.FRPal.5	7,57E-05	-	~3,71E-05	2,52E-05	1,00E-05	-	1,00E-05	-
AR.FRPal.7	5,63E-04	4,69E-04	4,28E-04	4,16E-04	3,96E-04	-	3,16E-04	-
AR.FRPal.8	2,63E-03	2,55E-03	1,78E-03	8,51E-04	6,47E-04	-	-	-
Frm.FRPal.4	2,45E-03	2,23E-03	1,92E-03	1,72E-03	1,49E-03	1,32E-03	9,19E-04	-
Frm.FRPal.5	2,64E-03	1,44E-03	9,64E-04	8,69E-04	8,07E-04	-	7,45E-04	-
Frm.FRPal.6	1,56E-03	9,30E-04	7,52E-04	6,77E-04	6,59E-04	6,29E-04	5,01E-04	-
Frt.FRPal.2	2,43E-03	2,47E-03	1,46E-03	1,28E-03	1,15E-03	-	9,24E-04	-
Frt.FRPal.4	2,12E-03	1,84E-03	1,67E-03	1,59E-03	4,53E-04	1,07E-04	~4,24E-05	-
Frt.FRPal.6	7,57E-03	2,61E-03	2,42E-03	2,20E-03	2,02E-03	1,46E-03	1,05E-03	-

Nota: o sinal ~ indica que as percentagens foram calculadas a partir de áreas de picos cromatográfico medidas por CL, de valor aproximadamente igual ao correspondente ao limite de detecção do método.

ligeiramente mais baixos do que as que foram submetidas a recuperação térmica (ART.FRF), ou seja, as percentagens de formaldeído livre nas areias variam de acordo com ART.FRF > P.FRF > AR.FRF (excepto AR.FRF.9). De notar que os valores mais elevados em formaldeído foram obtidos em duas amostras de Frm.FRF e em duas de Frt.FRF. Perante estes resultados constata-se que a cura das areias furânicas para obtenção de moldações ou de machos provoca uma ligeira redução de formaldeído livre na areia residual, previsível pela reacção de polimerização da resina. Quando estas areias são submetidas a temperaturas elevadas, há libertação de formaldeído, verificando-se aumento da sua concentração nos finos, por ser mais fácil aí a sua fixação.

Considerando os resultados obtidos nos primeiros cinco dias, após a amostragem, para as areias da fundição FRPal, verifica-se que no global as amostras de provete (P.FRPal) apresentam teores de formaldeído bastante mais elevados do que as restantes areias analisadas. Valores elevados foram também observados nas três amostras de Frm.FRPal e de Frt.FRPal. Se excluirmos os resultados obtidos com a amostra AR.FRPal.5, verifica-se que as areias recuperadas termicamente (ART.FRPal) apresentaram teores de formaldeído livre inferiores aos das AR.FRPal, ao contrário do que se observou com as areias da fundição FRF; isto é, P.FRPal > Frt.FRPal, Frm.FRPal > AR.FRPal > ART.FRPal. Assim, poderemos dizer que a cura das areias fenólicas alcalinas provoca também a previsível redução de formaldeído livre na areia, e que a recuperação térmica provoca libertação de formaldeído, ficando fixado preferencialmente nas areias de dimensões mais reduzidas, isto é, os finos.

A evolução do teor em formaldeído para cada uma das areias analisadas da fundição FRF, durante os 60 dias de armazenamento é evidenciada na Figura 3.23. Na maioria das areias ao fim de 5 dias houve um grande decaimento no teor de formaldeído livre, seguido de uma diminuição mais gradual. Ao fim de 60 dias de armazenamento a

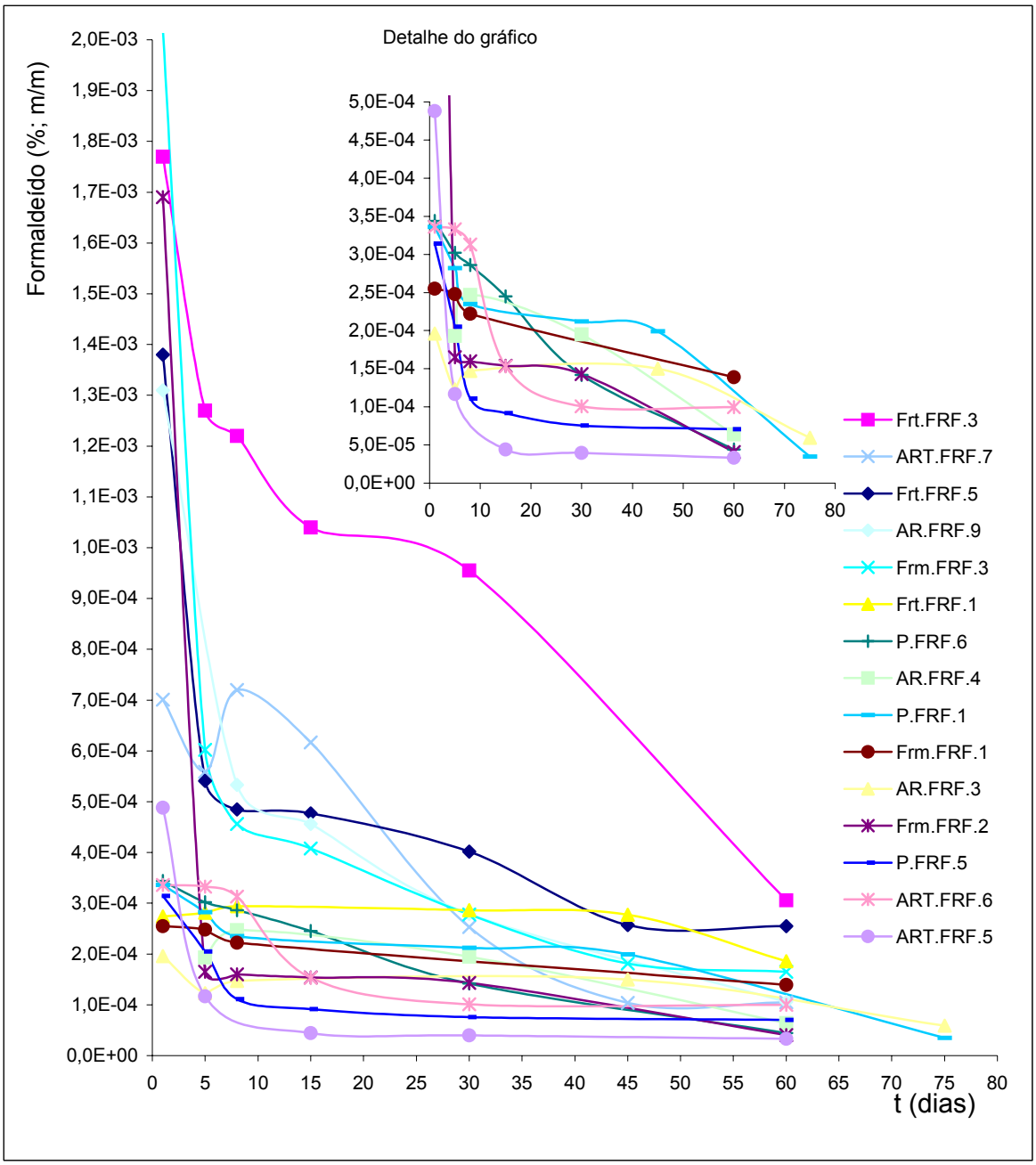


Figura 3.23 Evolução do teor em formaldeído (%; m/m) em areias furânicas da Fundição FRF.

areia Frt.FRF.3 foi a amostra que apresentou o valor mais elevado, $3{,}1\times10^{-4}$% em formaldeído livre, com tendência a diminuir, mas próximo dos valores para que tendem as restantes amostras.

A Figura 3.24 evidencia a evolução do teor em formaldeído para cada uma das areias da fundição FRPal. Em todas as amostras analisadas houve diminuição de percentagem de formaldeído, embora com uma variação mais gradual do que as observadas com as da fundição FRF (com excepção da amostra P.FRPal.4) e só estabilizou ao fim de 10 ou 15 dias de armazenamento. Com 60 dias de armazenamento a areia P.FRPal.3 foi a que apresentou a percentagem mais elevada em formaldeído ($2{,}9\times10^{-3}$ %), seguida da areia P.FRPal.2 com $1{,}4\times10^{-3}$%.

Nas Figuras 3.25 e 3.26 representam-se as percentagens médias de formaldeído livre, obtidas nas análises efectuadas logo após a recolha, ao fim de 30 e de 60 dias de armazenamento (série 1 d, série 30 d e série 60 d, respectivamente). Estas figuras mostram que em cada série de análises as areias fenólicas alcalinas (fundição FRPal) apresentam sempre teores de formaldeído superiores aos das areias furânicas (fundição FRF), o que seria de esperar considerando os valores obtidos nas respectivas resinas (Tabela 3.5).

Tendo como objectivo fazer uma estimativa da percentagem global de formaldeído que pode vir a ser depositado por junção dos vários tipos de areia, calculou-se uma média dos resultados, correspondente a todos os tipos de areia, com excepção das areias recuperadas termicamente (ART). Os valores obtidos para este tipo de areias não foram considerados no valor médio, por serem reutilizadas no fabrico de moldações e machos, como se ilustra na Figura 1.12, não sendo resíduos. Os resultados obtidos para as amostras de provete (P) estão contemplados neste estudo por se tratar de uma areia representativa dos resíduos das fundições resultantes de moldações ou de

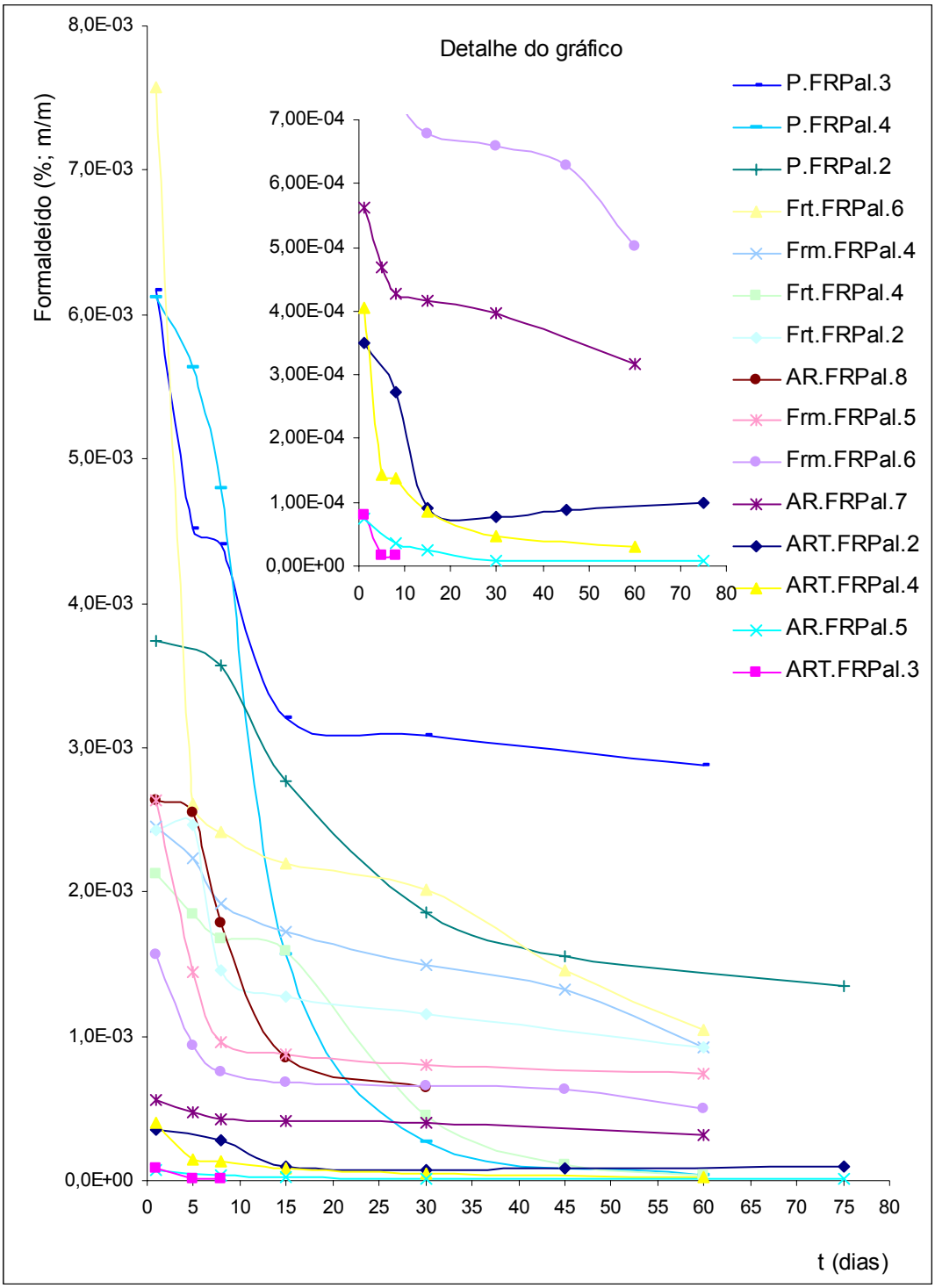
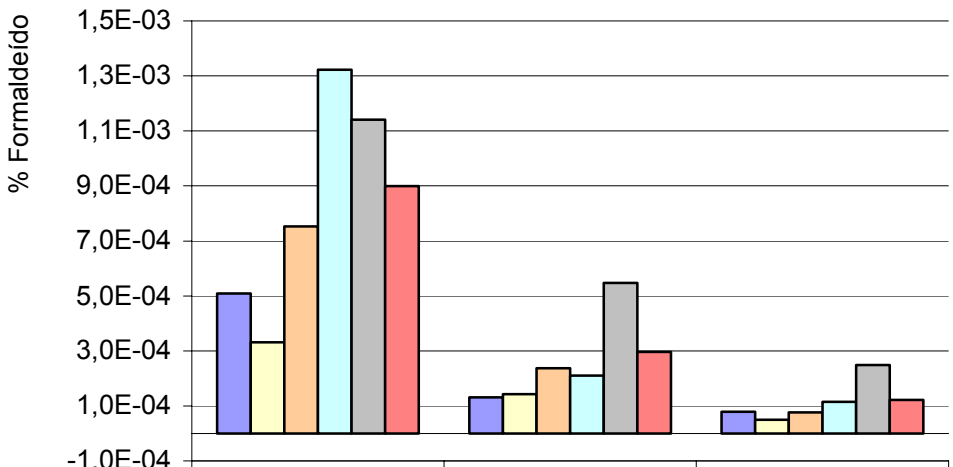


Figura 3.24 Evolução do teor em formaldeído (%; m/m) em areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal.

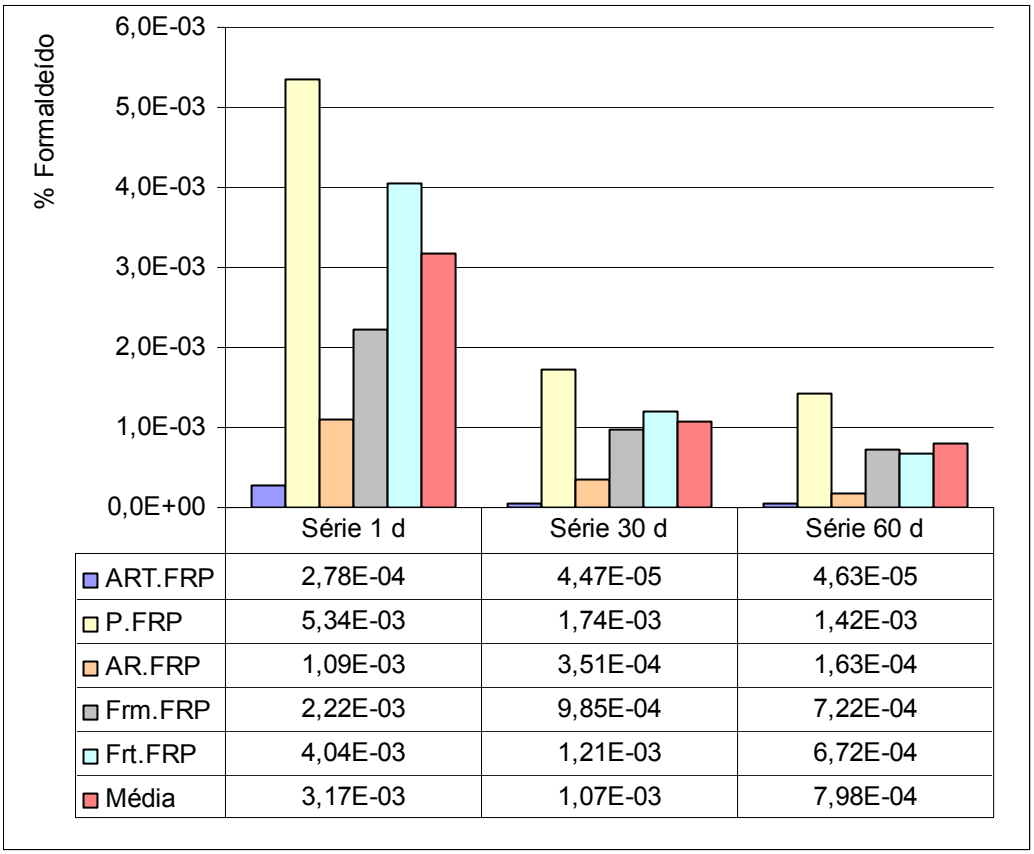


	Série 1 d	Série 30 d	Série 60 d
ART.FRF	5,08E-04	1,31E-04	7,93E-05
P.FRF	3,31E-04	1,43E-04	4,97E-05
AR.FRF	7,53E-04	2,37E-04	7,64E-05
Frm.FRF	1,32E-03	2,11E-04	1,15E-04
Frt.FRF	1,14E-03	5,48E-04	2,49E-04
Média	8,99E-04	2,97E-04	1,22E-04

Figura 3.25 Teores médios de formaldeído (%) determinados nas areias furânicas da fundição FRF com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

machos fabricados com defeito, sendo rejeitados para o vazamento do metal. Por outro lado, também permitem avaliar a evolução do contaminante ao longo do tempo de partes da areia AR correspondentes às secções exteriores das moldações que não sofreram aquecimento por parte do metal fundido, durante o vazamento.

A Figura 3.25 evidencia que nas areias analisadas da fundição FRF ocorreu diminuição de formaldeído livre. A maior percentagem média foi obtida com as areias Frm.FRF, seguida das areias Frt.FRF, ambas da série 1 d, tendo sido obtido um valor



	Série 1 d	Série 30 d	Série 60 d
ART.FRP	2,78E-04	4,47E-05	4,63E-05
P.FRP	5,34E-03	1,74E-03	1,42E-03
AR.FRP	1,09E-03	3,51E-04	1,63E-04
Frm.FRP	2,22E-03	9,85E-04	7,22E-04
Frt.FRP	4,04E-03	1,21E-03	6,72E-04
Média	3,17E-03	1,07E-03	7,98E-04

Figura 3.26 Teores médios de formaldeído (%) determinados nas areias fenólicas alcalinas da fundição FRPal, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

máximo de $2{,}02\times10^{-3}$% com a areia Frm.FRF.3 (Tabela 3.15). Como observado anteriormente, as areias P.FRF são as que apresentam menores percentagens médias de formaldeído livre ao longo das três séries, seguidas das areias AR.FRF e ART.FRF. Ao fim 60 dias de armazenamento as areias Frt.FRF e Frm.FRF são as areias que apresentam maiores percentagens médias de formaldeído; dos 4 tipos de areias que geram resíduos o teor médio de formaldeído é de $1{,}22\times10^{-4}$%, embora surja um valor bastante mais elevado, de $9{,}0\times10^{-4}$%, no dia em que foram gerados esses resíduos. Em fundições que não façam recuperação térmica das areias residuais, será de esperar uma

percentagem média ponderada de formaldeído livre ligeiramente mais baixa do que as fundições que fazem recuperação, mas gerando elevadíssimas quantidades de resíduos.

As areias fenólicas alcalinas apresentaram um valor máximo de $7{,}6\times10^{-3}$%, obtido na série 1 d com uma areia Frt.FRPal.6 (Tabela 3.16), embora as areias P.FRPal apresentem uma média superior à da obtida para aquela areia, como observado anteriormente. De notar que, ao longo das três séries de análises, as areias P.FRPal continuaram a apresentar percentagens médias sempre mais elevadas e as areias ART.FRPal as mais baixas; as areias AR.FRPal apresentam nas três séries de análises valores médios inferiores aos das areias Frt.FRPal e Frm.FRPal. Ao fim de 60 dias de armazenamento os 4 tipos de areias que geram resíduos (P, AR, Frm e Frt) apresentaram valores médios de $8{,}0\times10^{-4}$%, embora tenham possuído um valor médio de $3{,}17\times10^{-3}$% no dia em que foram gerados estes resíduos. De notar que em fundições que não façam recuperação térmica das areias residuais, será de esperar uma percentagem média ponderada de formaldeído livre razoavelmente mais baixa, mas obviamente com quantidades de resíduos a gerir drasticamente superiores aos das fundições que façam recuperação.

Todas as percentagens em formaldeído livre obtidas em cada fundição foram sempre inferiores a 300 mg/kg (equivalente a 3×10^{-2}% de poluente por resíduo inerte gerado), valor legislado de parâmetro individual para admissão de resíduos em aterros inertes [14]. De salientar uma vez mais que as areias residuais avaliadas apresentaram percentagens de formaldeído livre razoavelmente mais elevadas para todas as areias obtidas na fundição FRPal a qual utiliza resinas fenólicas alcalinas para o fabrico de moldações ou machos, do que no processo que opera com resinas furânicas; em particular, um dos finos da recuperação térmica chegou a apresentar uma percentagem pontual em formaldeído livre de 76 mg/kg (Frt.FRPal.6) no dia em que foi recolhido este resíduo mas ao fim de 60 dias de armazenagem o valor determinado foi de 10 mg/kg.

Como resultado deste estudo, recomenda-se o uso preferencial de resinas furânicas, no que respeita ao poluente formaldeído. A redução temporal da concentração de formaldeído observada indica que, a não serem tomadas medidas de protecção do ambiente ocupacional, a maior parte do formaldeído liberta-se para o ambiente de trabalho.

3.3.2 ÁLCOOL FURFURÍLICO E FENOL EM AREIAS DE FUNDIÇÃO

Uma vez que se verificou a necessidade de concentrar o FA e o fenol nas soluções aquosas extraídas das areias a analisar, usaram-se os seguintes cartuchos de extracção em fase sólida, com empacotamentos de sílica modificada com octadecil (C_{18}), octil (C_8), fenil (C_6H_5) e cianopropil (CN), adsorventes com polaridades crescentes e também um adsorvente altamente poroso, copolímero de poliestireno-divinilbenzeno (SDVB), próprio para a análise de fenóis e pesticidas na água (ver 1.5.3.1). Na Tabela 3.17 apresentam-se as recuperações de FA e de fenol obtidas após passagem pelos cartuchos de extracção de 10,0 mL de solução aquosa de padrão contendo 1,3 mg de FA e 1,0 mg de fenol, a pH 7 e com ajuste a pH 4,5.

Verificou-se que nos cartuchos com 100 mg em adsorventes de sílica modificada com diferentes graus de polaridade, praticamente não houve retenção de FA nem de fenol. Observou-se um grande aumento de retenção do fenol nos cartuchos de C_{18} com 2000 mg de capacidade. No entanto, a retenção de FA foi ainda muito baixa. Como se pretendia a análise simultânea destes dois compostos nas areias de fundição e, verificando-se que o único adsorvente com capacidade para reter totalmente o FA e o fenol era o SDVB, foi este o seleccionado para a extracção e concentração destes compostos nas soluções amostra.

Tabela 3.17 Recuperações (%) de FA e de fenol após eluição dos padrões em cartuchos de extracção em fase sólida

Tipo de Sorvente	Recuperação de FA (%)		Recuperação de fenol	
	pH 7	pH 4,5	pH 7	pH 4,5
C_{18} / 100 mg	0,89	0,72	1,36	2,50
C_{18} / 2000 mg	28,2	26,1	73,2	64,7
C_8 / 100 mg	1,26	2,30	3,81	0,00
C_6H_5 / 100 mg	0,00	-	-	-
CN / 100 mg	0,10	0,00	0,12	0,31
SDVB / 100 mg	108	-	101	-

Os volumes de ruptura dos cartuchos de SDVB com capacidade de 100 mg e 500 mg foram determinados. Os resultados estão apresentados na Figura 3.27. Para o FA obteve-se um volume de ruptura da ordem dos 50 mL para os cartuchos com 100 mg e de 275 mL para os de 500 mg. Para o fenol só se verificou que o volume de ruptura era superior a 500 mL para os dois cartuchos; os seus valores não foram determinados por se verificar que o valor obtido para o FA foi limitante nas análises simultâneas destes compostos. Perante estes resultados, utilizaram-se cartuchos de extracção em fase sólida com 500 mg de SDVB, sendo 250 mL o volume máximo de solução eluída.

No estudo do efeito do pH sobre a recuperação das soluções de FA e de fenol eluídas dos cartuchos de SDVB obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 3.28. Nas determinações com as soluções de FA com valores de pH compreendidos no intervalo de 2 e 12,6, obtiveram-se recuperações médias de 92% (CV= ± 5%; n=9) e de 93% (CV= ± 3%; n=8) para o intervalo pH de 4,5 a 12,6. Assim sendo, verifica-se que o pH não é factor condicionante na retenção de FA no adsorvente de SDVB.

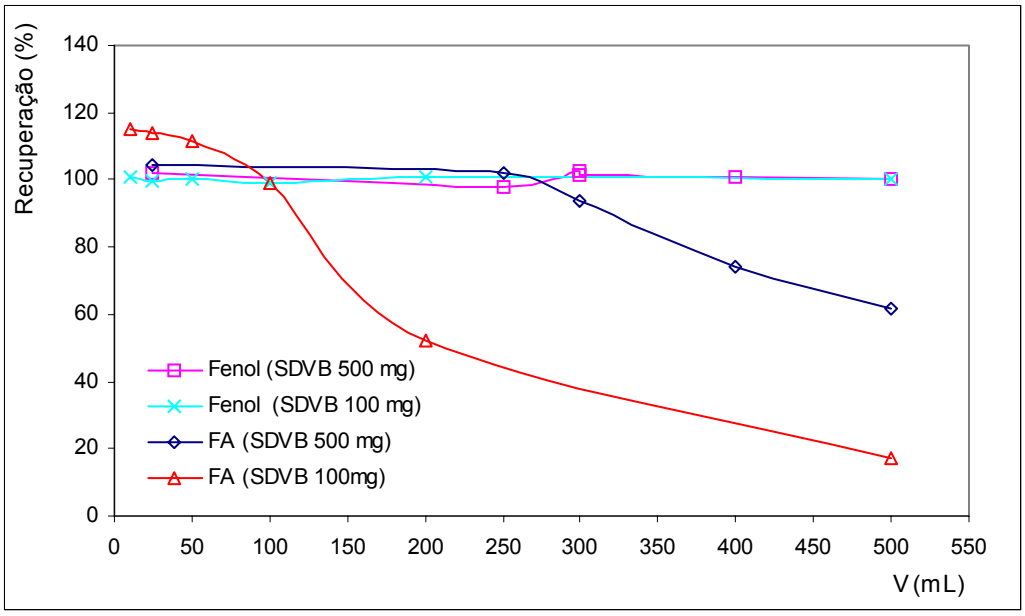


Figura 3.27 Estudo do volume de ruptura de FA e de fenol nos cartuchos de SDVB com 100 mg e 500 mg de adsorvente.

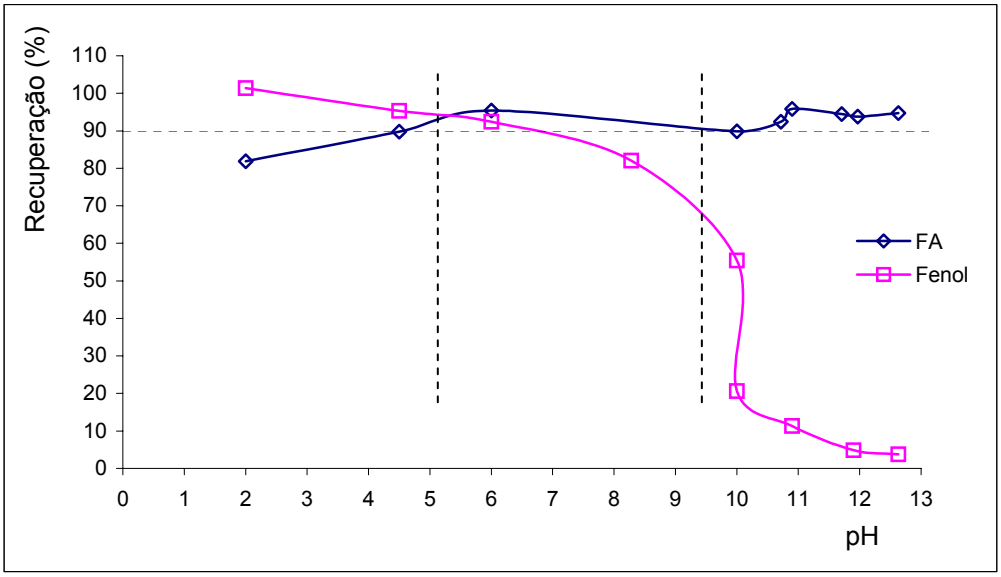


Figura 3.28 Efeito do pH na eluição de soluções de FA e de fenol, em cartuchos de extracção em fase sólida de poliestireno-divinilbenzeno.

Como se verifica na Figura 3.28, em soluções de fenol alcalinas (pH > 7) houve uma grande diminuição nos valores das recuperações (< 82%, para pH superiores a 8). A recuperação média obtida com os resultados das soluções de fenol com valores de pH compreendidos no intervalo de 2,6 a 6 foi de 96% (CV = ± 5%; n=4). Assim sendo, em soluções de amostras de areia (após extracção) com pH superior a 7, foi feito um ajuste ao pH 5 antes da passagem pelos cartuchos de SDVB.

O estudo de optimização dos tempos de extracção das areias analisadas foi realizado sobre quatro areias fenólicas alcalinas e duas areias furânicas, usando a CL como técnica de análise. Em nenhuma destas foi detectado FA. Os resultados obtidos para o fenol são apresentados na Figura 3.29. Verifica-se que 60 minutos são suficientes para a extracção de fenol em quatro das areias estudadas, e que 80 minutos não foi suficiente para extracção total de fenol na areia Frt.FRPal.2. Assim, tendo em

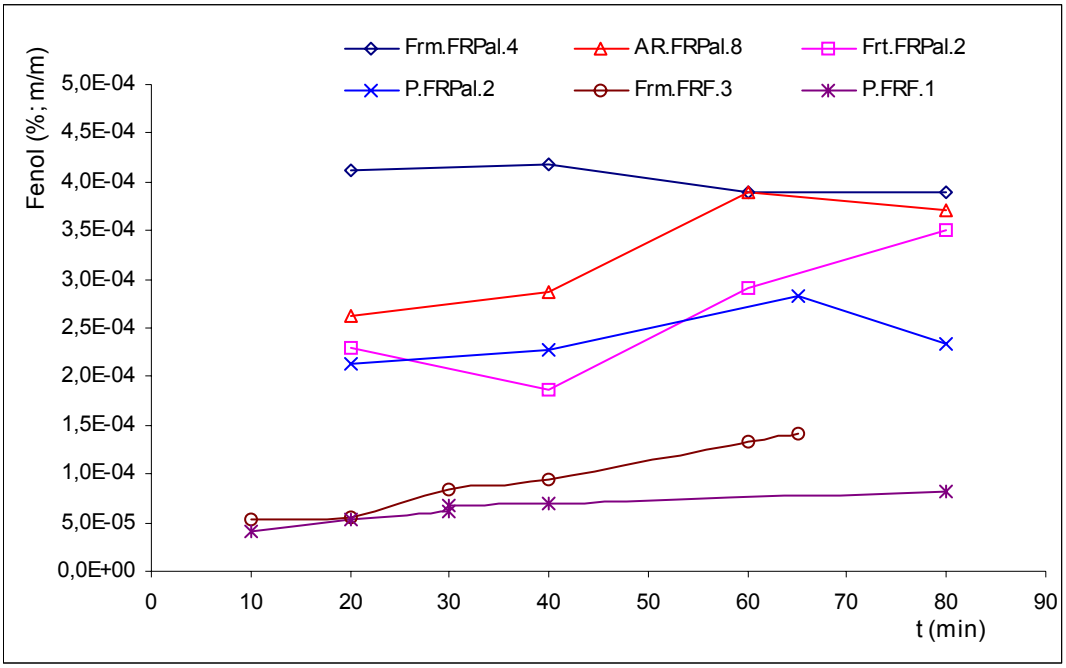


Figura 3.29 Estudo de optimização do tempo de extracção para a análise de fenol nas areias furânicas e fenólicas alcalinas.

consideração que se pretendia efectuar a análise simultânea de FA e de fenol nas soluções amostras das areias a estudar e atendendo à quantidade de ensaios a realizar por dia, optou-se por controlar rigorosamente o tempo de extracção em todas as análises sendo 60 minutos o tempo usado.

Os cromatogramas típicos obtidos pelo método desenvolvido de CL nas análises efectuadas no dia de recolha das amostras das areias das fundições FRF são mostrados a título de exemplo na Figura 3.30 e no Anexo C, e os da fundição FRPal são mostrados na Figura 3.31 e no Anexo D. Os diferentes cromatogramas apresentados revelam a presença de diferentes componentes (que não foram identificados) nos vários tipos de areia.

Em função dos limites de detecção, calculados com base nas curvas de calibração obtidas com os padrões menos concentrados (ver Tabela 3. 2), de 600 μg/L para o FA e de 231 μg/L para o fenol nas determinações a 220 nm, e tendo-se assumido uma toma máxima de 40 g por análise, calculou-se a percentagem mássica mínima de FA e de fenol na areia que pode ser detectada por este método. Os valores obtidos foram de $7{,}50\times10^{-6}$ % para o FA e de $2{,}89\times10^{-6}$ % para o fenol.

3.3.2.1 Análises de álcool furfurílico livre

Em nenhuma das areias da fundição FRPal, que opera com resinas fenólicas alcalinas, foi detectado o FA.

As percentagens de FA obtidas nas análises efectuadas ao longo do tempo para cada uma das amostras de areias da fundição FRF são apresentados na Tabela 3.18. Verifica-se que nas areias Frm.FRF os valores de FA oscilaram entre 2×10^{-5}% e

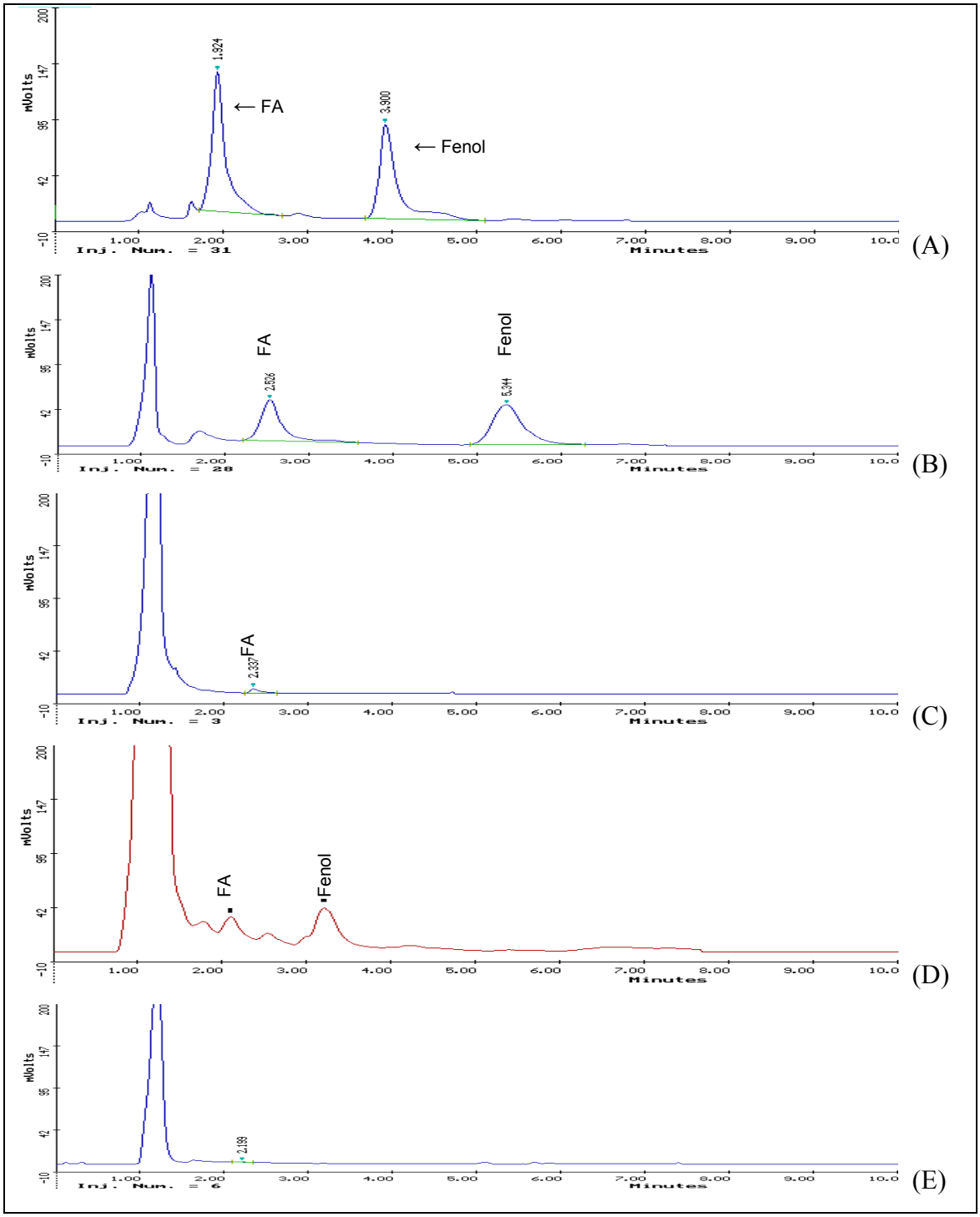


Figura 3.30 Cromatogramas obtidos por CL para as soluções de extracção das areias furânicas da fundição FRF: A) ART.FRF.6; B) P.FRF.5; C) AR.FRF.3, D) Frm.FRF.3; e E) Frt.FRF.1. Os tempos de retenção para FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

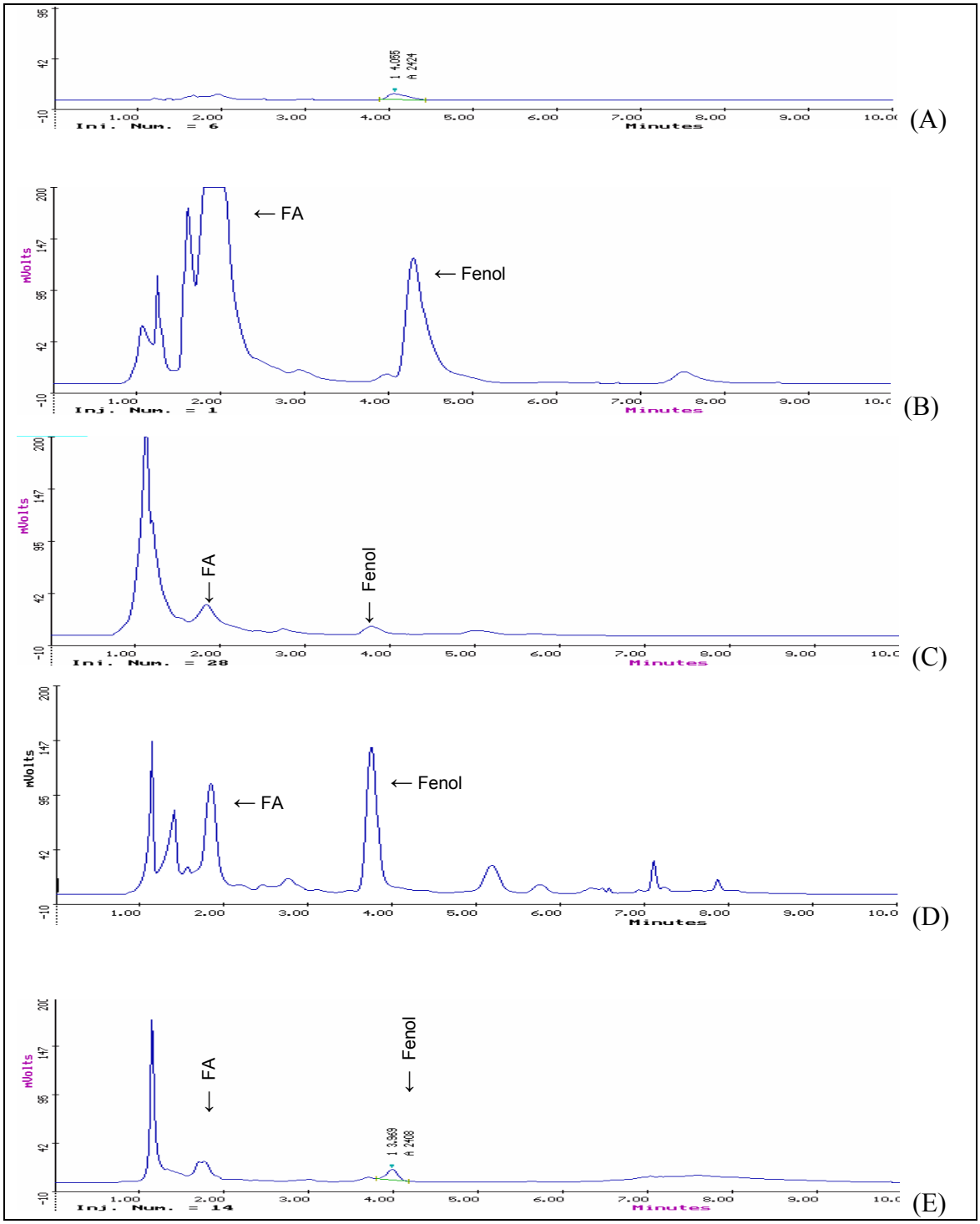


Figura 3.31 Cromatogramas obtidos por CL para as areias fenólicas alcalinas da fundição FRPal: A) ART.FRPal.2; B) P.FRPal.2; C) AR.FRPal.7; D) Frm.FRPal.6; e E)Frt.FRPal.7. Os tempos de retenção para FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

Tabela 3.18 Percentagens de FA obtidas nas análises efectuadas ao longo do tempo de armazenamento nas areias recolhidas na fundição FRF.

Tipo de areia	Dias de armazenamento						
	1	**5**	**8**	**15**	**30**	**60**	**> 1 ano**
ART.FRF.1	-	-	-	-	-	-	<Ld
ART.FRF.5	9,87E-04	7,38E-04	6,77E-04	6,17E-04	2,72E-04	1,89E-04	-
ART.FRF.6	1,20E-03	1,14E-03	9,11E-04	4,10E-04	2,93E-04	1,28E-04	-
ART.FRF.7	-	-	2,77E-03	2,53E-03	1,89E-03	-	-
P.FRF.1	3,55E-03	-	-	-	3,40E-04	2,50E-04	-
P.FRF.5	5,28E-04	1,44E-04	1,71E-04	6,01E-05	-	-	-
P.FRF.6	3,87E-03	3,50E-03	2,22E-03	3,08E-04	3,93E-04	9,13E-05	-
AR.FRF.2	-	-	-	-	-	-	nd
AR.FRF.3	1,47E-05	< Ld	-	-	-	-	-
AR.FRF.4	<Ld	<Ld	-	-	-	-	-
AR.FRF.9	nd	nd	-	-	-	nd	-
Frm.FRF.1	-	1,81E-05	-	nd	-	nd	-
Frm.FRF.2	2,69E-05	1,78E-05	1,46E-05	1,26E-05	1,39E-05	<Ld	-
Frm.FRF.3	5,15E-05	6,81E-05	6,33E-05	<Ld	3,43E-05	<Ld	-
Frt.FRF.1	-	nd	-	-	-	-	-
Frt.FRF.3	nd	-	nd	-	-	-	-
Frt.FRF.5	nd	-	-	-	-	-	-

nd - não foi detectado; Ld - limite de detecção

7×10^{-5}% nos primeiros dias de armazenamento, mas com o tempo o FA deixou de ser detectado. De modo semelhante, em três areias AR.FRF e nas areias Frt.FRF o FA não foi detectado ou os valores obtidos foram inferiores ao calculado para limite de detecção do método. As areias ART.FRF e as P.FRF foram as amostras que apresentaram os teores de FA mais elevados. Parece poder concluir-se que nas areias de maior granulometria o tratamento térmico (ART.FRF) não reduz o teor de FA, enquanto que para as de baixa granulometria (Frt.FRF) o teor de FA é eliminado.

A evolução do teor em FA para cada uma das areias analisadas da fundição FRF durante os 60 dias de armazenamento é mostrada na Figura 3.32. Esta figura evidencia que os valores mais elevados de FA foram obtidos numa das areias ART.FRF e duas das P.FRF, observando-se um grande decaimento ao fim de 15 dias (P.FRF.6) ou 30 dias (P.FRF.1), com tendência a adquirir os valores das areias do mesmo tipo. Nas restantes areias verificou-se um menor decaimento nos teores de FA, que praticamente estabilizou ao fim de 15 dias.

As percentagens médias de FA livre obtidas para cada tipo de areia logo após a recolha, ao fim de 30 e de 60 dias de armazenamento (série 1 d, série 30 d e série 60 d, respectivamente) são mostradas na Figura 3.33. As percentagens médias de FA livre (média aritmética) obtidas para todas as areias, com excepção das areias ART.FRF, em cada série de resultados são também apresentadas (ver 3.3.1). As areias P.FRF apresentam o teor médio de FA mais elevado no dia em que as amostras foram recolhidas, embora ao fim de 30 dias o seu valor médio fosse inferior ao das areias ART.FRF (cerca de metade). Ao fim de 60 dias foram obtidos valores $\leq 1{,}7\times10^{-4}$% para estes dois tipos de areias, passando a não ser detectado nas areias AR.FRF e Frt.FRF, o FA.

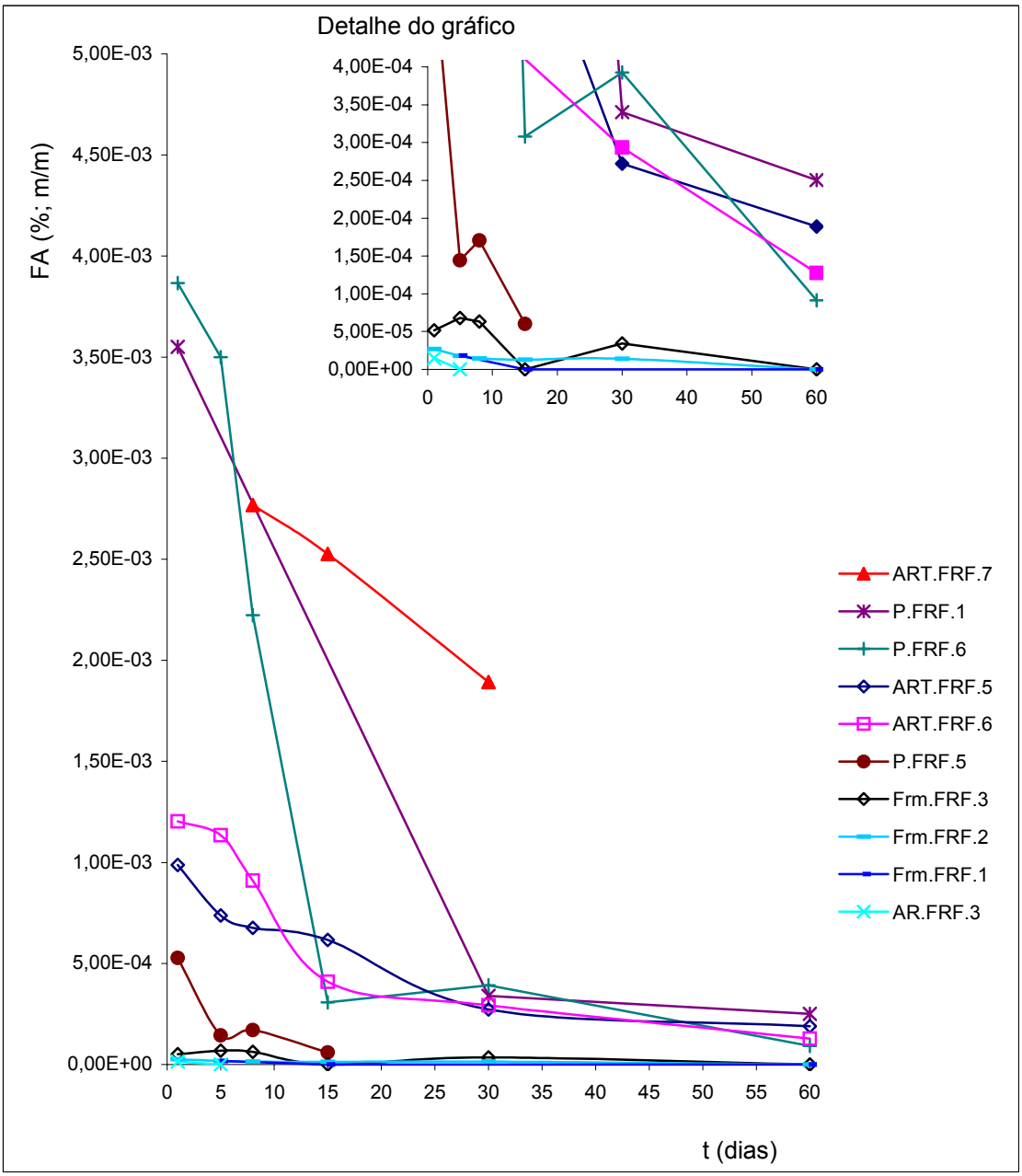
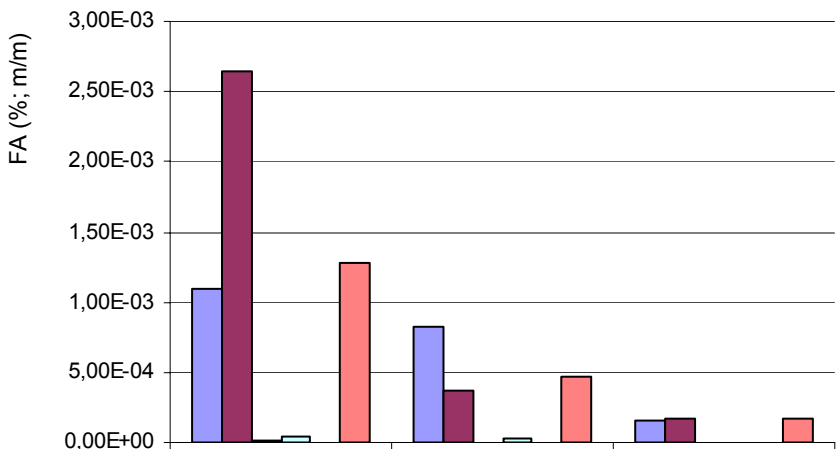


Figura 3.32 Evolução do teor de FA (%) nas areias furânicas da fundição FRF.



	Série 1 d	Série 30 d	Série 60 d
ART.FRF	1,10E-03	8,20E-04	1,58E-04
P.FRF	2,65E-03	3,66E-04	1,71E-04
AR.FRF	1,47E-05	0,00E+00	0,00E+00
Frm.FRF	3,92E-05	2,41E-05	0,00E+00
Frt.FRF	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Média	1,28E-03	4,63E-04	1,65E-04

Figura 3.33 Percentagem média de FA livre nas areias furânicas com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

De notar que a média máxima de FA analisado foi obtida com as areias P.FRF ($2{,}65\times10^{-3}$%= 11 mg/kg), valor bastante inferior ao limite de 300 mg/kg para compostos orgânicos voláteis não halogenados (individuais) para admissão em aterros de resíduos inertes (Decreto-Lei 152, 2002) [14].

De qualquer modo, tal como para o formaldeído, a redução temporal da concentração de FA implica a tomada de medidas de protecção no ambiente ocupacional, pois a redução de FA nas areias está essencialmente associada à sua transferência para a atmosfera de ambiente de trabalho.

3.3.2.2 Análises de Fenol livre

As percentagens de fenol, determinadas ao longo do tempo, para cada uma das amostras de areias furânicas, são apresentadas na Tabela 3.19. Dos resultados obtidos verificou-se que em três tipos de areias (ART.FRF, AR.FRF e Frt.FRF) o fenol livre não foi detectado ou os valores obtidos foram inferiores ao limite de detecção do método; as areias P.FRF, que não foram sujeitas às temperaturas elevadas do metal fundido, foram as que apresentaram as percentagens de fenol livre mais elevadas.

Tabela 3.19 Percentagens de fenol livre obtidos ao longo do tempo para as areias furânicas.

Tipo de areia	Dias de armazenamento					
	1	5	8	15	30	60
ART.FRF.5	<Ld	<Ld	<Ld	nd	nd	-
ART. FRF.6	nd	nd	nd	nd	-	-
ART.FRF.7	-	-	<Ld	nd	-	-
P.FRF.1	1,74E-03	-	-	-	7,35E-04	3,51E-04
P.FRF.5	1,35E-03	7,36E-04	4,68E-04	2,25E-04	1,73E-04	9,58E-05
P.FRF.6	1,43E-03	1,01E-03	8,70E-04	5,19E-04	4,37E-04	2,37E-04
AR.FRF.3	<< Ld	nd	-	-	-	-
AR.FRF.4	<Ld	<Ld	-	-	-	-
AR.FRF.9	nd	-	-	-	-	nd
Frm.FRF. 1	-	1,58E-04	-	-	1,66E-04	3,25E-05
Frm.FRF. 2	3,93E-04	2,34E-04	1,87E-04	1,54E-04	2,17E-04	2,09E-04
Frm.FRF. 3	2,15E-04	1,51E-04	2,16E-04	1,78E-04	1,93E-04	8,17E-05
Frt.FRF. 1	-	nd	-	-	-	-
Frt.FRF. 03	nd	-	nd	-	-	-
Frt.FRF. 5	nd	-	-	-	-	-

nd - não foi detectado; Ld - limite de detecção

As percentagens de fenol, analisadas ao longo do tempo, para cada uma das amostras de areias da fundição FRPal são apresentadas na Tabela 3.20. Nas análises efectuadas verificou-se que as areias que foram submetidas à recuperação térmica, as ART.FRPal e Frt.FRPal, são as que apresentaram menores teores em fenol livre, enquanto que as que não foram submetidas a temperaturas elevadas (P.FRPal), apresentaram valores mais elevados.

Tabela 3.20 Percentagens de fenol livre obtidos ao longo do tempo para as areias fenólicas alcalinas.

Tipo de areia	**Dias de armazenamento**						
	1	**5**	**8**	**15**	**30**	**60**	**~1ano**
ART.FRPal.2	-	-	7,30E-05	6,24E-05	3,74E-05	<Ld	<<Ld
ART.FRPal.3	-	-	nd	-	-	-	<<Ld
ART.FRPal.4	8,76E-05	-	3,87E-05	5,04E-05	1,80E-05	<<Ld	<<Ld
ART.FRPal.8	-	nd	-	-	-	-	-
P.FRPal.2	1,32E-03	1,35E-03	1,32E-03	1,22E-03	1,37E-03	1,04E-03	2,84E-04
P.FRPal.3	2,72E-03	1,50E-03	2,14E-03	2,60E-03	2,07E-03	1,86E-03	6,65E-04
P.FRPal.4	1,97E-03	1,77E-03	1,46E-03	1,35E-03	8,30E-04	1,26E-04	1,71E-04
P.FRPal.7	9,24E-04	8,46E-04	9,99E-04	1,02E-03	9,84E-04	7,26E-04	-
AR.FRPal.5	nd	nd	-	-	-	-	nd
AR.FRPal.7	5,26E-05	5,33E-05	6,10E-05	8,23E-05	4,51E-05	-	3,15E-05
AR.FRPal.8	1,62E-03	1,64E-03	1,65E-03	1,58E-03	1,15E-03	4,34E-04	3,91E-04
Frm.FRPal.4	8,30E-04	7,23E-04	4,83E-04	7,22E-04	7,78E-04	3,60E-04	4,03E-04
Frm.FRPal.5	5,18E-04	-	5,21E-04	4,03E-04	2,78E-04	1,16E-04	1,57E-04
Frm.FRPal.6	7,52E-04	7,05E-04	-	6,23E-04	2,70E-04	<<<Ld	7,79E-05
Frt.FRPal.2	3,12E-04	-	2,87E-04	3,31E-04	3,35E-04	3,97E-04	2,91E-04
Frt.FRPal.4	nd	nd	-	-	-	-	nd
Frt.FRPal.6	2,83E-05	-	-	-	-	-	<<Ld
Frt.FRPal.7	4,41E-05	-	6,67E-05	4,22E-05	5,25E-05	3,81E-05	-

nd - não foi detectado; Ld - limite de detecção

A evolução da percentagem de fenol para cada uma das areias furânicas e fenólicas alcalinas durante os 60 dias de armazenamento são mostradas nas Figuras 3.34 e 3.35, respectivamente. Nas areias furânicas observa-se que as amostras P.FRF apresentaram um razoável decaimento no teor de fenol nos primeiros 15 dias de armazenamento (30 dias para a amostra P.FRF.1), enquanto que nas amostras Frm.FRF houve variação relativamente pequena no teor deste componente. No entanto, nas areias fenólicas alcalinas o fenol livre foi mantido ao longo do tempo.

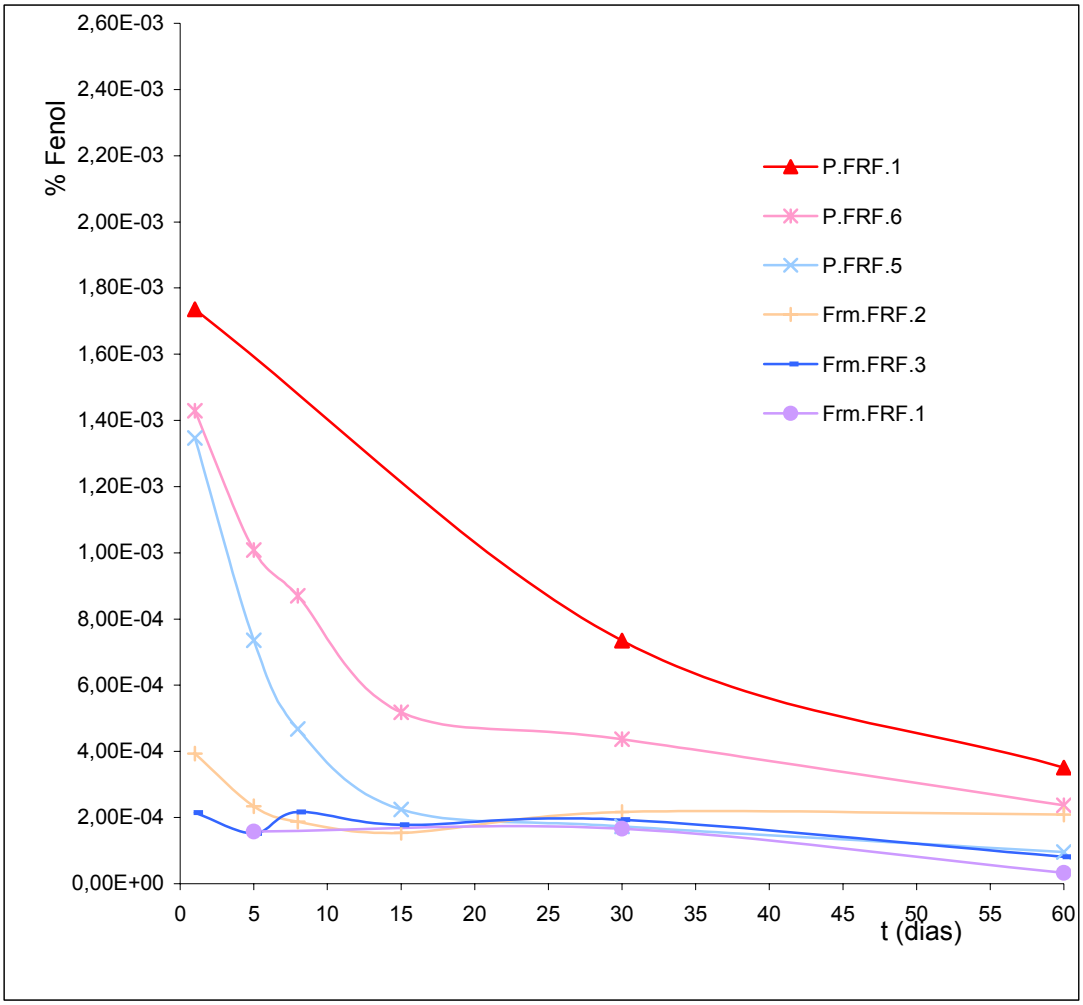


Figura 3.34 Evolução da percentagem de fenol em areias furânicas da Fundição FRF.

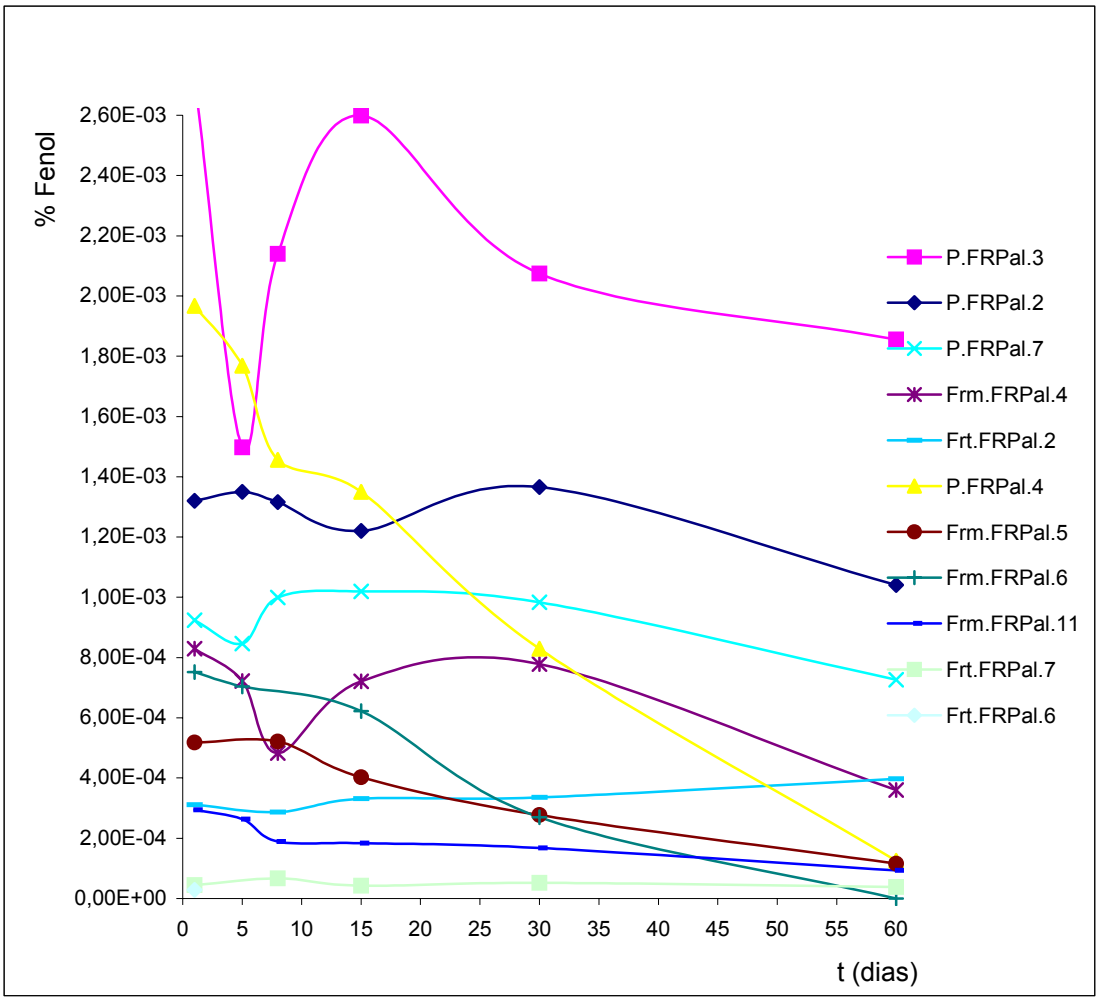


Figura 3.35 Evolução da percentagem de fenol em areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal.

As percentagens médias de fenol livre e respectivos desvios padrão obtidos para cada tipo de areia furânica, determinadas logo após a recolha, ao fim de 30 e de 60 dias de armazenamento (série 1 d, série 30 d e série 60 d, respectivamente) são mostradas na Figura 3.36 e Tabela 3.21 e os das areias da fundição FRPal são mostradas na Figura 3.37 e Tabela 3.22. As percentagens médias de fenol livre (média aritmética) obtidas para todas as areias, com excepção das areias ART, em cada série de resultados

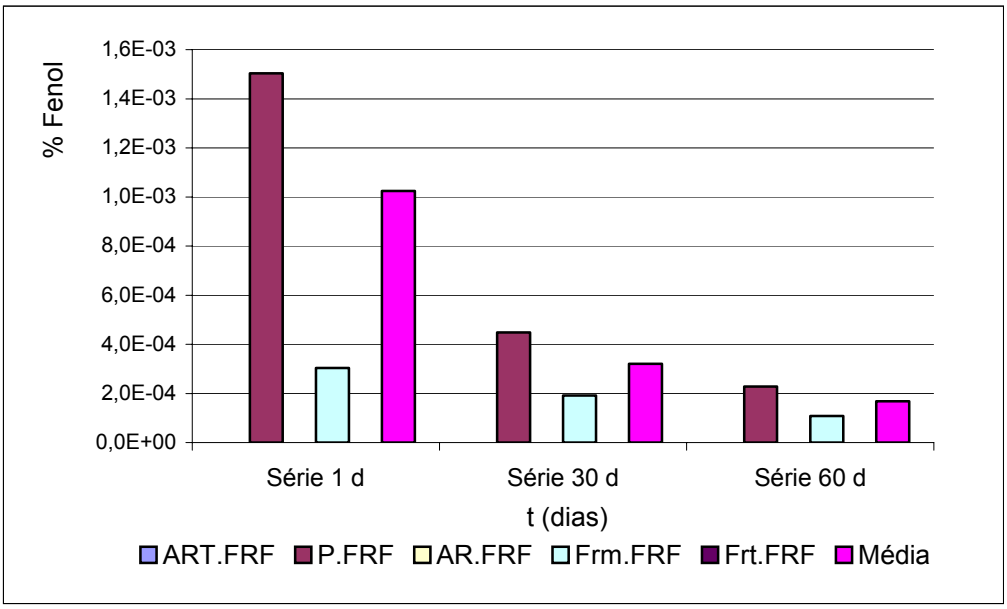


Figura 3.36 Percentagens médias de fenol obtidas nas análises das areias furânicas da Fundição FRF, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

Tabela 3.21 Percentagens médias de fenol livre e respectivos desvios padrão para as areias furânicas da Fundição FRF, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

Tipo de Areia	Série 1 d			Série 30 d			Série 60 d		
	Fenol (%)	Desvio padrão	n	Fenol (%)	Desvio padrão	n	Fenol (%)	Desvio padrão	n
ART.FRF	<Ld	-	-	<Ld	-	-	<Ld	-	-
P.FRF	1,504E-03	2,05E-04	3	4,48E-04	2,81E-04	3	2,28E-04	1,27E-04	3
AR.FRF	<Ld	-	-	<Ld	-	-	<Ld	-	-
Frm.FRF	3,04E-04	1,26E-04	2	1,92E-04	2,51E-05	3	1,08E-04	9,11E-05	3
Frt.FRF	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-
Média	1,02E-03	6,76E-04	5	3,20E-04	2,27E-04	6	1,68E-04	1,19E-04	6

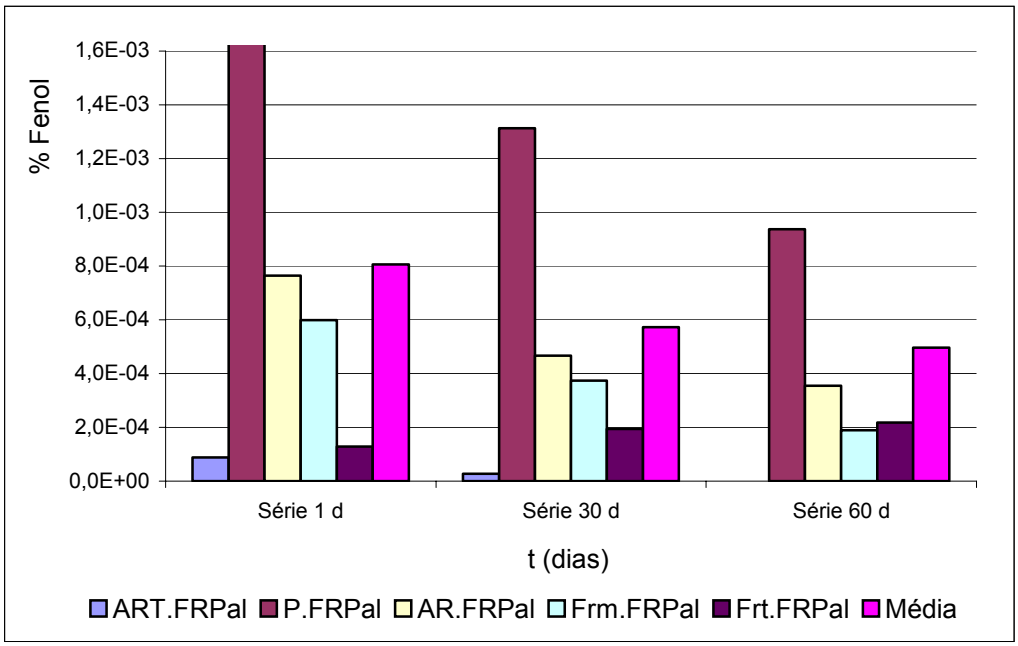


Figura 3.37 Percentagens médias de fenol obtidas nas análises das areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

Tabela 3.22 Percentagens médias de fenol livre e respectivos desvios padrão obtidas nas n análises das areias fenólicas alcalinas da Fundição FRPal, com 1, 30 e 60 dias de armazenamento.

Tipo de areia	Série 1 d			Série 30 d			Série 60 d		
	Fenol (%)	Desvio padrão	n	Fenol (%)	Desvio padrão	n	Fenol (%)	Desvio padrão	n
ART.FRPal	8,76E-05	-	1	2,77E-05	1,37E-05	2	<Ld	-	-
P.FRPal	1,73E-03	7,87E-04	4	1,31E-03	5,55E-04	4	9,37E-04	7,20E-04	4
AR.FRPal	7,64E-04	7,90E-04	3	4,67E-04	5,95E-04	3	3,55E-04	1,12E-04	2
Frm.FRPal	5,98E-04	2,42E-04	4	3,73E-04	2,74E-04	4	1,90E-04	1,47E-04	3
Frt.FRPal	1,28E-04	1,59E-04	3	1,94E-04	2,00E-04	2	2,17E-04	2,534E-04	2
Média	8,06E-04	7,95E-04	15	5,73E-04	6,07E-04	15	4,97E-04	5,41E-04	11

também são apresentadas (ver 3.3.1). Verifica-se que nas duas fundições as areias P, foram as que apresentaram sempre teores médios de fenol mais elevados do que nos outros tipos de areias, sendo os valores obtidos com as amostras da fundição FRPal sempre um pouco superiores aos da fundição FRF. As areias, que em termos de concentração, seguem as areias P são as Frm.FRF, no grupo de areias furânicas e as AR.FRPal no das fenólicas alcalinas. As amostras que foram submetidas à recuperação térmica (ART e Frt) foram as que apresentaram valores de fenol menores, em ambas fundições.

Concluiu-se assim que a recuperação térmica reduz o fenol livre nas areias residuais, o qual fica retido preferencialmente nas areias de menores dimensões, os finos (nas areias Frt o fenol foi detectado em mais amostras e em quantidades relativas ligeiramente superiores às das ART).

O maior teor de fenol livre foi observado numa amostra de provete, P.FRPal.3, apresentando um valor de $2{,}72\times10^{-3}$%, ou seja, 27,2 mg/kg, bastante inferior ao valor limite de 300 mg/kg para compostos orgânicos voláteis não halogenados para admissão em aterros de resíduos inertes (Decreto-Lei 152) [14]

3.4 ANÁLISE GLOBAL

Embora de todos os poluentes estudados seja o fenol aquele cuja concentração nas areias é menos reduzida com o tempo, deve salientar-se que os resultados mostram a necessidade de implementar medidas ambientais que evitem a transferência destes poluentes para o ambiente de trabalho.

Com o objectivo de avaliar a evolução temporal da composição global das areias de fundição a serem enviadas para aterro, calculou-se a soma das concentrações médias de formaldeído, de álcool furfurílico e de fenol obtidas nas areias AR, Frm e Frt, salientando-se que não se considerou os teores destes poluentes nas ART, por ser uma areia que é reutilizada no processo de fundição, nem nas P, por a sua quantidade relativa de areia a ser encaminhada para os resíduos é pouco significativa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.23.

A análise dos resultados globais nos resíduos que têm como destino final a deposição em aterro, permite concluir que a soma das concentrações dos três poluentes analisados é muito inferior ao valor legislado pelo Decreto-Lei 152/2002 [14] para compostos orgânicos voláteis não halogenados (0,15%), sendo de admitir que podem não contribuir significativamente para a classificação dos resíduos como resíduos perigosos.

No entanto, como já foi referido, deve ser avaliada a qualidade do ar do ambiente de trabalho, no que diz respeito a estes poluentes, pois é admissível que uma boa parte deles seja transferida para a fase gasosa. Tendo em consideração a natureza de cada um destes compostos, no que diz respeito, quer à composição química, quer à reactividade, pode admitir-se que eles poderão dar origem a outros compostos de maior toxicidade. Por isso, o estudo global da contaminação orgânica deve, ser complementado com uma análise detalhada da contaminação associada a derivados benzénicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dioxinas e furanos.

Tabela 3.23 Teores de médios dos poluentes avaliados, formaldeído, álcool furfurílico e fenol, nas areias residuais das fundições FRF e FRPal para as três fases de análises.

Tipo de areia	Série 1 d				Série 30 d				Série 60 d			
	Formaldeído (mg/Kg)	FA (mg/Kg)	Fenol (mg/Kg)	SOMA (%)	Formaldeído (mg/Kg)	FA (mg/Kg)	Fenol (mg/Kg)	SOMA (%)	Formaldeído (mg/Kg)	FA (mg/Kg)	Fenol (mg/Kg)	SOMA (%)
AR FRF	7,5	0,1	<Ld	0,0008	2,4	<Ld	<Ld	0,0002	0,8	0,0	<Ld	0,0001
Frm.FRF	13,2	0,4	3,0	0,0017	2,1	0,2	1,9	0,0004	1,1	<Ld	1,1	0,0002
FRF.Frt	11,4	nd	nd	0,0011	5,5	nd	nd	0,0005	2,5	nd	nd	0,0002
TOTAIS	32,1	0,5	3,0	**0,0035**	10,0	0,2	1,9	**0,0012**	4,4	0	1,1	**0,0005**
AR.FRPal	10,9	nd	7,6	0,0019	3,5	nd	4,7	0,0008	1,6	nd	3,5	0,0005
Frm.FRPal	22,2	nd	6,0	0,0028	9,9	nd	3,7	0,0014	7,2	nd	1,9	0,0009
Frt.FRPal	40,4	nd	1,3	0,0042	12,1	nd	1,9	0,0014	6,7	nd	2,2	0,0009
TOTAIS	73,5	0	14,9	**0,0089**	25,5	0	10,3	**0,0036**	15,5	0	7,6	**0,0023**

4 CONCLUSÕES

O formaldeído, o álcool furfurílico e o fenol, componentes de reconhecida toxicidade, foram identificados como constituintes da maior parte das resinas utilizadas em fundições. Foi necessário desenvolver metodologias analíticas sensíveis e selectivas, capazes de identificar níveis vestigiais desses poluentes em matrizes complexas.

Apesar de para o formaldeído existirem métodos de referência para a sua quantificação em resinas, esses métodos dependem do tipo de resina e envolvem titulações volumétricas, inviabilizando a sua aplicação em areias de fundição, atendendo à pouca selectividade do método e ao limite de detecção. O método desenvolvido com base na cromatografia gasosa também se revelou inadequado. O método desenvolvido com base na cromatografia líquida foi uma adaptação do método US EPA 8315A, no qual é utilizada a derivatização de compostos de carbonilo com o reagente 2,4-

dinitrofenil-hidrazina. O método desenvolvido apresentou uma adequada precisão, sendo o limite de detecção obtido de 6,4 ng. Conclui-se ser aplicável a todas as resinas estudadas, o que o torna claramente vantajoso sobre os métodos de referência. De acordo com o estudo efectuado, considera-se que o método da cromatografia líquida com derivatização do formaldeído pela 2,4-dinitrofenil-hidrazina pode ser usado na determinação de formaldeído noutras amostras, com matrizes complexas.

Para o álcool furfurílco não existem métodos de referência para análises quer em resinas, quer em resíduos, solos ou sedimentos. De salientar que, tanto quanto nos foi possível conhecer, foi no âmbito deste trabalho que o álcool furfurílico foi quantificado pela primeira vez em resinas e em areias de fundição. Para isso, foram testados métodos com base na cromatografia gasosa e líquida. A cromatografia gasosa apresentou resultados com aplicabilidade a todas as resinas estudadas, sendo 173 pg a quantidade mínima de álcool furfurílico detectável; o método da cromatografia líquida apresentou um limite de detecção de 12 ng, sendo possível a sua aplicação apenas às resinas furânicas estudadas, por terem sido identificadas espécies interferentes nas análises em resinas fenólicas ácidas e fenólicas alcalinas. Contudo, como as análises por cromatografia líquida são muito mais rápidas que as efectuadas por cromatografia gasosa, este é um factor a considerar em análises de rotina, sempre que o método possa ser aplicável.

Para o fenol existe um método de referência para análise em resinas fenólicas, envolvendo uma extracção demorada por destilação com arraste de vapor e doseamento por volumetria. A aplicabilidade deste método foi avaliada para resinas fenólicas ácidas, fenólicas alcalinas e furânicas usadas nas fundições, tendo sido concluído que o método não é aplicável a matrizes contendo álcool furfurílico. Por isso, esta metodologia foi também considerada inadequada para as determinações de fenol nas areias residuais de fundição. Os resultados obtidos com os métodos cromatográficos desenvolvidos, permitiram concluir que a cromatografia líquida e a cromatografia gasosa podem ser utilizadas para a quantificação do fenol livre em resinas furânicas, fenólicas ácidas e

fenólicas alcalinas, facultando procedimentos mais rápidos do que o método de referência (aplicável apenas a resinas fenólicas). As quantidades mínimas de fenol detectáveis por cromatografia líquida e gasosa foram 4,6 ng e 327 pg, respectivamente.

O estudo das várias etapas do processo de fabrico da moldação ou do macho, permitiu concluir que o pH das areias provenientes das diferentes etapas se manteve constante ao longo de 60 dias. Algumas das areias residuais furânicas apresentaram valores de pH que, de acordo com a legislação, não permitem o seu encaminhamento para aterros de resíduos inertes (as resultantes do tratamento térmico são as únicas que podem ser consideradas inertes). Os resultados obtidos para as areias fenólicas alcalinas permitiram classificá-las como resíduos inertes, quanto a este parâmetro.

Em todas as areias estudadas foi detectado o formaldeído. Nas amostras furânicas analisadas foram os finos de recuperação mecânica e os de recuperação térmica que apresentaram valores mais elevados de formaldeído (percentagem mássica média de $1{,}3\times10^{-3}$ e $1{,}1\times10^{-3}$%, respectivamente). As areias fenólicas alcalinas apresentaram, genericamente, teores de formaldeído superiores aos das areias furânicas, sendo as areias de provete as que apresentaram valores mais elevados, seguidas dos finos de recuperação térmica e os de recuperação mecânica, com percentagens mássicas médias de $5{,}3\times10^{-3}$%, $4{,}0\times10^{-3}$ e $2{,}2\times10^{-3}$%, respectivamente. No que respeita ao poluente formaldeído, será recomendado o uso preferencial de resinas furânicas. Para as areias furânicas e areias fenólicas alcalinas foi observada uma redução temporal da concentração de formaldeído.

As areias que apresentaram os teores mais elevados de álcool furfurílico, foram as recuperadas termicamente (percentagem mássica média de $1{,}1\times10^{-3}$%), e os provetes (percentagem mássica média de $2{,}6\times10^{-3}$%, na fundição que fabricava moldações, e machos, em areia furânica. Nos outros tipos de areia desta fundição o álcool furfurílico não foi genericamente detectado, tendo sido concluído que o tratamento térmico aumenta o teor de FA nas areias de maior granulometria, o que poderá ser atribuído a

quebra de ligações químicas da resina polimerizada. Tal como para o formaldeído, foi verificada uma redução temporal da concentração de FA nas areias furânicas. Em nenhuma das areias fenólicas alcalinas foi detectado o álcool furfurílico.

Os teores de fenol mais elevados foram observados em provetes, sendo obtidas concentrações médias de $1{,}50\times10^{-3}$% (m/m) para as areias furânicas e de $1{,}73\times10^{-3}$% (m/m) para as areias fenólicas alcalinas. Os resultados permitiram ainda atribuir à recuperação térmica a libertação de fenol livre nas areias residuais, ficando retido preferencialmente nas areias de menores granulometria. Tal como nos outros poluentes orgânicos estudados, foi verificada uma redução temporal da concentração de fenol nas areias das duas fundições, embora apresentando uma variação menos pronunciada.

Deve ser salientado que a redução temporal da concentração verificada para o formaldeído, o álcool furfurílico e o fenol, deve estar essencialmente associada à sua transferência para a fase gasosa, o que implica a necessidade de proceder a uma avaliação cuidada da qualidade do ar no ambiente de trabalho.

A análise dos resultados médios globais de formaldeído, álcool furfurílico e fenol nos resíduos que têm como destino final a deposição em aterro, permitiu concluir que a soma das concentrações destes três poluentes é muito inferior a 0,15%, valor legislado para a totalidade dos compostos orgânicos voláteis não halogenados, sendo de admitir que podem não contribuir significativamente para a classificação dos resíduos como resíduos perigosos. No entanto, tendo em consideração a natureza de cada um destes tipos de compostos, no que respeita quer à composição química, quer à reactividade, pode admitir-se que eles poderão dar origem a outros compostos de maior toxicidade. Por isso, o estudo global da contaminação orgânica deve, ser complementado com uma análise detalhada da contaminação associada a derivados benzénicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dioxinas e furanos.

BIBLIOGRAFIA

1. Lei 11/87. Diário da República. Série I. 7 de Abril de 1987, Lisboa. 1386-1397.
2. Decreto-Lei 239/97. Diário da República. Série I. 9 de Setembro de 1997, Lisboa. 1386-1397.
3. F. Castro, *As características de perigosidade e de ecotoxicidade dos resíduos de fundição: enquadramento legislativo comunitário e caracterização do sector*. *5º Congresso Ibérico de Fundição*. Novembro 1996. Porto, 2B.
4. H. Maia e Costa, *Recuperação de areias de fundição e tratamento de efluentes dela resultantes*. *5º Congresso Ibérico de Fundição*. Novembro 1996. Porto, 2C.
5. M. Sappok, *Chemically bonded sand system for the manufacture of very large and complicated castings*. *BCIRA International Conference*. Março/ Abril 1992. Warwick UK, 11.1-11.5.

6. G. Bauch, *Four years' experience with a mechanical-thermal-pneumatic reclamation system*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 15.1-15.8.
7. E.A.M.G. Bazenga, *Caracterização dos resíduos gerados na indústria de fundição em Portugal*. 1997, Dissertação de mestrado em Tecnologias do Ambiente, Unversidade do Minho.
8. R.K. Ham e W.C. Boyle, *Research reveals characteristics of ferrous foundry wastes.* Modern Casting, **Feb.** (1990) 3741.
9. R. Solozábal e G. Ortiz de Urbina, *Residuos sólidos en el sector de la fundición. Situation actual. Exigencias futuras*. *5º Congresso Ibérico de Fundição*. Novembro 1996. Porto, 2D.
10. Associação Portuguesa de Fundição, *Valorização dos resíduos industriais do sector de fundição*. 1999, Lisboa, Direcção Geral da Indústria, Ministério da Economia.
11. http://www.p2pays.org/ref/01/text/0078/chapter3.htm, *Ferrous and non-ferrous foundries*. April 1998, Pollution Prevention in the primary metals industry, DPPEA-Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance, Raleigh, Estados Unidos (Abril 2004).
12. Directiva 91/689/CE do Conselho, in *JO L 377*. 12 de Dezembro de 1991, 20.
13. Portaria 209/2004. Diário da República. Série I B. 3 de Março de 2004. 1188-1206.
14. Decreto-Lei 152/2002. Diário da República. Série IA. 3 de Maio de 2002, Lisboa. 4680-4699.
15. J.M.G. Carvalho Ferreira, *Tecnologia da fundição*. 1999, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 1-140.
16. A.H. Cottrell, *Introdução à metalurgia*, 2. 1975, Fundação Caloust Gulbenkian, Lisboa, 272-276.
17. T.J. Crowley, *Microwave curing and mould coat drying*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 23.1-23.13.
18. T.S. Piwonka, ed. *Aggregate molding materials*. ASM Metals Handbook. Vol. 15 Casting. 1988, ASM International, USA. 208-211.

19. P. O'Meara, L.E. Wile, J.J. Archibald, R.L. Smith e T.S. Piwonka, eds. *Sand molding: bonded sand molds*. ASM Metals Handbook. Vol. 15 Casting. 1988, ASM International, USA. 222-231.
20. J.J. Archibald e R.L. Smith, eds. *Resin binder processes*. ASM Metals Handbook. Vol. 15 Casting. 1988, ASM International, USA. 214-221.
21. M.T. Leger e J.L. Cabries, *Enduit pour moulages non recarburants pour pieces en acier inoxidable.* Fonderie - Fondeur d´Aujourd´hui, **196** (1999) 13-40.
22. M.C. Zanetti e S. Fiore, *Foundry processes: the recovery of green moulding sands for core operations.* Resources Conservation and Recycling, **38** (2002) 243-254.
23. A.J.R. Lapa, *A bentonite-matéria prima de grande valor como aglomerante em fundição*. *10º Congresso Nacional de Fundição*. Novembro 1999. Porto,
24. S. Ji, L. Wan e Z. Fan, *The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands.* Water Air and Soil Pollution, **132** (2001) 347-364.
25. T.S. Piwonka, ed. *Bonds formed in molding aggregates*. ASM Metals Handbook. Vol. 15 Casting. 1988, ASM International, USA. 212-213.
26. I. Bailey, *The increasing use of heat for sand reclamation with silicate and organic binder systems*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 16.1-16.10.
27. F.J. Lino Alves, *Materiais de construçâo mecânica II.M 3207. Trabalho prático: Produção de um molde cerâmico*, http://paginas.fe.up.pt/~falves/mcmtp3.pdf. Abril 2004.
28. J. Kristek e A. Rurian, *Industrial applications of core sands bonded by acrylate resins*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 7.1-7.12.
29. I.S. Chuang e G.E. Maciel, *C-13 CP/Mas NMR-study of the structural dependence of urea formaldehyde resins on formaldehyde-to-urea molar ratios at different urea concentrations and pH values.* Macromolecules, **25** (1992) 3204-3226.
30. S.H. Pine, *Cap. 25 Natural and synthetic polymers*, in *Organic Chemistry*, 5ª ed. 1987, McGraw-Hill, New York, 945-963.
31. N.C. Griffin, *High-volume core production by the warm box process*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 5.1-5.11.

32. I.R. Salabarria, P.A. Oyanguren, D.P. Fasce e R.J.J. Williams, *Synthesis and characterization of epoxidized phenolic novolacs modified by furfuryl alcohol.* Polymer International, **37** (1995) 21-26.
33. J. Lecomte, A. Finiels, P. Geneste e C. Moreau, *Selective hydroxymethylation of furfuryl alcohol with aqueous formaldehyde in the presence of dealuminated mordenites.* Applied Catalysis A: General, **168** (1998) 235-241.
34. M.G. Looney e D.H. Solomon, *The chemistry of novolac resins.1. A review on the use of models.* Australian Journal of Chemistry, **48** (1995) 323-331.
35. M.F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, J.P. Leca e D. Bedel, *Phenolic resins .1. Mechanisms and kinetics of phenol and of the 1st polycondensates towards formaldehyde in solution.* Polymer, **35** (1994) 3046-3054.
36. G. Astarloa-Aierbe, J.M. Echeverria, J.L. Egiburu, M. Ormaetxea e I. Mondragon, *Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC.* Polymer, **39** (1998) 3147-3153.
37. K. Roczniak, T. Biernacka e M. Skarzynski, *Some Properties and chemical-structure of phenolic resins and their derivatives.* Journal of Applied Polymer Science, **28** (1983) 531-542.
38. C. Chang e J.R. Tackett, *Characterization of phenolic resins with thermogravimetry mass-spectrometry.* Thermochimica Acta, **192** (1991) 181-190.
39. M.F. Grenier Loustalot, G. Raffin, B. Salino e O. Paisse, *Phenolic resins Part 6. Identifications of volatile organic molecules during thermal treatment of neat resols and resol filled with glass fibers.* Polymer, **41** (2000) 7123-7132.
40. R. Morrison e R. Boyd, *Química Orgânica*. 13ª ed. 1996, Lisboa, Fundação Caloust Gulbenkian.
41. Y.D. Kim, *Evolução dos aglomerantes furânicos a frio isentos de azoto.* Ficha técnica informativa da Ashland Chemical CO., Columbus, Ohio.
42. P. Martin, *Production of large grey and ductile iron castings using alkaline phenolic resins*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 10.1-10.8.
43. D. Hughes, *ECOLOTEC: where are we now?* Metal Casting and Surface Finishing, **43** (1997) 32-33.
44. J. Jordan, *Automation in the core shop*. *BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 3.1-3.14.

45. C. May, *The development of environmentally acceptable binder system. BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 27.1-27.11.
46. Decreto-Lei 82/2003. Diário da República. Série IA. 23 de Abril de 2003, Lisboa. 2579.
47. *Estatística de fundição.* Fundição (separata), **205** (1997).
48. *Estatísticas de fundição.* Fundição (separata), **229** (2003).
49. J.G. Morley, *The environmental effects of moulding and coremaking process. BCIRA International Conference*. Março/Abril 1992. Warwick UK, 20.1-20.19.
50. W.M. Jackson e R.T. Conley, *High temperature oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensates.* Journal of Applied Polimer Science, **8** (1964) 2163-2193.
51. A. Shindo e K. Izumino, *Structural variation during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfural-furfuryl alcohol resins.* Carbon, **32** (1994) 1233-1243.
52. T. Saito, *Determination by pyrolysis-gas chromatography of the phenolic resin concentration in particulate matter accumulated from traffic on roads.* Analytica Chimica Acta, **276** (1993) 295-302.
53. Directiva 91/C190/01 do Conselho. 23 de Abril de 1991.
54. I. Kargulewicz e M. Holtzer, *The elution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) from used moulding sands vs conditions of the elution process.* Archives of Metallurgy, **46** (2001) 33-42.
55. A. Andres, R. Aldaco, A. Cox, C. Ruiz, J.R. Viguri e A. Irabien, *Environmental characterisation of mixed organic/inorganic wastes: Leaching behaviour.* Fresenius Environmental Bulletin, **11** (2002) 844-848.
56. J. Lemkow e R. Crepaz, *Contamination in foundry sand wast. BCIRA International Conference*. Março/Abril 1995. Warwick UK, 6.1-6.8.
57. J.B. de Andrade, M.V. de Andrade, H.L.C. Pinheiro, R.A. Martins e E.L. Borges, *Determination of formaldehyde and acetaldehyde in urine by HPLC.* American Laboratory, **31** (1999) 22-23,25,27,12.
58. S.K. Frivik e S.E. Ebeler, *Influence of sulfur dioxide on the formation of aldehydes in white wine.* American Journal of Enology and Viticulture, **54** (2003) 31-38.

59. F.E.O. Suliman e Y. Soma, *Identification of an artifact peak co-eluting with formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone derivative by GC-MS and chemometrics.* Microchemical Journal, **72** (2002) 27-33.

60. L. Gamiz-Gracia e M.D.L. de Castro, *Determination of formaldehyde in liquid, solid and semisolid pharmaceuticals and cosmetics by flow injection-pervaporation.* Analyst, **124** (1999) 1119-1121.

61. E. Pina, A.T. Sousa e A.P. Brojo, *HPLC method development and validation for formaldehyde in enteric coating of hard gelatin capsules.* Journal of Liquid Chromatography, **18** (1995) 2683-2693.

62. C.A. Benassi, A. Semenzato e A. Bettero, *HPLC determination of free formaldehyde in cometics.* Journal of Chromatography A, **464** (1989) 387-393.

63. F.E.O. Suliman e Y. Soma, *The determination of carbonyl compounds in air using a robotic sampling preparation system integrated to a gas chromatograph with a nitrogen-phosphorus detector.* Journal of Environmental Monitoring, **2** (2000) 470-475.

64. J.B. de Andrade, M.V. de Andrade e H.L.C. Pinheiro, *Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil.* Journal of the Brazilian Chemical Society, **9** (1998) 219-223.

65. R.J. Kieber e K. Mopper, *Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography.* Environmental Science & Technology, **24** (1990) 1477-1481.

66. M. Vogel, A. Buldt e U. Karst, *Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis - a critical review.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **366** (2000) 781-791.

67. OSHA Método ID-205, *Formaldehyde in workplace atmosphere*. por J.C. Ku, Occupational Safety and Health Administration. 1990.

68. M. Yang, X.G. Zhang e H.L. Li, *Differential-pulse voltammetric determination of trace formaldehyde using magnetic microspheres and magnetic electrode.* Analyst, **126** (2001) 676-678.

69. J. Kaminski, A.S. Atwal e S. Mahadevan, *High-performance liquid chromatographic determination of formaldehyde in milk.* Journal of Liquid Chromatography, **16** (1993) 521-526.

70. S.B. Jones, C.M. Terry, T.E. Lister e D.C. Johnson, *Determination of submicromolar concentrations of formaldehyde by liquid chromatography.* Analytical Chemistry, **71** (1999) 4030-4033.

71. J.J. Michels, *Improved measurement of formaldehyde in water-soluble polymers by high-performance liquid chromatography coupled with post-column reaction detection.* Journal of Chromatography A, **914** (2001) 123-129.

72. F. Reche, M.C. Garrigos, A. Sanchez e A. Jimenez, *Simultaneous supercritical fluid derivatization and extraction of formaldehyde by the Hantzsch reaction.* Journal of Chromatography A, **896** (2000) 51-59.

73. F. Reche, M.C. Garrigos, A. Sanchez e A. Jimenez, *Determination of formaldehyde in finger-paints for children use by SFE combined with spectrophotometric and chromatographic techniques.* Analytical Letters, **34** (2001) 1311-1322.

74. X.Q. Zhan, D.H. Li, Q.Z. Zhu, H. Zheng e J.G. Xu, *Sensitive fluorimetric determination of formaldehyde by the co-quenching effect of formaldehyde and sulfite on the fluorescence of tetra-substituted amino aluminium phthalocyanine.* Analyst, **125** (2000) 2330-2334.

75. EN-120, *Wood-based panels: Determination of formaldehyde content of wood-based panels by an extraction method called the perforator method*. British Standard (BS). 1991.

76. ASTM D6303, *Standard method for formaldehyde in water*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 11.02. 1998, USA, ASTM International.

77. K. Kobayashi, T. Yamamoto, M. Taguchi e K. Chiba, *High-performance liquid chromatography determination of n- and o-demethylase activities of chemicals in human liver microsomes: Application of postcolumn fluorescence derivatization using Nash reagent.* Analytical Biochemistry, **284** (2000) 342-347.

78. J.Z. Li, P.K. Dasgupta, Z. Genfa e M.A. Hutterli, *Measurement of atmospheric formaldehyde with a diffusion scrubber and light-emitting diode-liquid-core*

waveguide based fluorometry. Field Analytical Chemistry and Technology, **5** (2001) 2-12.

79. ASTM D5910, *Standard test method for determination of free formaldehyde in emulsion polymers by LC.* Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 6.03, USA, ASTM International.
80. M.N. Lau, J.D. Ebeler e S.E. Ebeler, *Gas chromatographic analysis of aldehydes in alcoholic beverages using a cysteamine derivatization procedure.* American Journal of Enology and Viticulture, **50** (1999) 324-333.
81. W.H. Luo, H. Li, Y. Zhang e C.Y.W. Ang, *Determination of formaldehyde in blood plasma by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection.* Journal of Chromatography B, **753** (2001) 253-257.
82. G. Zurek, H. Luftmann e U. Karst, *HPLC-APCI-MS with calibration based on stable isotope-labelled internal standards for the quantification of carbonyls in air samples.* Analyst, **124** (1999) 1291-1295.
83. G. Zurek e U. Karst, *2,4-dinitro-3,5,6-trideuterophenylhydrazones for the quantitation of aldehydes and ketones in air samples by liquid chromatography-mass spectrometry.* Journal of Chromatography A, **869** (2000) 251-259.
84. A. Buldt e U. Karst, *N-methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan as a new reagent for air monitoring of aldehydes and ketones.* Analytical Chemistry, **71** (1999) 1893-1898.
85. N. Jachmann e U. Karst, *Synthesis and application of 4-(N,N-dimethylaminosulfonyl)-7-N-methylhydrazino-2,1,3-benzoxadiazole (MDBDH) as a new derivatizing agent for aldehydes.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **369** (2001) 47-53.
86. S. Strassnig, T. Wenzl e E.P. Lankmayr, *Microwave-assisted derivatization of volatile carbonyl compounds with o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine.* Journal of Chromatography A, **891** (2000) 267-273.
87. A.M. Marsella, J.T. Purdham e S.A. Mabury, *A new method for the measurement of airborne formaldehyde using derivatization with 3,5-bis (trifluoromethyl) phenylhydrazine and analysis by GC-ECD and GC-MS/SIM.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **76** (2000) 241-256.

88. C. Kempter, G. Zurek e U. Karst, *Determination of carbonyls using liquid chromatography-mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization.* Journal of Environmental Monitoring, **1** (1999) 307-311.
89. C. Kempter e U. Karst, *Determination of carbonyl compounds in waters using triazine-based hydrazine reagents and liquid chromatography.* Analyst, **125** (2000) 433-438.
90. C. Kempter, T.W. Berkhoudt, C.G. Tolbol, K.N. Egmose e U. Karst, *Air monitoring of aldehydes by use of hydrazine reagents with a triazine backbone.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, **372** (2002) 639-643.
91. C. Kempter, W. Potter, N. Binding, H. Klaning, U. Witting e U. Karst, *Tailor-made derivatizing agents for carbonyl compounds using liquid chromatography.* Analytica Chimica Acta, **410** (2000) 47-64.
92. W.S. Adams, *Report on preservatives and artificial sweeteners.* Journal-Association of Official Analytical Chemists, **65** (1982) 335-336.
93. S.B. Tejada, *Evaluation of silica-gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **26** (1986) 167-185.
94. P.J. Whittle e P.J. Rennie, *Determination of formaldehyde in river water by high-performance liquid chromatography.* Analyst, **113** (1988) 665-666.
95. R.L. Tanner, A.H. Miguel, J.B. Deandrade, J.S. Gaffney e G.E. Streit, *Atmospheric chemistry of aldehydes - enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions.* Environmental Science & Technology, **22** (1988) 1026-1034.
96. X.L. Zhou e K. Mopper, *Measurement of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography.* Environmental Science & Technology, **24** (1990) 1482-1485.
97. M. Risholm-Sundman, *Determination of formaldehyde emission with field and laboratory emission cell (FLEC) - Recovery and correlation to the chamber method.* Indoor Air International Journal of Indoor Air Quality and Climate, **9** (1999) 268-272.
98. H. Zegota, *High-performance liquid chromatography of methanol released from pectins after its oxidation to formaldehyde and condensation with 2,4-dinitrophenylhydrazine.* Journal of Chromatography A, **863** (1999) 227-233.

99. M. Makinen, P. Kalliokoski e J. Kangas, *Assessment of total exposure to phenol-formaldehyde resin glue in plywood manufacturing.* International Archives of Occupational and Environmental Health, **72** (1999) 309-314.

100. N. Kiba, R. Yagi, L.M. Sun, M. Tachibana, K. Tani, H. Koizumi e T. Suzuki, *Poly(allylamine) beads as selective sorbent for preconcentration of formaldehyde and acetaldehyde in high-performance liquid chromatographic analysis.* Journal of Chromatography A, **886** (2000) 83-87.

101. M.C.D. Veloso, V.M. da Silva e J.B. de Andrade, *Determination of aldehydes in fish by high-performance liquid chromatography.* Journal of Chromatographic Science, **39** (2001) 173-176.

102. M.T. Oliva-Teles, P. Paiga, C.M. Delerue-Matos e M.C.M. Alvim-Ferraz, *Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazone by liquid chromatography.* Analytica Chimica Acta, **467** (2002) 97-103.

103. G. Kiss, B. Varga, Z.V. Puchony, A. Gelencser, Z. Krivacsy e J. Hlavay, *Sample preparation of atmospheric aerosol for the determination of carbonyl compounds.* Talanta, **48** (1999) 755-762.

104. S. Uchiyama e S. Hasegawa, *A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air.* Atmospheric Environment, **33** (1999) 1999-2005.

105. Y. Komazaki, M. Hiratsuka, Y. Narita, S. Tanaka e T. Fujita, *The development of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH3CHO in the atmosphere by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **363** (1999) 686-695.

106. C.M. Druzik, D. Grosjean, A. Vanneste e S.S. Parmar, *Sampling of atmospheric carbonyls with small DNPH-coated C18 cartridges and liquid chromatography analysis with diode-array detection.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **38** (1990) 495-512.

107. E. Koivusalmi, E. Haatainen e A. Root, *Quantitative RP-HPLC determination of some aldehydes and hydroxyaldehydes as their 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives.* Analytical Chemistry, **71** (1999) 86-91.

108. A. Medvedovici, V. David, F. David e P. Sandra, *Optimization in the formaldehyde determination at sub-ppm level from acetals by HPLC-DAD.* Analytical Letters, **32** (1999) 581-592.

109. E. Koivusalmi, E. Haatainen e K. Nikkila, *RP-HPLC analysis of the compounds in the synthesis mixtures of 2,2-dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde by two methods combined to one instrument by a column switching technique.* Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, **23** (2000) 2447-2458.

110. B.P. Andreini, R. Baroni, E. Galimberti e G. Sesana, *Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan.* Microchemical Journal, **67** (2000) 11-19.

111. US EPA 8315A, *Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)*. U. S. Environmental Protection Agency (EPA). 1996.

112. US EPA TO-11A, *Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) -[active sampling methodology]*, in *Compendium of methods for the determination of toxic organics compounds in ambient air*, 2ª. 1999, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 11A.1-11A.51.

113. J. Koziel, M.Y. Jia, A. Khaled, J. Noah e J. Pawliszyn, *Field air analysis with SPME device.* Analytica Chimica Acta, **400** (1999) 153-162.

114. N. Kiba, L. Sun, S. Yokose, M.T. Kazue e T.T. Suzuki, *Determination of nano-molar levels of formaldehyde in drinking water using flow-injection system with immobilized formaldehyde dehydrogenase after off-line solid-phase extraction.* Analytica Chimica Acta, **378** (1999) 169-175.

115. W.H. Chan, S.M. Shuang e M.M.F. Choi, *Determination of airborne formaldehyde by active sampling on 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride-coated glass fibre filters.* Analyst, **126** (2001) 720-723.

116. ISO 11402:1993, *Plastics-condensation resins: Determination of free formaldehyde*. International Organization for Standardization.

117. ISO 9397:1995, *Plastics- Phenolic resins: Determination of free-formaldehyde content - hydroxylamine hydrochloride method*. International Organization for Standardization.

118. ISO 9020:1994, *Binders for paints and vanishes-Determination of free-formaldehyde content of amino resins - sodium sulfite titrimetric method*. International Organization for Standardization.
119. *FUR4420: Furfuryl alcohol*, in *Handbook of Safety, Health, and Environmental Data for common substances*. 1999, Genium Publishing Corporaion, McGraw-Hill, New York.
120. http://www.intox.org/databank/documents/chemical/furfuryl/cie719.htm, Cheminfo-Chemical Profiles Created by Canadian Centre for Occupatinal Health and Safety (CCOHS), (Março 2004).
121. J.M. Paturau, *Alternative uses of sugarcane and its byproducts in agroindustries*, *http://www.fao.org/docrep/003/s8850e/S8850E03.htm*. (Março 2004).
122. M. Choura, N.M. Belgacem e A. Gandini, *Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking.* Macromolecules, **29** (1996) 3839-3850.
123. G. Takeoka, C. Perrino e R. Buttery, *Volatile constituents of used frying oils.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **44** (1996) 654-660.
124. A. Verzera, S. Campisi, M. Zappala e I. Bonaccorsi, *SPME-GC-MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin.* American Laboratory, **33** (2001) 18-21.
125. Y. Karagul-Yuceer, K.R. Cadwallader e M. Drake, *Volatile flavor components of stored nonfat dry milk.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **50** (2002) 305-312.
126. R.G. Buttery, W.J. Orts, G.R. Takeoka e Y.L. Nam, *Volatile flavor components of rice cakes.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **47** (1999) 4353-4356.
127. T.G. Cerdan, S.R. Mozaz e C.A. Azpilicueta, *Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak.* Food Research International, **35** (2002) 603-610.
128. P.J. Spillman, A.P. Pollnitz, D. Liacopoulos, K.H. Pardon e M.A. Sefton, *Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol, and their ethyl ethers in barrel-aged wines.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **46** (1998) 657-663.

129. T. Bosworth, S. Setford, R. Heywood e S. Saini, *Pulsed amperometric detection of furan compounds in transformer oil.* Analytica Chimica Acta, **450** (2001) 253-261.
130. D.J.T. Hill, T.T. Le, M. Darveniza e T. Saha, *A study of the degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer .3. Degradation products of cellulose insulation paper.* Polymer Degradation and Stability, **51** (1996) 211-218.
131. R. Sanghi, *Chemistry behind the life of a transformer.* Resonance, **86** (2003) 17-23.
132. K. Kawata, T. Ibaraki, A. Tanabe, H. Yagoh, A. Shinoda, H. Suzuki e A. Yasuhara, *Gas chromatographic-mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt.* Journal of Chromatography A, **911** (2001) 75-83.
133. B.C.S. Radovanovic, *Preparation and thermal-behavior of some polycondensates.* European Polymer Journal, **27** (1991) 807-809.
134. X.Q. Zhang e D.H. Solomon, *Carbonization reactions in novolac resins, hexamethylenetetramine and furfuryl alcohol mixtures.* Chemistry of Materials, **11** (1999) 384-391.
135. I.S. Chuang, G.E. Maciel e G.E. Myers, *C-13 NMR-study of curing in furfuryl alcohol resins.* Macromolecules, **17** (1984) 1087-1090.
136. L.J. Perez-Prieto, J.A. Lopez-Roca, A. Martinez-Cutillas, F. Pardo-Minguez e E. Gomez-Plaza, *Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **51** (2003) 5444-5449.
137. T.G. Cerdan, D.T. Goni e C.A. Azpilicueta, *Changes in the concentration of volatile oak compounds and esters in red wine stored for 18 months in re-used French oak barrels.* Australian Journal of Grape and Wine Research, **8** (2002) 140-145.
138. B.F. De Simon, E. Cadahia e J. Jalocha, *Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **51** (2003) 7671-7678.
139. Furfuryl alcohol, in *NIOSH Manual of Analytical Methods*. 1994, método 2505(2).
140. ASTM D5837-99e1, *Standard test method for furanic compounds in electrical insulating liquids by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC).* Annual

Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 10.03. 1999, USA, ASTM International.

141. F. Vargas, H. Mendez, A. Fuentes, J. Sequera, G. Fraile, M. Velasquez, G. Caceres e K. Cuello, *Photosensitizing activity of thiocolchicoside: photochemical and in vitro phototoxicity studies.* Pharmazie, **56** (2001) 83-88.
142. J.P. Yuan e F. Chen, *Simultaneous separation and determination of sugars, ascorbic acid and furanic compounds by HPLC - dual detection.* Food Chemistry, **64** (1999) 423-427.
143. K.R. Kim e H. Kim, *Gas chromatographic profiling and screening for phenols as isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous samples.* Journal of Chromatography A, **866** (2000) 87-96.
144. M.I.H. Helaleh, K. Tanaka, S.I. Fujii e T. Korenaga, *GC/MS determination of phenolic compounds in soil samples using soxhlet extraction and derivatization techniques.* Analytical Sciences, **17** (2001) 1225-1227.
145. I. Nukatsuka, S. Nakamura, K. Watanabe e K. Ohzeki, *Determination of phenol in tap water and river water samples by solid-phase spectrophotometry.* Analytical Sciences, **16** (2000) 269-273.
146. K. Nakashima, S. Kinoshita, M. Wada, N. Kuroda e W.R.G. Baeyens, *HPLC with fluorescence detection of urinary phenol, cresols and xylenols using 4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoyl chloride as a fluorescence labeling reagent.* Analyst, **123** (1998) 2281-2284.
147. S.Y. Sheikheldin, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M.D.L. de Castro e S.D. Kolev, *Determination of phenol in water by pervaporation-flow injection analysis.* Analytica Chimica Acta, **419** (2000) 9-16.
148. L.E. Vera-Avila, A.M. Nunez-Gaytan e M.R. Covarrubias-Herrera, *Trace level chromatographic determination of priority pollutant chloro and nitrophenols in water with on-line sample preparation.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **71** (1998) 147-164.
149. T.G. Danis e T.A. Albanis, *Analysis of phenolic residues in soil as free and acetylated derivatives by capillary gas chromatography equipped with FID, ECD and MSD.* Toxicological and Environmental Chemistry, **53** (1996) 9-18.

150. M. Czaplicka, *Determination of phenols and chlorophenols in bottom sediments.* Chromatographia, **53** (2001) S470-S473.
151. D. Puig e D. Barceló, *Determination of phenolic compounds in water and waste water.* Trends in Analytical Chemistry, **15** (1996) 362-375.
152. A. Egizabal, O. Zuloaga, N. Etxebarria, L.A. Fernandez e J.M. Madariaga, *Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs.* Analyst, **123** (1998) 1679-1684.
153. M. Gyorik, Z. Herpai, I. Szecsenyi, L. Varga e J. Szigeti, *Rapid and sensitive determination of phenol in honey by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **51** (2003) 5222-5225.
154. W. Schussler e L. Nitschke, *Death of fish due to surface water pollution by liquid manure or untreated wastewater: Analytical preservation of evidence by HPLC.* Water Research, **33** (1999) 2884-2887.
155. N. Staimer, S.J. Gee e B.D. Hammock, *Development of a class-selective enzyme immunoassay for urinary phenolic glucuronides.* Analytica Chimica Acta, **444** (2001) 27-36.
156. T.A. Albanis e T.G. Danis, *Analysis of phenolic compounds in soil and sediment by using SPE-disks and gas chromatography techniques.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **74** (1999) 55-67.
157. K.R. Rogers, J.Y. Becker, J. Wang e F. Lu, *Determination of phenols in environmentally relevant matrices with the use of liquid chromatography with an enzyme electrode detector.* Field Analytical Chemistry and Technology, **3** (1999) 161-169.
158. S. Satienperakul, S.Y. Sheikheldin, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M.D.L. de Castro, I.D. McKelvie e S.D. Kolev, *Pervaporation-flow injection analysis of phenol after on-line derivatisation to phenyl acetate.* Analytica Chimica Acta, **485** (2003) 37-42.
159. D.G. Kim, M.W. Jung, I.R. Paeng, J.S. Rhee e K.J. Paeng, *Solid-phase extraction of phenol and chlorophenols in water with a chemically modified polymer-supported tetrakis(p-carboxyphenyl) porphyrin (H2TCPP).* Microchemical Journal, **63** (1999) 134-139.

160. M. Castillo, D. Puig e D. Barcelo, *Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography - Use of liquid-solid extraction cartridges for stabilization of phenols.* Journal of Chromatography A, **778** (1997) 301-311.
161. D.A. Palmero e J.V. Arena, *Analysis of phenol in an over-the-counter sore throat spray by cyclic voltammetry.* Journal of Pharmaceutical Sciences, **90** (2001) 165-171.
162. Y. Tsuruta, S. Kitai, S. Watanabe e H. Inoue, *2-methoxy-4-(2-phthalimidinyl)phenylsulfonyl chloride as a fluorescent labeling reagent for determination of phenols in high-performance liquid chromatography and application for determination of urinary phenol and p-cresol.* Analytical Biochemistry, **280** (2000) 36-41.
163. M. Wada, S. Kinoshita, Y. Itayama, N. Kuroda e K. Nakashima, *Sensitive high-performance liquid chromatographic determination with fluorescence detection of phenol and chlorophenols with 4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoyl chloride as a labeling reagent.* Journal of Chromatography B, **721** (1999) 179-186.
164. W.A. MacCrehan e J.M. Brown-Thomas, *Determination of phenols in petroleum crude oils using liquid chromatography with electrochemical detection.* Analytical Chemistry, **59** (1987) 477-479.
165. M.E.F. Laespada, J.L.P. Pavon e B.M. Cordero, *Automated on-line membrane extraction liquid chromatographic determination of phenols in crude oils, gasolines and diesel fuels.* Journal of Chromatography A, **852** (1999) 395-406.
166. J. Skarzynski, K. Gorczynska e I. Leszczynska, *Determination of phenol in phenol tars from the cumene-to-phenol process streams with C-13-NMR spectroscopy.* Analyst, **124** (1999) 1823-1825.
167. J.J. Smith, F.M. Rugg e H.M. Bowman, *Infrared determination of free phenol in phenol-formaldehyde resins.* Analytical Chemistry, **24** (1952) 497-498.
168. S.K. Datta, M. Higuchi e M. Morita, *Analysis of phenol-resorcinol-formaldehyde resins.* Journal of Wood Science, **45** (1999) 411-416.

169. L.B. Manfredi, C.C. Riccardi, O. de la Osa e A. Vazquez, *Modelling of resol resin polymerization with various formaldehyde/phenol molar ratios.* Polymer International, **50** (2001) 796-802.
170. ISO 1904:1972, *Liquefied phenol for industrial use- Determination of phenols content: bromination method*.
171. ASTM D1312-93, *Standard test methods for apparent free phenols in synthetic phenolic resins or solutions used for coating purposes*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 6.03, USA, ASTM International.
172. ISO 6439:1990, *Water quality- Determination of phenol index : 4-aminoantipyrine spectrometric methods after distillation.*
173. ASTM D1783-01, *Standard test methods for phenolic compounds in water*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 11.02, USA, ASTM International.
174. A.E. Greenberg, *Method 5530: Phenols*, in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18. A.D. Eaton, Editor. 1992, American Public Health Association, Washington DC, 5.30-5.33.
175. M. Biziuk, J. Namiesnik, J. Czerwinski, D. Gorlo, B. Makuch, W. Janicki e Z. Polkowska, *Occurrence and determination of organic pollutants in tap and surface waters of the Gdansk district.* Journal of Chromatography A, **733** (1996) 171-183.
176. S. Nakamura, M. Takino e S. Daishima, *Trace level determination of phenols as pentafluorobenzyl derivatives by gas chromatography-negative-ion chemical ionization mass spectrometry.* Analyst, **126** (2001) 835-839.
177. T. Heberer, K. Schmidt-Baumler e H.J. Stan, *Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part 1: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater.* Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, **26** (1998) 272-278.
178. M.P. Llompart, R.A. Lorenzo, R. Cela e J.R.J. Pare, *Optimization of a microwave-assisted extraction method for phenol and methylphenol isomers in soil samples using a central composite design.* Analyst, **122** (1997) 133-137.
179. R. Baciocchi, M. Attina, G. Lombardi e M.R. Boni, *Fast determination of phenols in contaminated soils.* Journal of Chromatography A, **911** (2001) 135-141.

180. ASTM D2580-94, *Standard test method for phenols in water by gas-liquid chromatography*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 11.02, USA, ASTM International.
181. A.E. Greenberg, *Method 6420: Phenols*, in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18º. A.D. Eaton, Editor. 1992, American Public Health Association, Washington DC, 6.89-6.95.
182. US EPA 8041, *Phenols by gas chromatography*. U. S. Environmental Protection Agency (EPA).
183. M. Wiergowski, L. Dabrowski, K. Galer, B. Makuch e M. Biziuk, *Evaluation of pollution degree of the Odra river basin with organic compounds after the 97 summer flood. Part I. Determination of pesticides and phenols in post-flood sediments and water.* Chemia Analityczna, **45** (2000) 281-290.
184. M. Purvis, S.J. Gledhill, B.E. Drage, A.C. Hogenboom, D.A. Jolly, R.J.J. Vreuls e U.A.T. Brinkman, *Determination and monitoring of polar compounds and acidic herbicides using a modified SAMOS system.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **74** (1999) 135-154.
185. N. Masque, M. Galia, R.M. Marce e F. Borrull, *Solid-phase extraction of phenols and pesticides in water with a modified polymeric resin.* Analyst, **122** (1997) 425-428.
186. M.J. Carrott e G. Davidson, *Separation and characterisation of phenol-formaldehyde (resol) prepolymers using packed-column supercritical fluid chromatograph with APCI mass spectrometric detection.* Analyst, **124** (1999) 993-997.
187. I. Rodriguez, M.P. Llompart e R. Cela, *Solid-phase extraction of phenols.* Journal of Chromatography A, **885** (2000) 291-304.
188. K. Schmidt-Baumler, T. Heberer e H.J. Stan, *Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part II: Substituted phenols in Berlin surface water.* Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica, **27** (1999) 143-149.
189. L.E. Vera Avila, J.L. Gallegos Perez e E. Camacho Frias, *Frontal analysis of aqueous phenol solutions in amberlite XAD-4 columns - Implications on the operation and design of solid phase extraction systems.* Talanta, **50** (1999) 509-526.

190. M.G. Kiseleva e P.N. Nesterenko, *Phenylaminopropyl silica - a new specific stationary phase for high-performance liquid chromatography of phenols.* Journal of Chromatography A, **898** (2000) 23-34.
191. J.S. Rhee, M.W. Jung e K.J. Paeng, *Evaluation of chitin and chitosan as a sorbent for the preconcentration of phenol and chlorophenols in water.* Analytical Sciences, **14** (1998) 1089-1092.
192. N. Masqué, M. Galia, R.M. Marcé e F. Borrull, *Functionalized polymeric sorbents for solid-phase extraction of polar pollutants.* Hrc Journal of High Resolution Chromatography, **22** (1999) 547-552.
193. ASTM D4613-86, *Standard test method for measuring apparent pH of water insoluble phenol-formaldehyde resins*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 6.03. 1996, USA, ASTM International.
194. ASTM D2393, *Test method for viscosity of epoxy resins and related components*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. 1992, USA, ASTM International.
195. ASTM D1875-95, *Standard test methods for density of adhsives in fluid form*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 15.06, USA, ASTM International.
196. ASTM D1747-99, *Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 5.01. 1999, USA, ASTM International.
197. ISO 8618:1995, *Plastics - liquid phenolic resins: Conventional determination of non-volatile matter*, *International Organization for Standardization*.
198. ASTM D1013-93, *Standard test method for determining total nitrogen in resins and plastics*. Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Vol. 6.03, USA, ASTM International.
199. J.N. Miller e J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry,*4ª edição, Prentice Hall, Harlow, England, 2000. p. 107-147.

ANEXOS

Anexo A Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida, nas análises de formaldeído em areias furânicas 195

Anexo B . . Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida, nas análises de formaldeído em areias fenólicas alcalinas 201

Anexo C . . Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida, nas análises de álcool furfurílico e de fenol em areias furânicas 207

Anexo D . . Cromatogramas obtidos por cromatografia líquida, nas análises de álcool furfurílico e de fenol em areias fenólicas alcalinas 213

ANEXO A

CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA, NAS ANÁLISES DE FORMALDEÍDO EM AREIAS FURÂNICAS

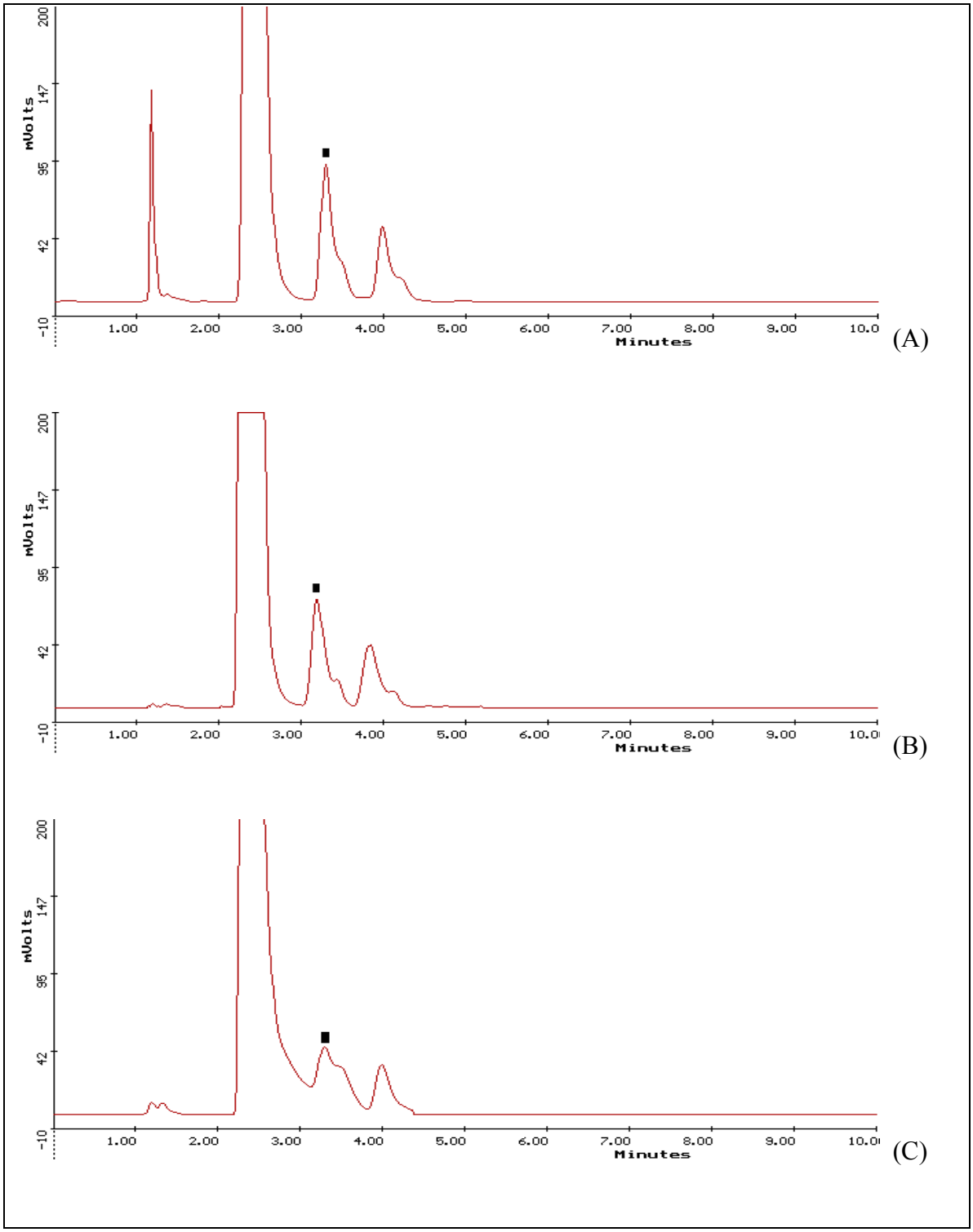


Figura A1 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias ART da fundição FRF no dia de amostragem: A) ART.FRF.5, m= 5,00 g; B) ART.FRF.6, m=38,36 g e C) ART.FRF.7 m= 1,73 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

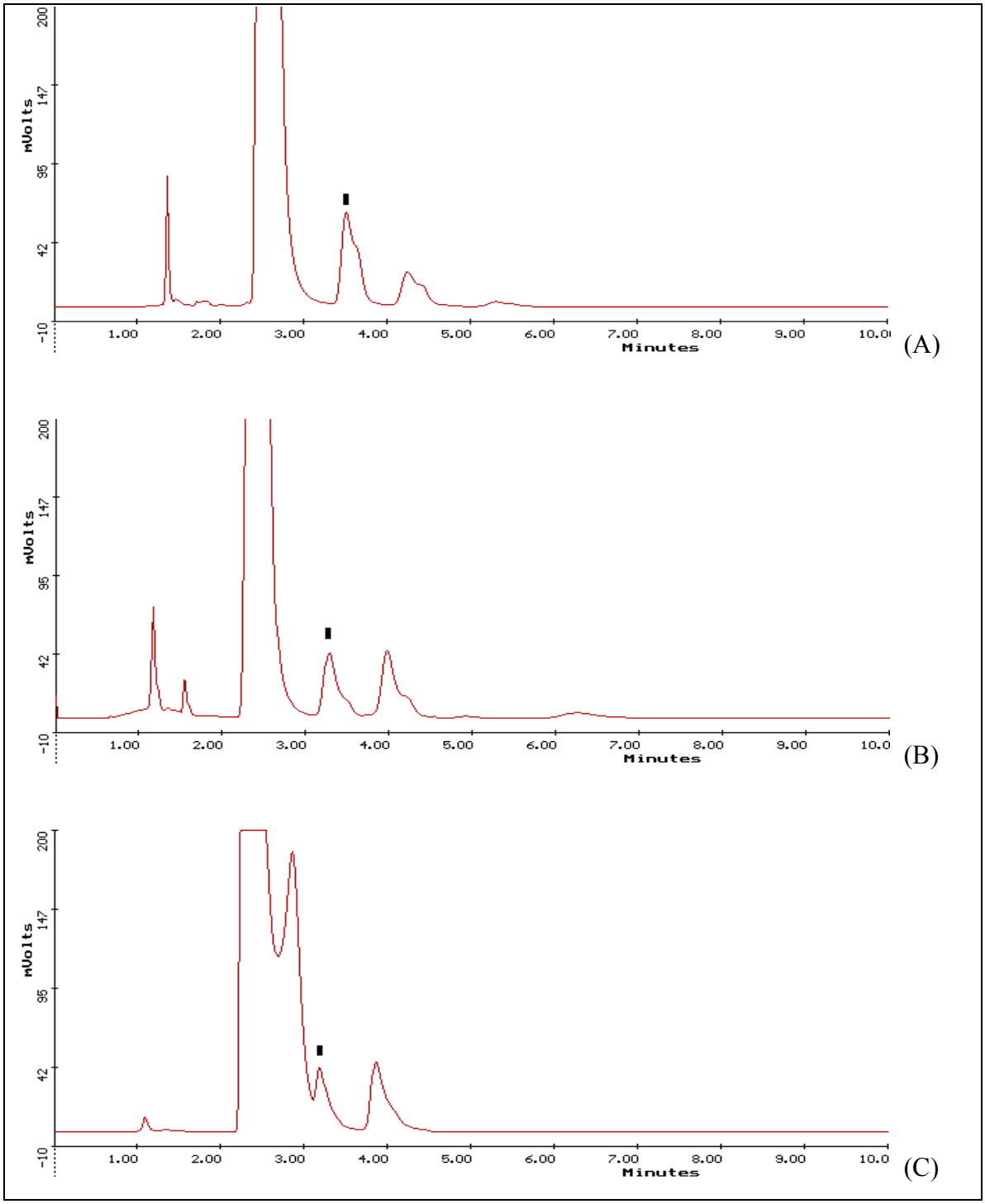


Figura A2 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias P da fundição FRF no dia de amostragem: A) P.FRF.1, m= 5,00 g; B) P.FRF.5, m=5,01 g e C) P.FRF.6 m= 1,03 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

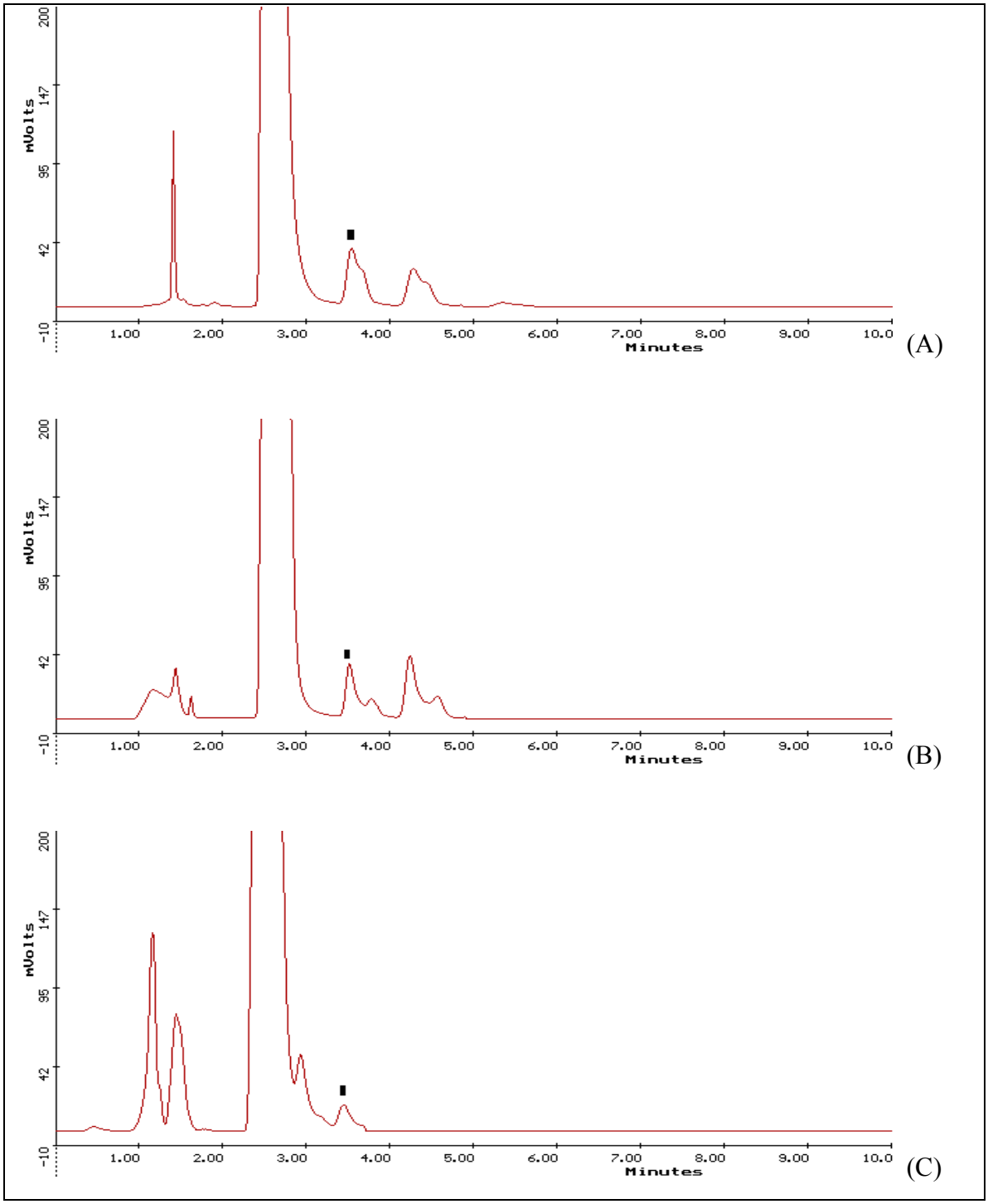


Figura A3 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias AR da fundição FRF no dia de amostragem: A) AR.FRF.3, m= 5,01 g; B) AR.FRF.4, m=5,00 g e C) AR.FRF.9 m= 0,20 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

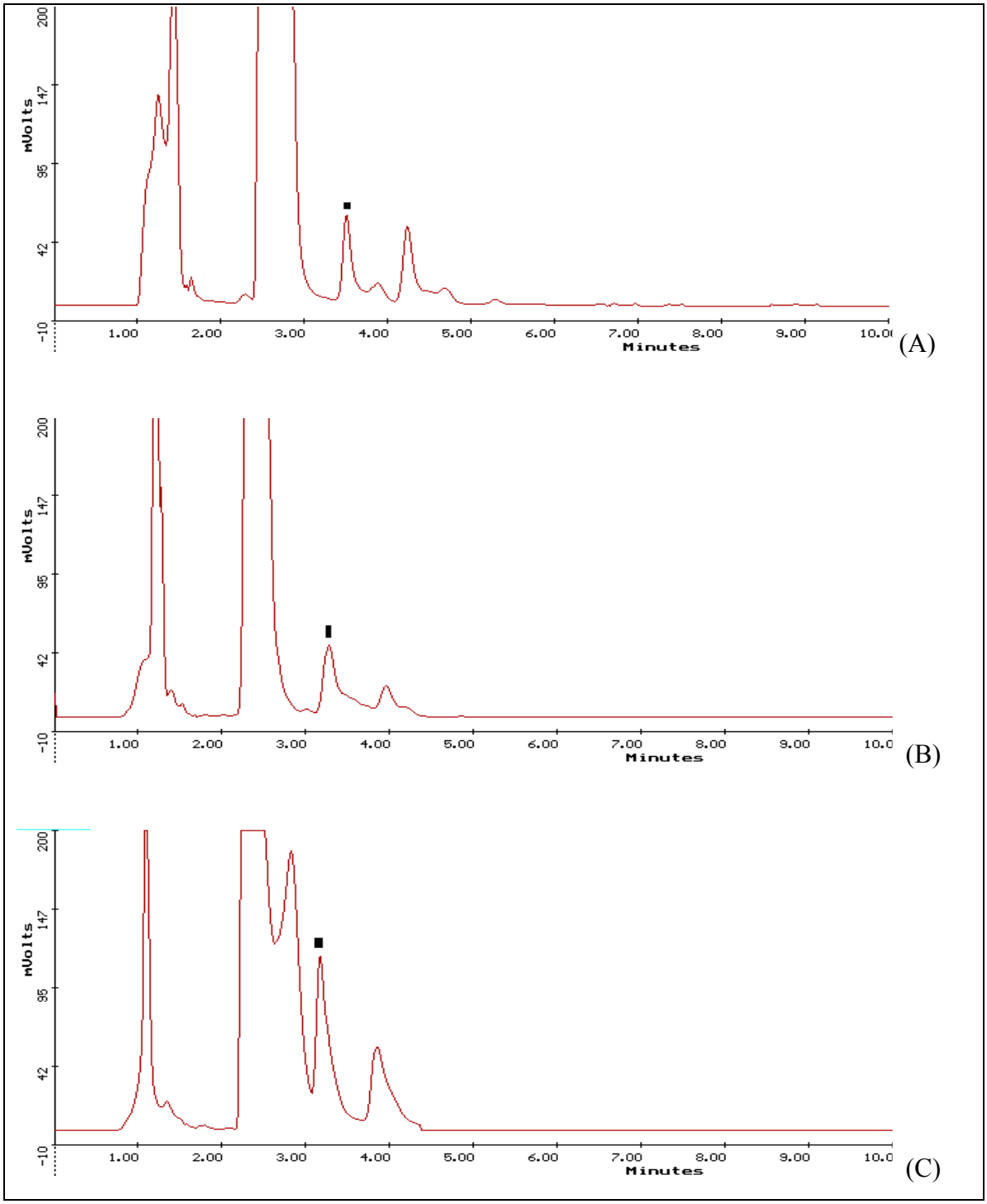


Figura A4 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias Frm da fundição FRF no dia de amostragem: A) Frm.FRF.1, m= 4,76 g; B) Frm.FRF.2, m=6,22 g e C) Frm.FRF.3 m= 1,01 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

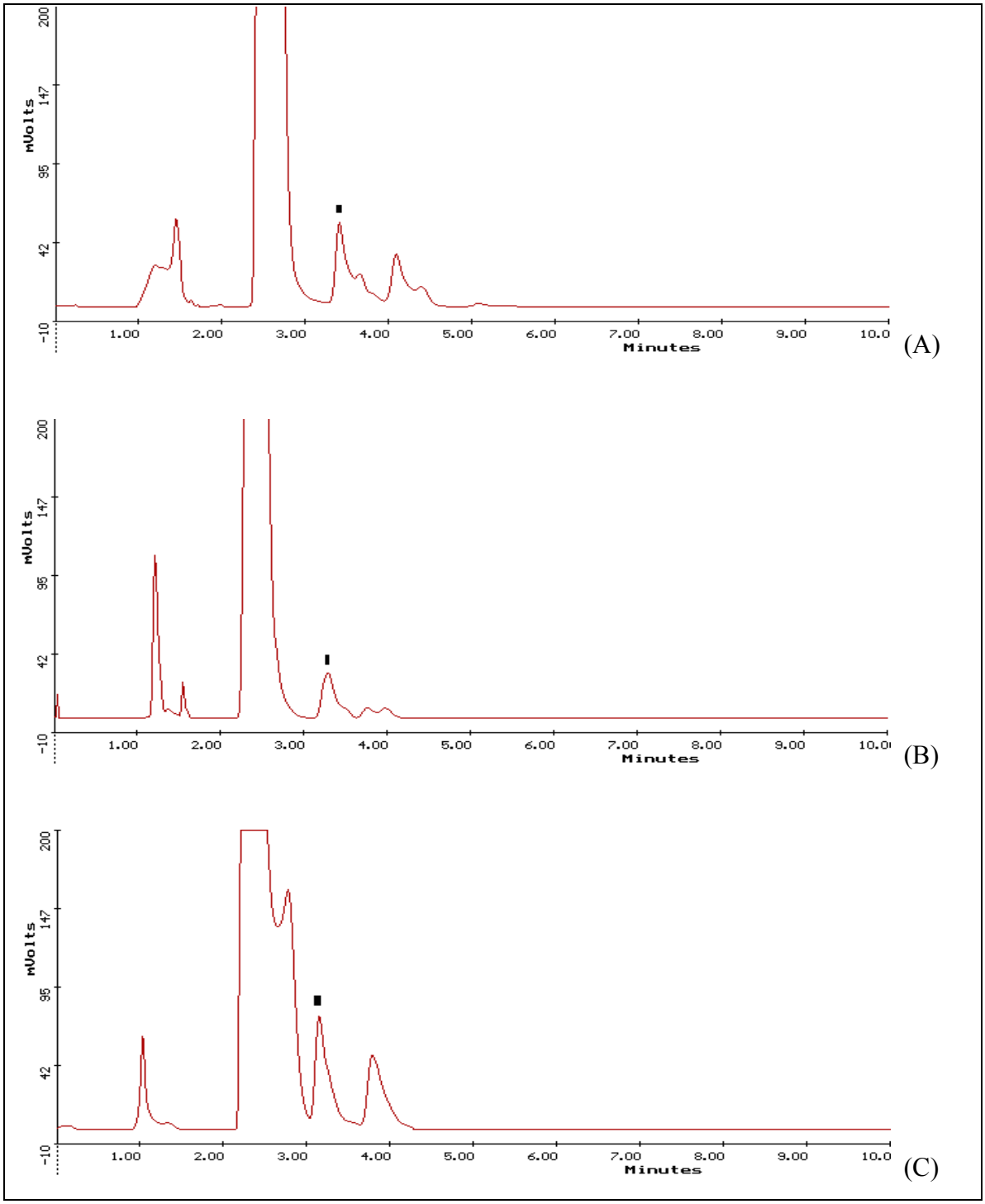


Figura A5 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias Frt da fundição FRF no dia de amostragem: A) Frt.FRF.1, m= 5,00 g; B) Frt.FRF.3, m= 0,52 g e C) Frt.FRF.5 m= 1,08 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

ANEXO B

CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA, NAS ANÁLISES DE FORMALDEÍDO EM AREIAS FENÓLICAS ALCALINAS

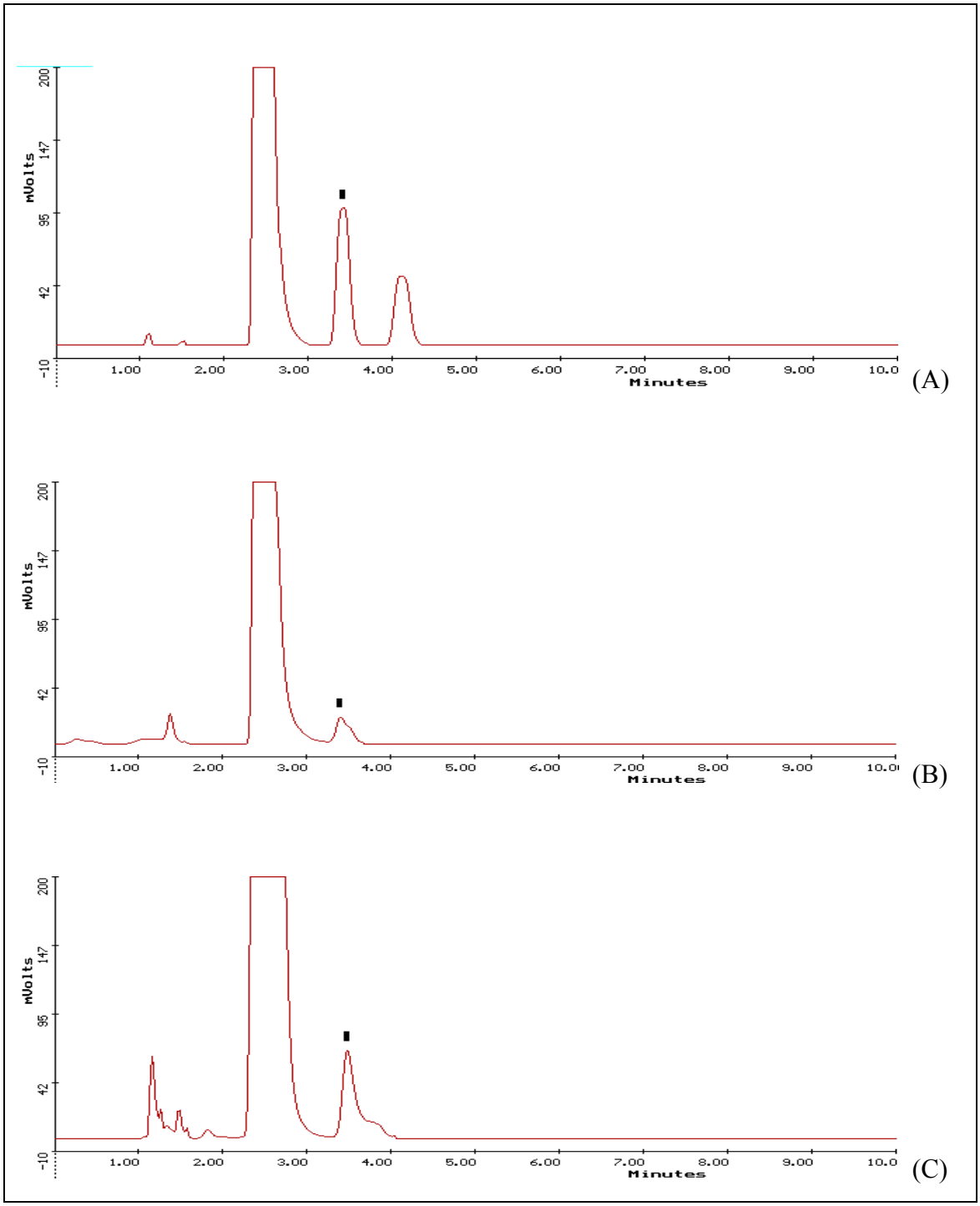


Figura B1 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias ART da fundição FRPal no dia de amostragem: A) ART.FRPal.2, m= 5,04 g; B) ART.FRPal.3, m=5,01 g e C) ART.FRPal.4 m= 5,03 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

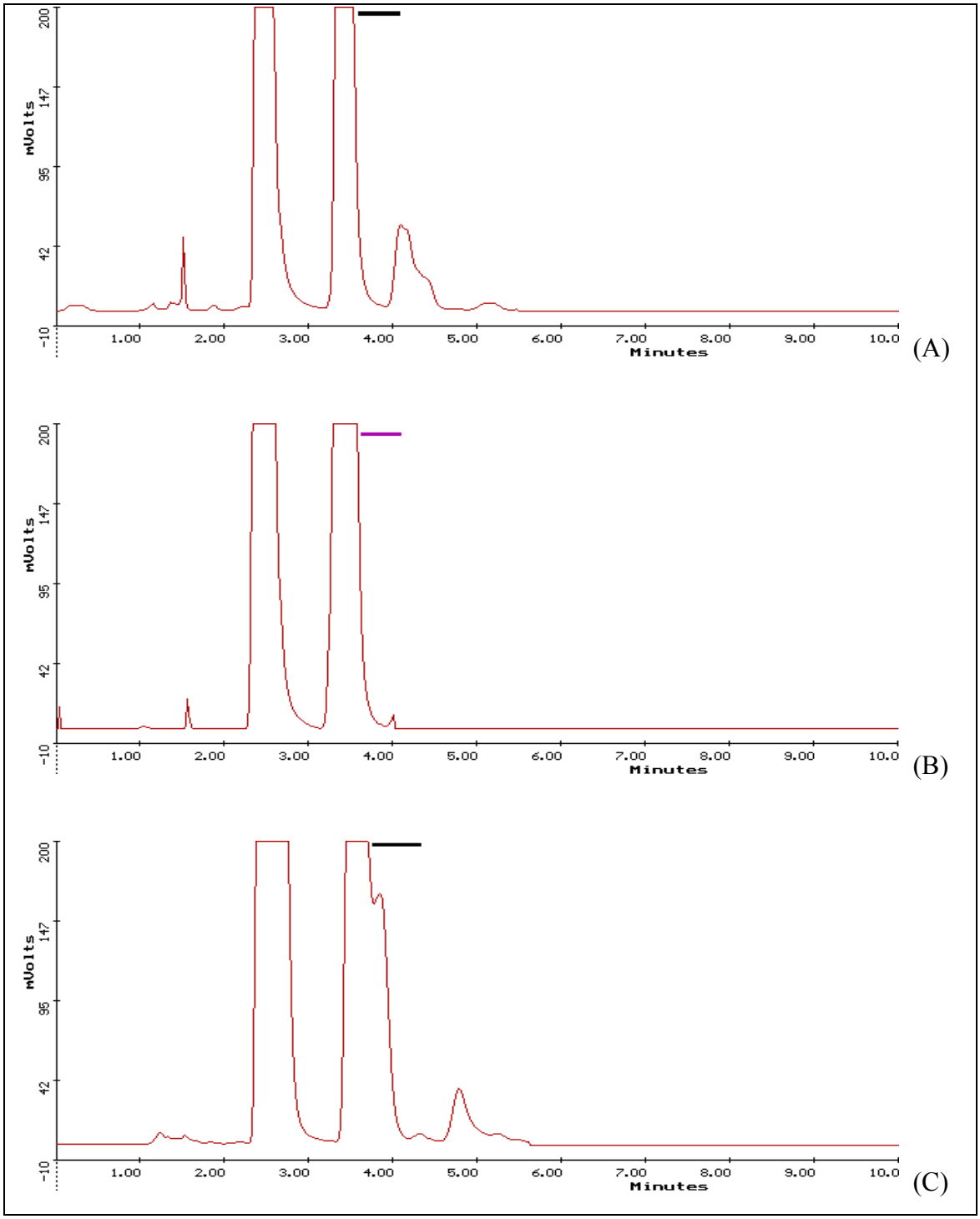


Figura B2 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias P da fundição FRPal no dia de amostragem: A) P.FRPal.2, m= 5,03 g; B) P.FRPal.3, m=5,08 g e C) P.FRPal.4 m= 5,01 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

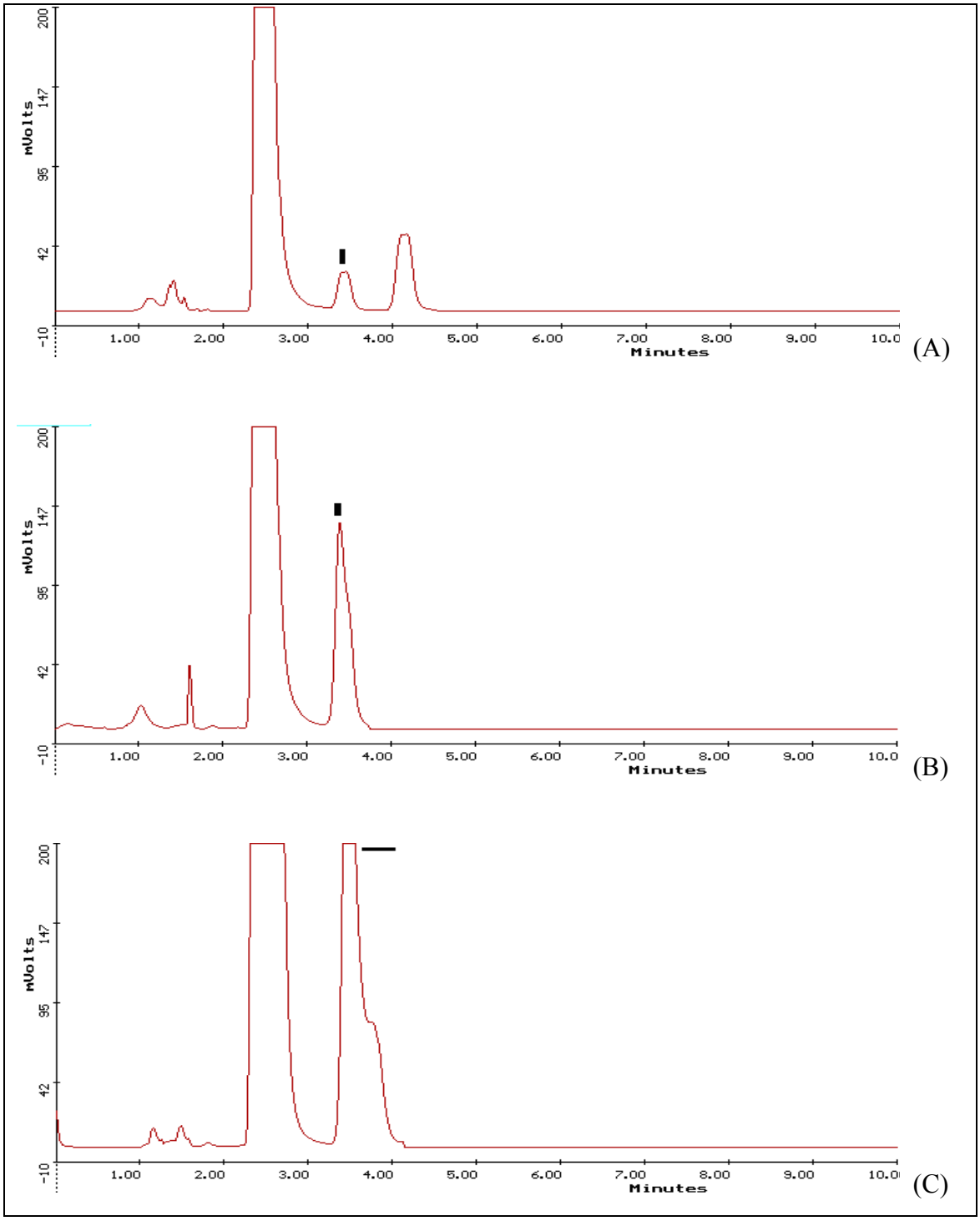


Figura B3 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias AR da fundição FRPal no dia de amostragem: A) AR.FRPal.5, m= 5,09 g; B) AR.FRPal.7, m=5,02 g e C) AR.FRPal.8 m= 5,00 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

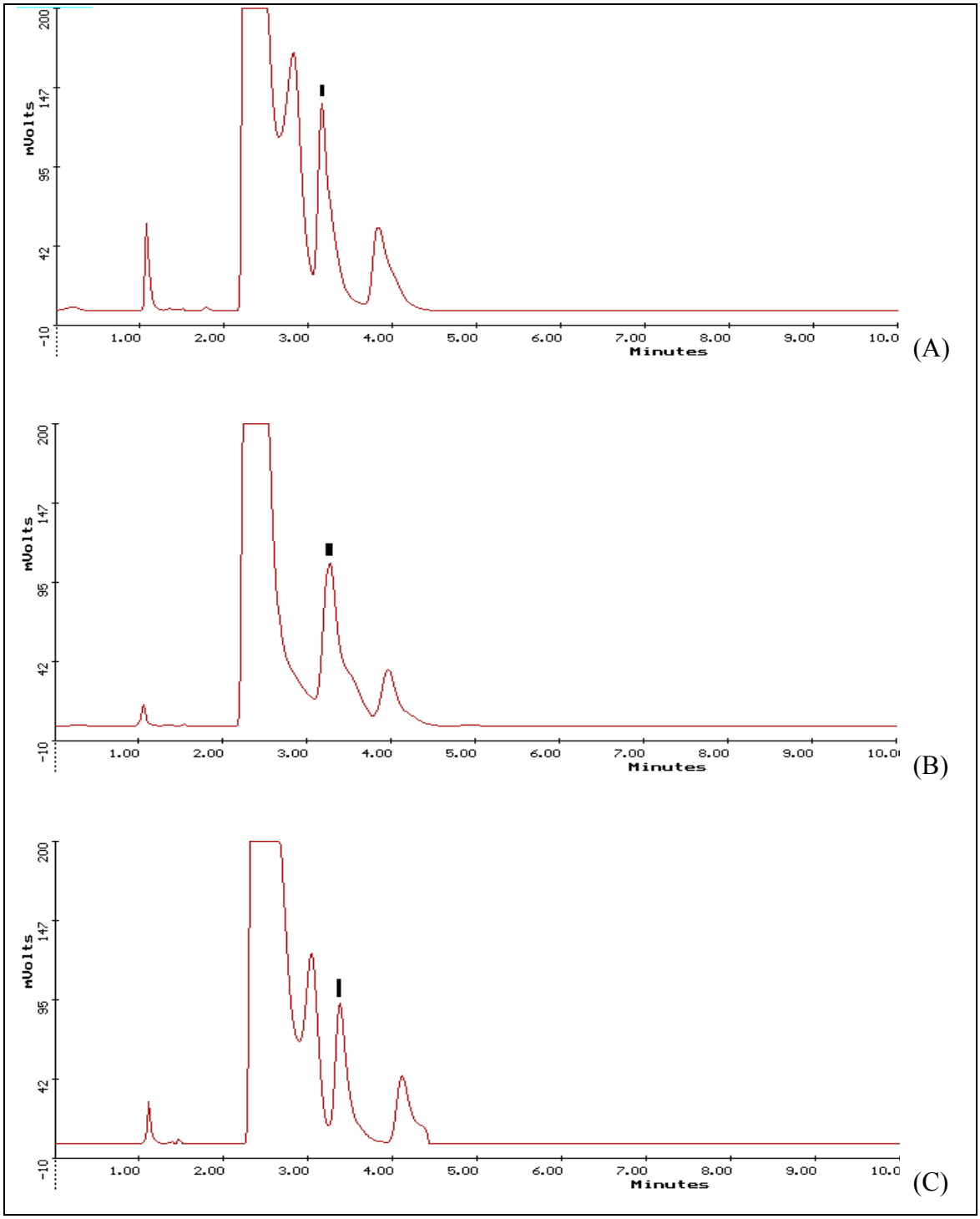


Figura B4 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias Frm da fundição FRPal no dia de amostragem: A) Frm.FRPal.4, m= 1,01 g; B) Frm.FRPal.5, m=1,17 g e C) Frm.FRPal.6 m= 1,02 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

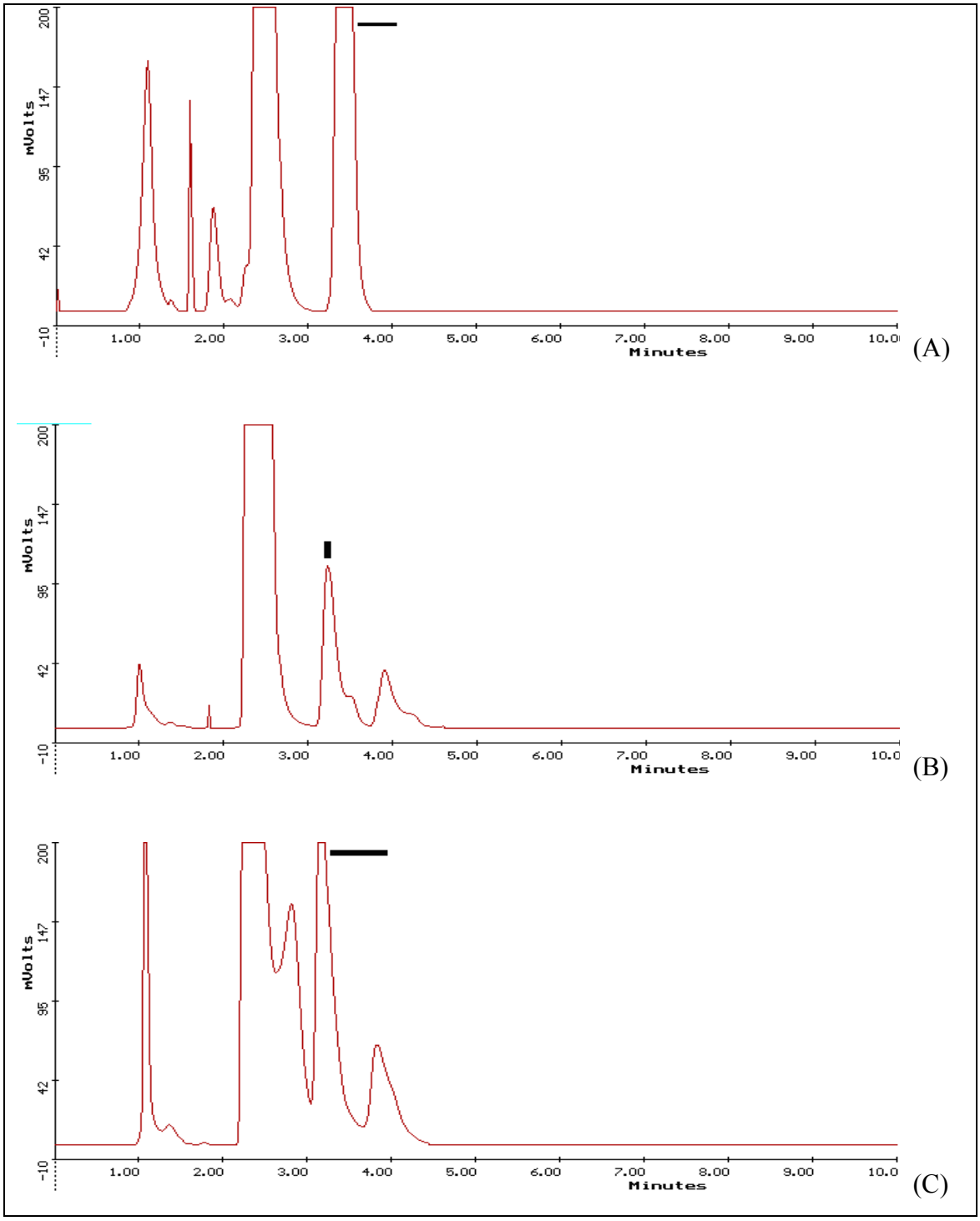


Figura B5 Cromatogramas obtidos por CL para análise do formaldeído nas areias Frt da fundição FRPal no dia de amostragem: A) Frt.FRPal.2, m= 5,00 g; B) Frt.FRPal.4, m=1,38 g e C) Frt.FRPal.6 m= 1,13 g. Tempo de retenção de formaldeído-DNPHo é próximo de 3 minutos.

ANEXO C

CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA, NAS ANÁLISES DE ÁLCOOL FURFURÍLICO E DE FENOL EM AREIAS FURÂNICAS

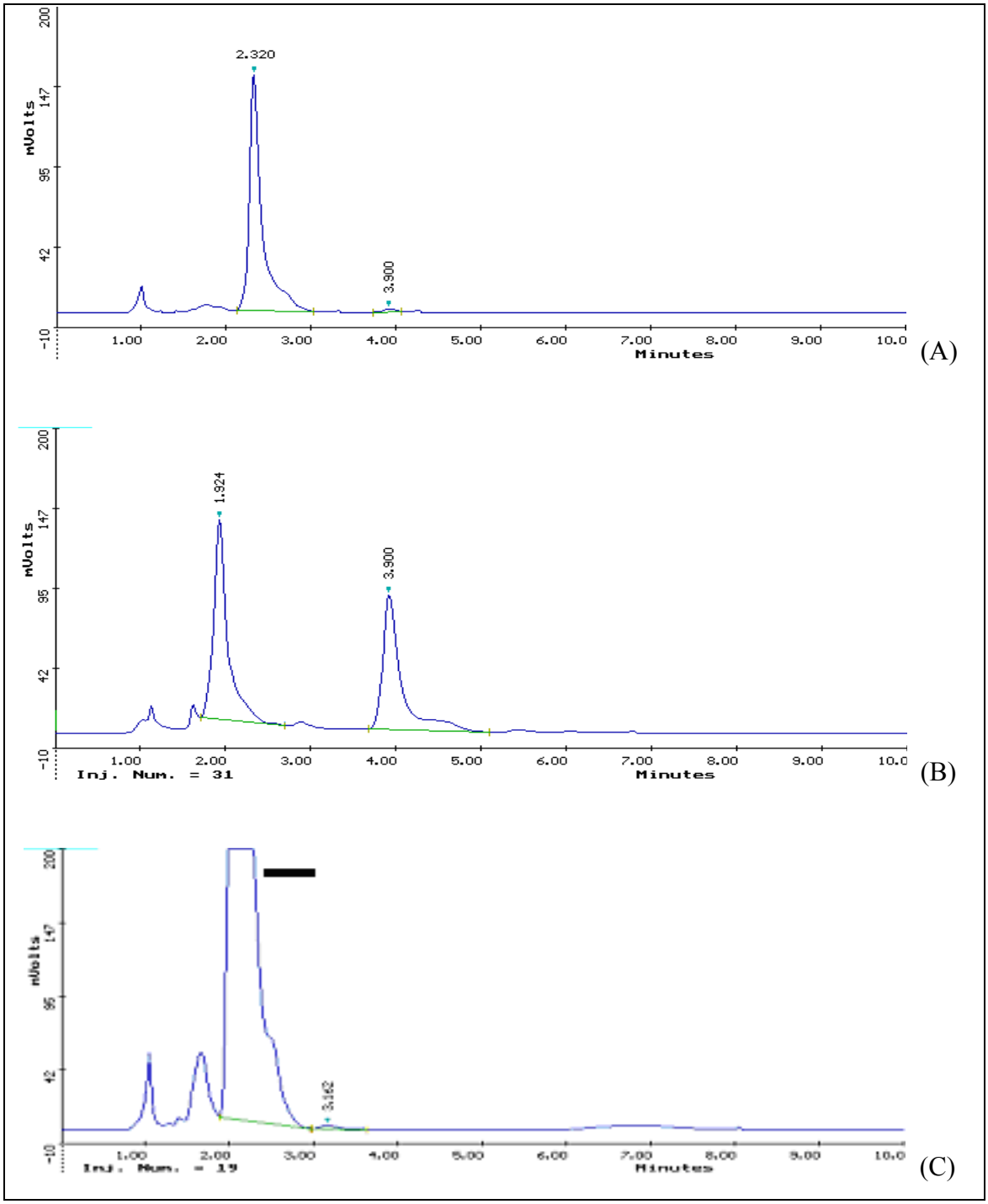


Figura C1 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias ART da fundição FRF no dia de amostragem: A) ART.FRF.5, m= 40,74 g; B) ART.FRF.6, m=40,79 g e C) ART.FRF.7, m= 40,34 g. Tempos de retenção de FA e de fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

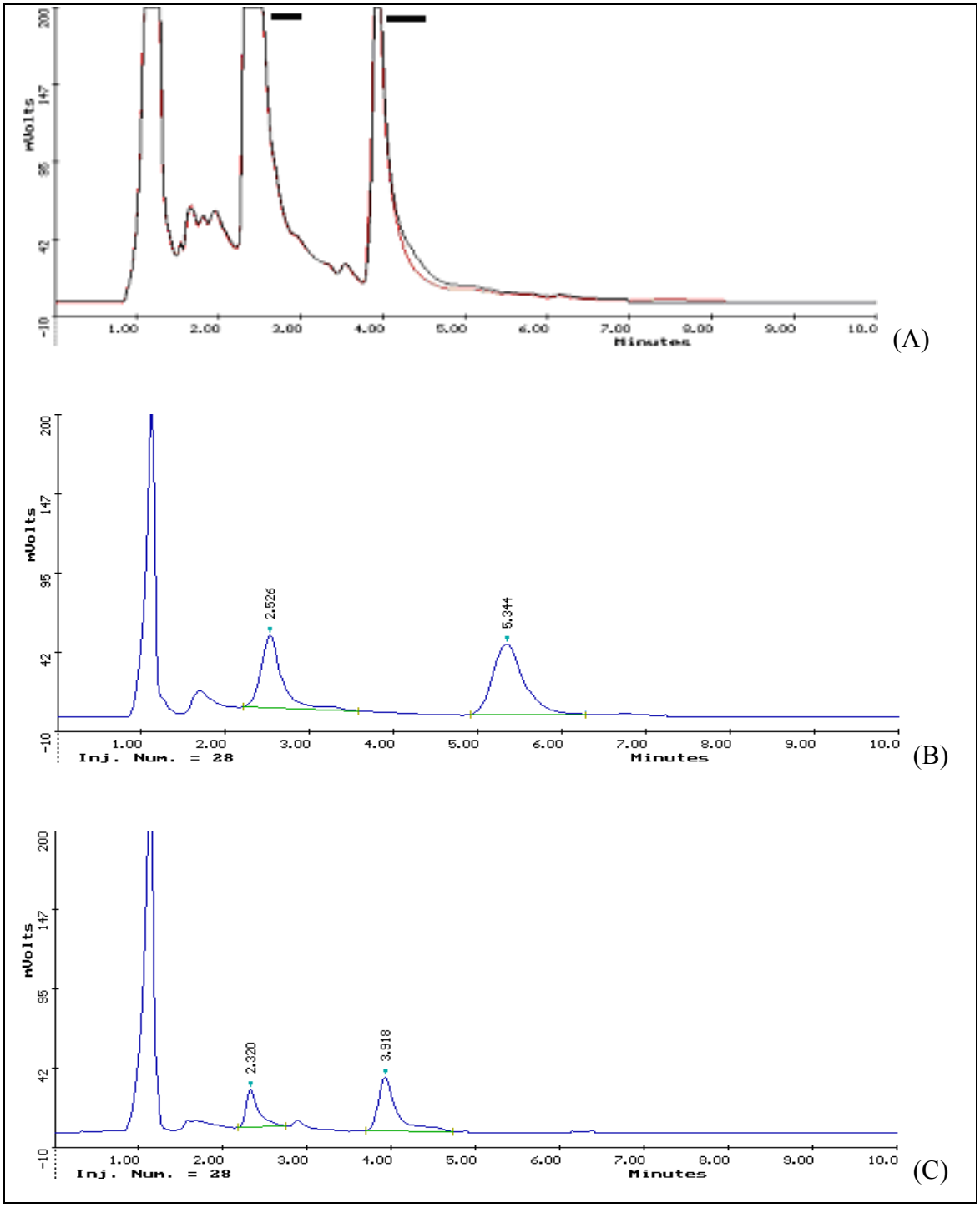


Figura C2 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias P da fundição FRF no dia de amostragem: A) P.FRF.1, m= 25,17 g; B) P.FRF.5, m= 20,31 g e C) P.FRF.6, m= 20,55 g. Tempos de retenção de FA e de fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

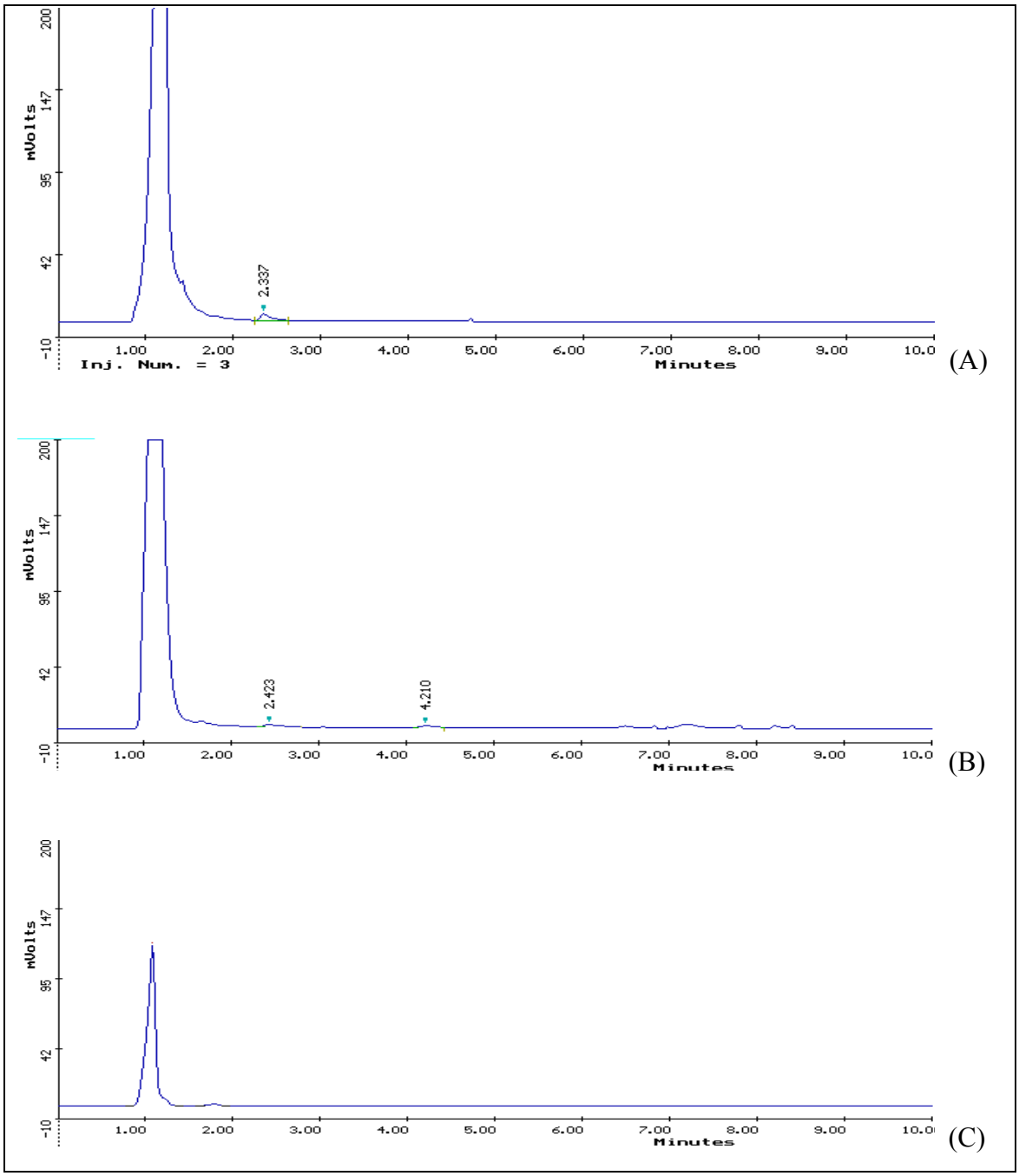


Figura C3 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias AR da fundição FRF no dia de amostragem: A) AR.FRF.3, m= 25,03 g; B) AR.FRF.4, m= 50,34 g e C) AR.FRF.9, m= 39,66 g. Tempos de retenção de FA e de fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

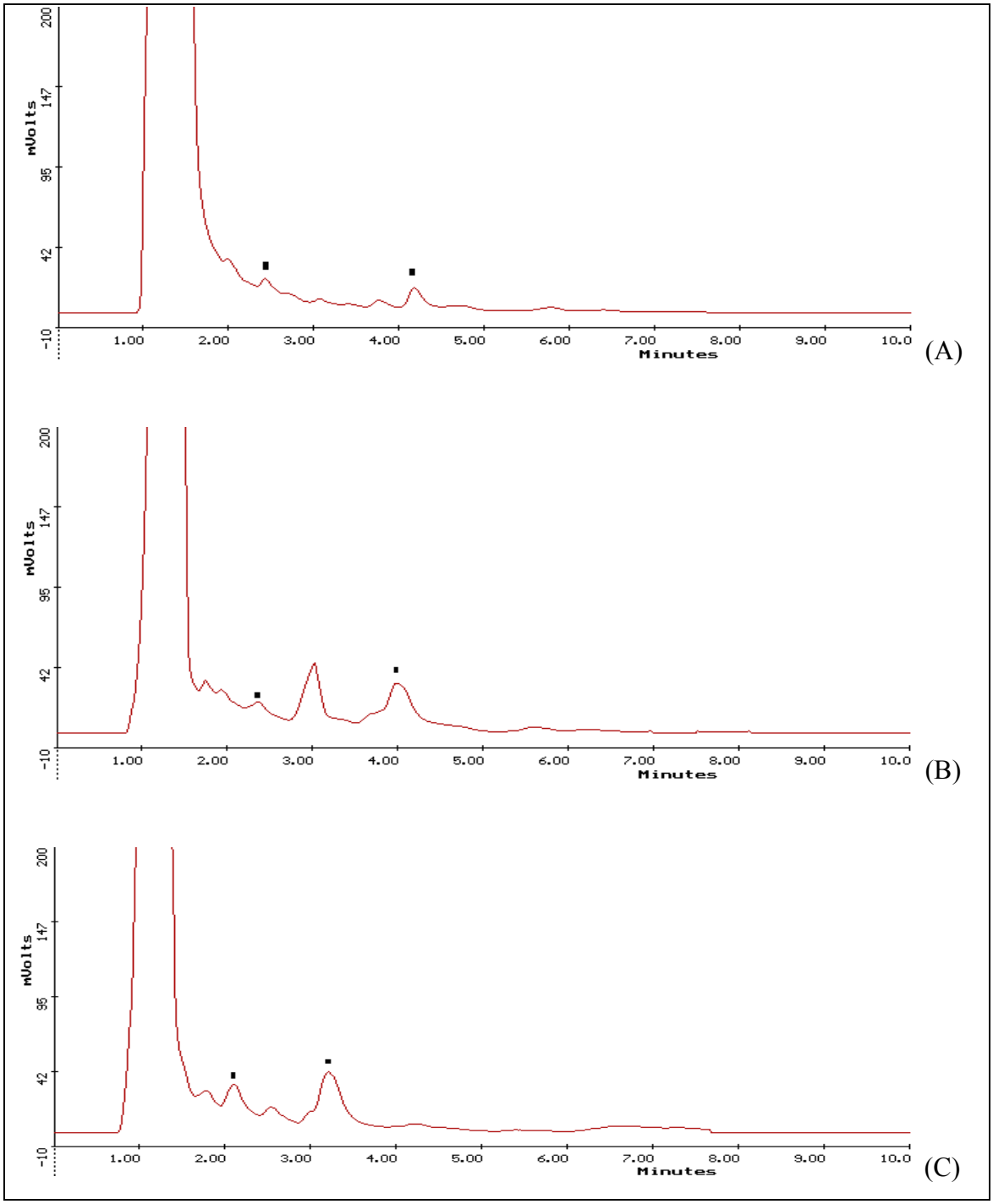


Figura C4 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias Frm da fundição FRF no dia de amostragem: A) Frm.FRF.1, m= 25,13 g; B) Frm.FRF.2, m= 35,72 g e C) Frm.FRF.3, m= 34,72 g. Tempos de retenção de FA e de fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

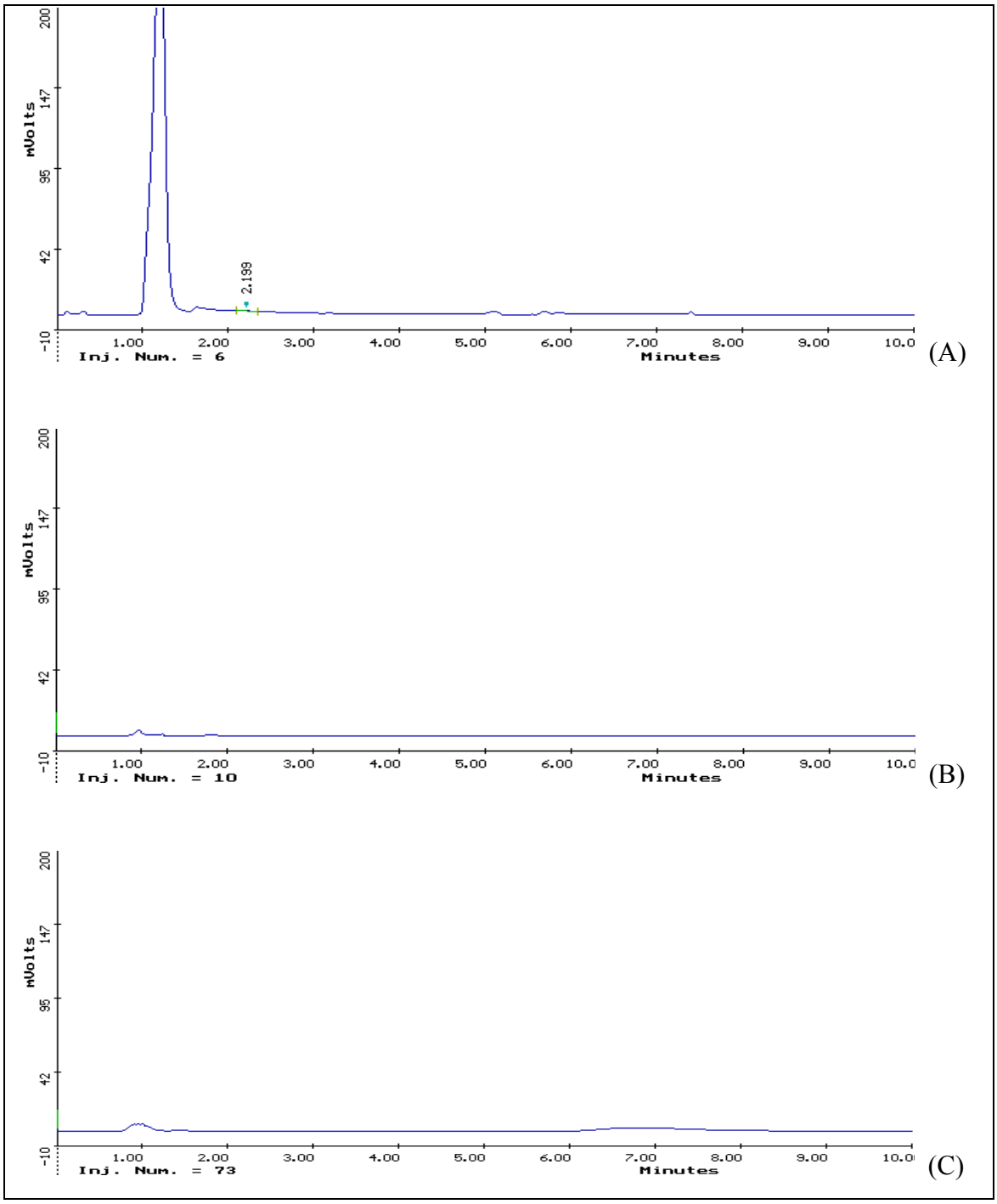


Figura C5 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias Frt da fundição FRF no dia de amostragem: A) Frt.FRF.1, m= 24,40 g; B) Frt.FRF.3, m= 40,16 g e C) Frt.FRF.5, m= 37,09 g. Tempos de retenção de FA e de fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

ANEXO D

CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA, NAS ANÁLISES DE ÁLCOOL FURFURÍLICO E DE FENOL EM AREIAS FENÓLICAS ALCALINAS

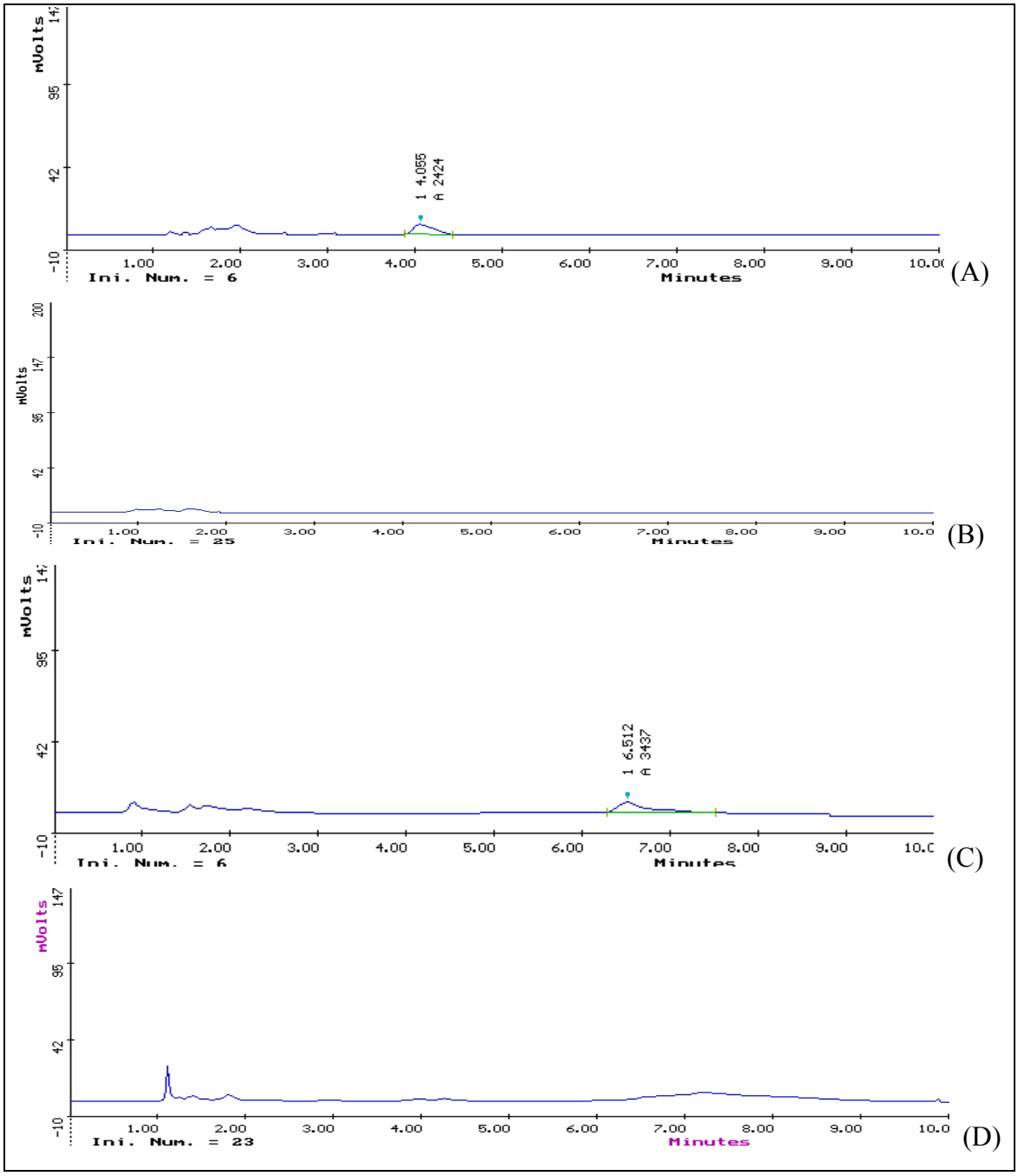


Figura D1 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias ART da fundição FRPal no dia de amostragem: A) ART.FRPal.2, m= 31,17 g; B) ART.FRPal.3, m= 34,49 g; C) ART.FRPal.4, m= 40,71 g e D) ART.FRPal.8, m= 40,62 g. Tempos de retenção de FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos.

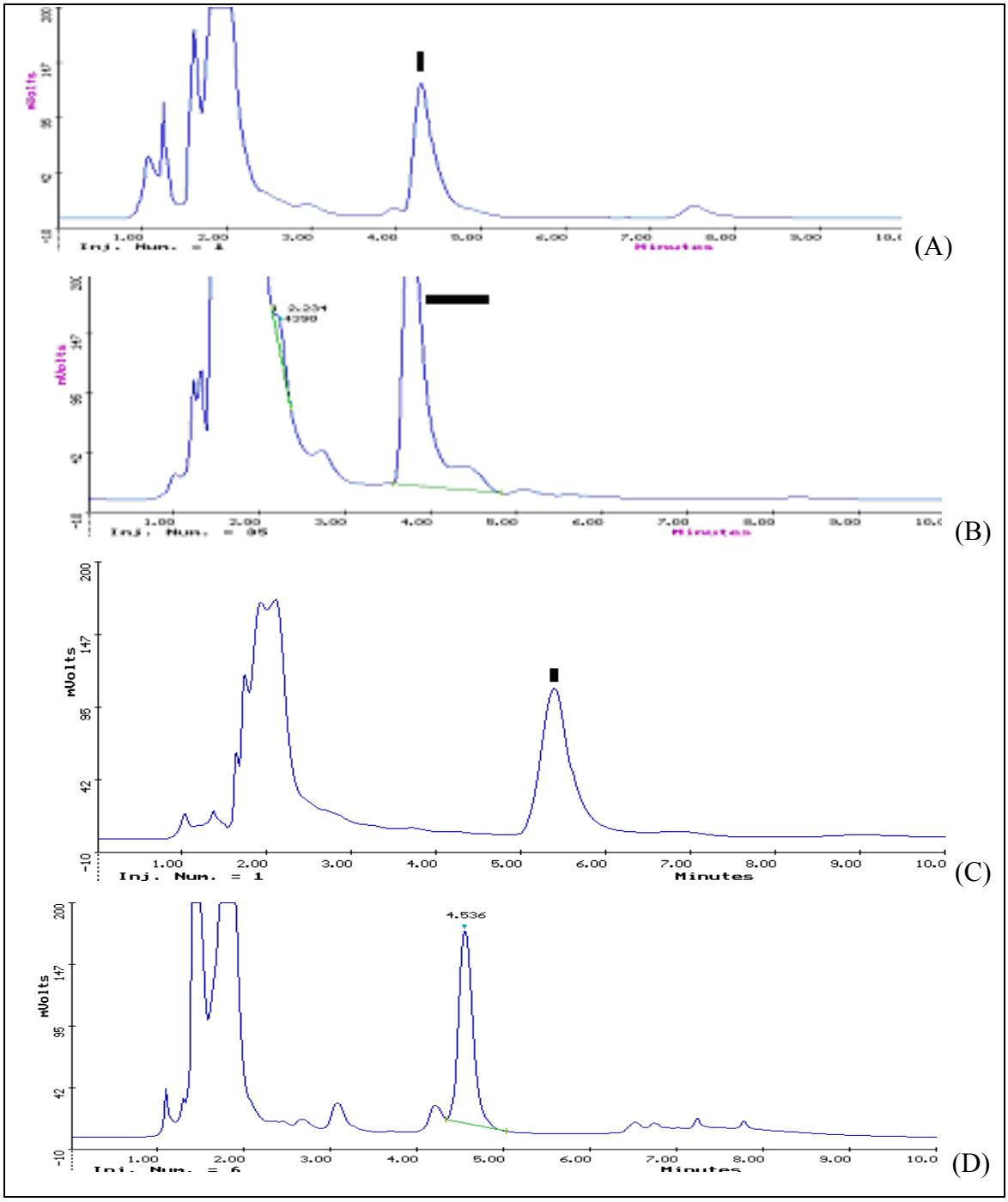


Figura D2 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias P da fundição FRPal no dia da amostragem: A) P.FRPal.2, m= 25,28 g; B) P.FRPal.3, m= 25,45 g, C) P.FRPal.4, m= 26,23 g e D) P.FRPal.7, m= 40,01 g. Tempos de retenção de FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

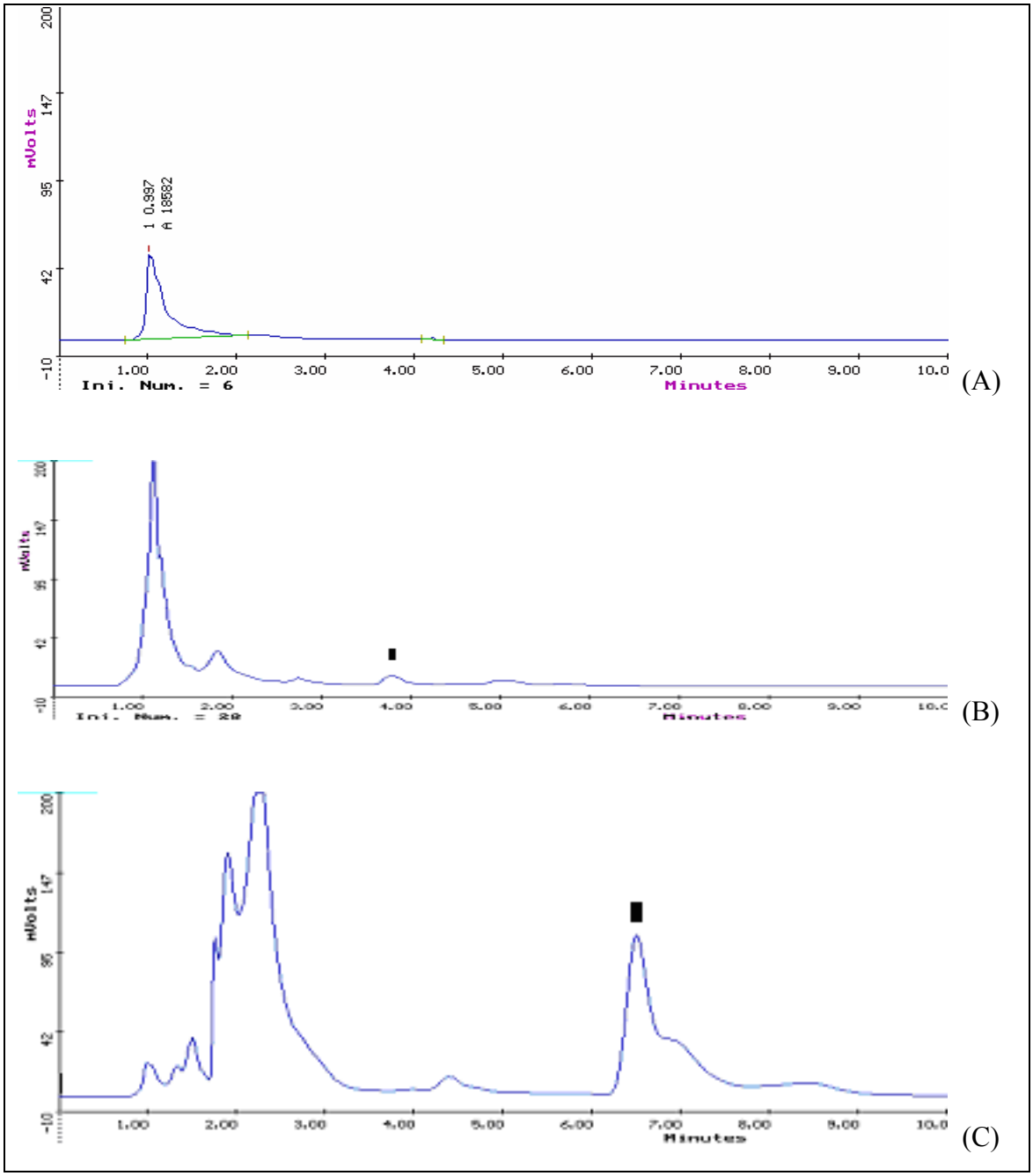


Figura D3 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias AR da fundição FRPal no dia de amostragem: A) AR.FRPal.5, m= 35,16 g; B) AR.FRPal.7, m= 30,73 g; C) AR.FRPal.8, m= 40,62g. Tempos de retenção de FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

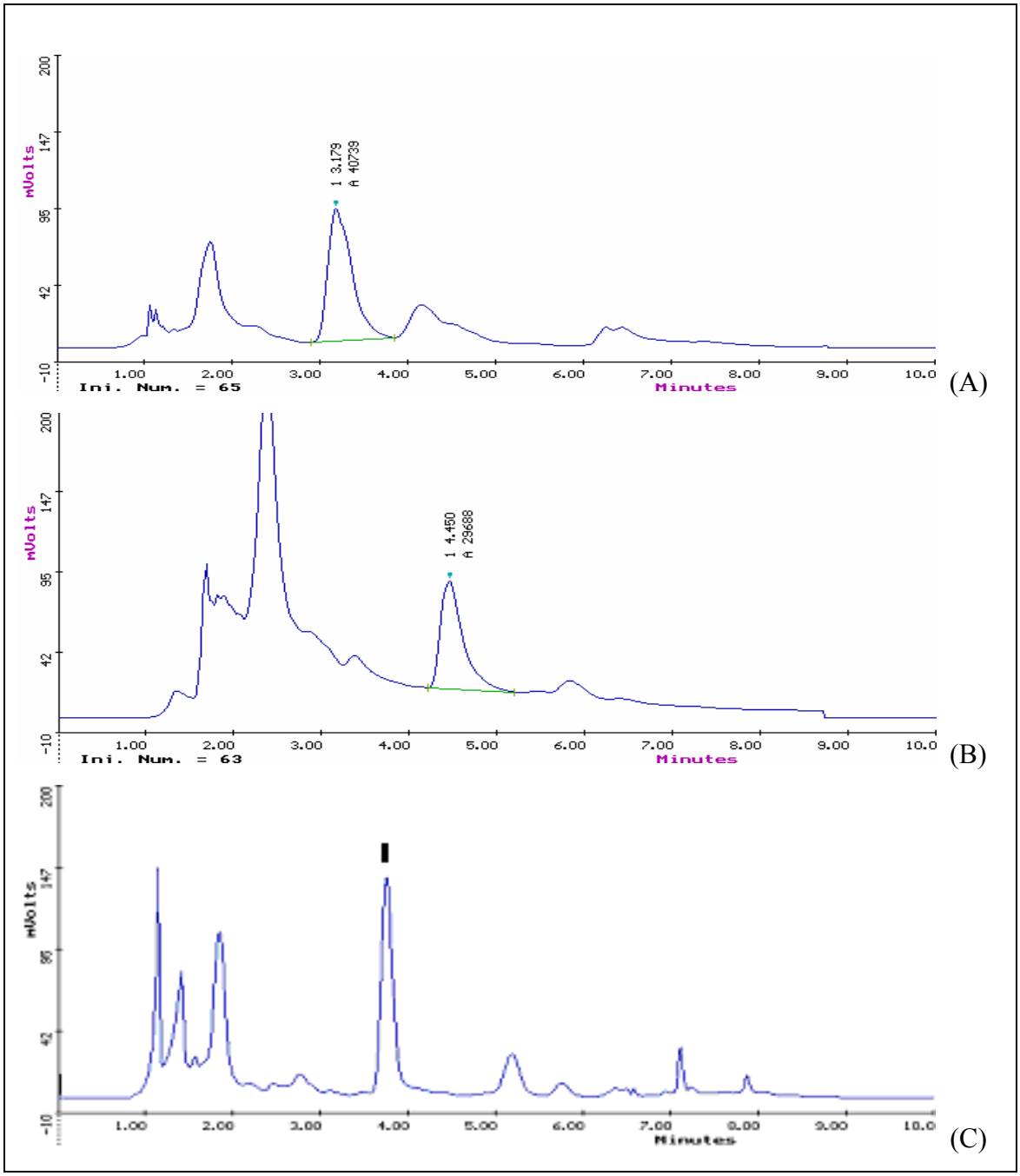


Figura D4 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias Frm da fundição FRPal no dia de amostragem: A) Frm.FRPal.4, m= 35,69 g; B) Frm.FRPal.5, m= 40,71 g e C) Frm.FRPal.6, m= 40,07g. Tempos de retenção de FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.

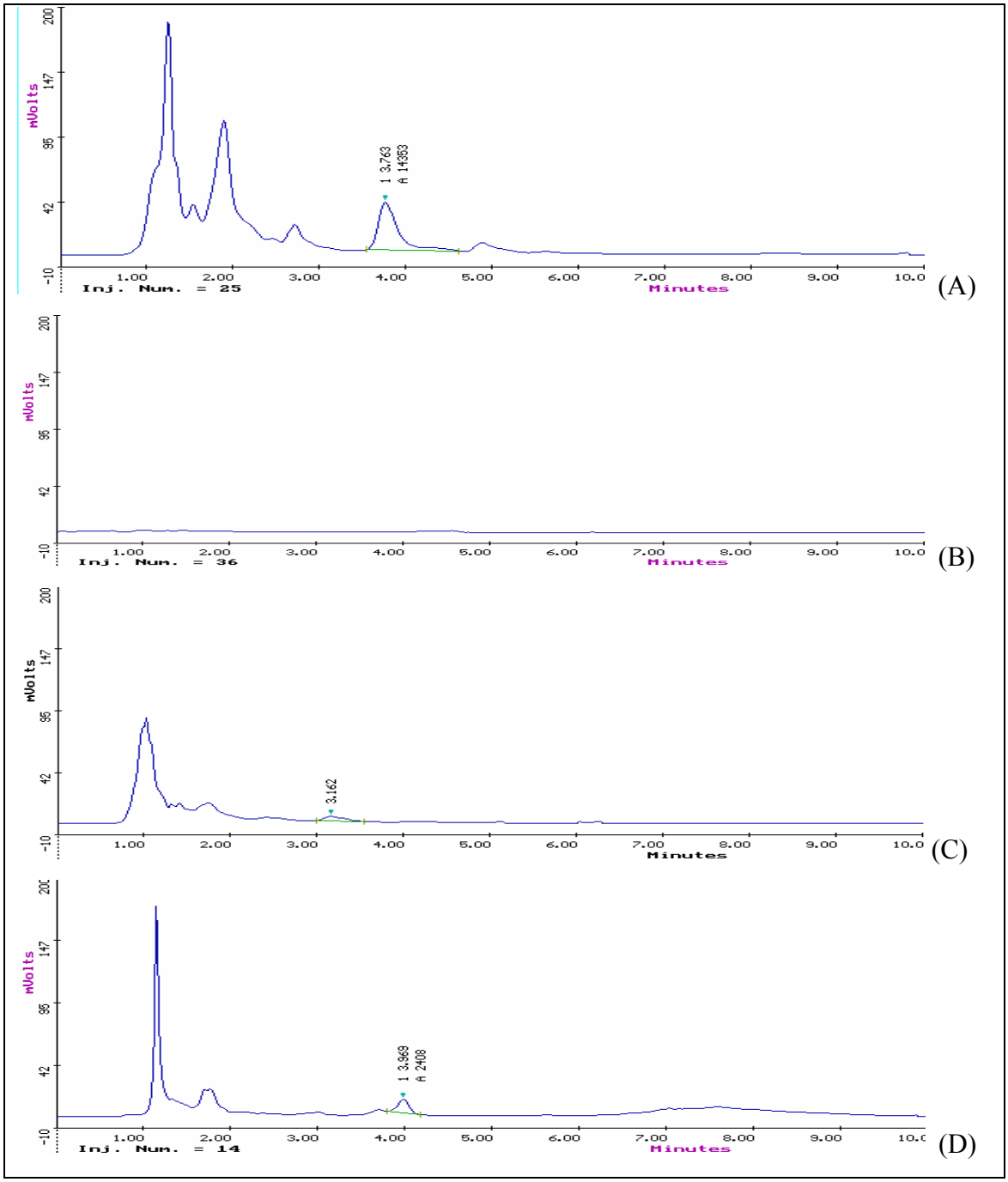


Figura D5 Cromatogramas obtidos por CL para as análises de álcool furfurílico e de fenol, nas areias Frt da fundição FRPal no dia de amostragem: A) Frt.FRPal.2, m= 31,74 g; B) Frt.FRPal.4, m=38,36 g; C) Frt.FRPal.6, m= 35,28 g e D) Frt.FRPal.7, m= 36,79 g. Tempos de retenção de FA e fenol são próximos de 2 e 4 minutos, respectivamente.