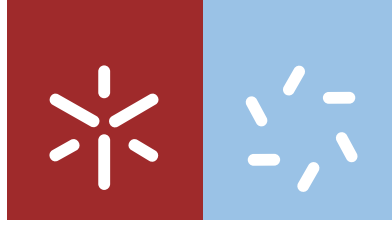


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Daniela Patrícia Gomes Carvalho

**Caracterização de resinas epóxi utilizando técnicas cromatográficas**



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Daniela Patrícia Gomes Carvalhal

## **Caracterização de resinas epóxi utilizando técnicas cromatográficas**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação da  
**Dr<sup>a</sup>. Sílvia Santos**  
e do  
**Professor Doutor Pier Parpot**

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

---

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

*Licença concedida aos utilizadores deste trabalho*



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações**

**CC BY-NC-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## Agradecimentos

---

Primeiro de tudo tenho de agradecer à minha família, à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão, por me apoiarem sempre a lutar por tudo o que ambiciono e acreditarem em mim. Obrigada por tudo o que fizeram por mim, pelo incessante apoio, carinho e incentivo demonstrado nos momentos mais difíceis e que foram imprescindíveis para a realização deste sonho.

Ao professor Pier Parpot por aceitar orientar este trabalho. Obrigada pelo acompanhamento, orientação, por todo o conhecimento científico que partilhou comigo e pelas sugestões dadas ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Um agradecimento muito especial à Sílvia Santos por me orientar neste trabalho, mas acima de tudo por ter sido uma grande amiga durante este percurso. Obrigada por todo o apoio, pela preocupação que teve comigo, pela disponibilidade sempre demonstrada e por todas as correções/sugestões.

À Vishay Eletrónica Portugal Lda, agradeço por terem acreditado em mim para a realização deste trabalho. Foi um orgulho para mim trabalhar nesta empresa. Presto os meus agradecimentos ao engenheiro Aurélio Campos, pela oportunidade que me deu e pela colaboração.

Quero agradecer também à aluna de doutoramento Marta Ferreira e ao aluno de mestrado Diogo Barros pelo apoio a nível laboratorial e pelas técnicas que me instruíram.

Aos meus colegas de laboratório, por todos os momentos de aprendizagem ao longo do tempo de estágio, pela boa disposição, disponibilidade demonstrada e amizade. Em especial, ao Pedro Rocha pelas sugestões de trabalho e suporte na parte de controlo de qualidade.

Ao Nuno pelo companheirismo, amizade, compreensão e carinho demonstrado nos últimos anos da minha vida. Obrigada por me incentivares sempre a lutar pelos meus sonhos.

A todos vocês um muito obrigado!

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

---

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

A preocupação crescente, por parte da população, relativamente ao meio ambiente aumentou a necessidade de procurar opções para substituir os combustíveis fósseis. Neste sentido, os componentes elétricos surgem como uma alternativa para a indústria automóvel.

Os condensadores são componentes eletrónicos que estão presentes em quase todos os circuitos, tendo muita procura no mercado industrial. A função dos condensadores é armazenar energia quando esta é suficiente e libertar a energia armazenada quando é insuficiente. Um condensador de filme metalizado é constituído por um copo, uma bobina e por uma resina epóxi que tem como função isolar a bobina e revestir o copo.

As resinas epóxi são materiais termoendurecíveis muito versáteis, pois o tipo de resina e a cura pode ser variada de forma a obter resinas epóxis que se enquadrem com os requisitos pretendidos.

Este trabalho focou-se em analisar a contaminação presente em vários condensadores diferentes, assim como nas resinas e nos copos que os constituem. As amostras foram provenientes da Vishay Eletrónica Portugal Lda que produz condensadores de filme metalizados e trabalha maioritariamente para a indústria automóvel. Para isso usou-se o método cromatografia iónica (CI) para analisar qualitativamente e quantitativamente a contaminação iónica. Esta análise foi baseada em dois procedimentos diferentes. O primeiro baseado na norma “IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL - Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method”, para analisar os condensadores completos, os copos e as resinas. O segundo procedimento usado foi baseado na norma: “5011-883J: EVALUATION AND ACCEPTANCE PROCEDURES FOR POLYMERIC MATERIALS”, unicamente para analisar as resinas.

As amostras foram ainda sujeitas à cromatografia líquida de alta eficiência com detetor Ultravioleta-Visível (HPLC UV-Vis) para detetar os ácidos orgânicos fracos e à técnica ionização por eletrospray acoplada à espectrometria de massa (ESI-MS) para analisar moléculas orgânicas de elevado peso molecular. Também foram analisadas duas resinas epóxi através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), como o auxílio da extração por Microextração em fase sólida (SPME) para verificar que componentes libertam à temperatura ambiente e durante o processo de cura.

**Palavras-chave:** Condensadores de filme metálico, resinas epóxis, contaminação, técnicas cromatográficas.

The growing concern, between the population, about the environmental issues has increased the interest to found other alternatives to replace fossil fuels. In this way, electrical components emerge as an alternative to the automotive industry.

Capacitors are electronic components that are present in almost all circuits, having much demand in the industrial market. The function of capacitors is to store energy when it is sufficient and to release stored energy when it is insufficient. A metallized film capacitor consists of a casing, a cell and an epoxy resin which has the function of isolating the cell and coating the casing.

Epoxy resins are very versatile thermosetting materials as the resin type and cure can be varied to obtain the desired requirements.

This work focused on analyzing the contamination present in several different capacitors, as well as the resins and the casings that make part of them. Samples were provided by Vishay Eletrónica Portugal Lda, which produces metallized film capacitors and works mostly for the automotive industry. For this purpose, the ion chromatography (CI) method was used to qualitatively and quantitatively analyze the ion contamination. This analysis was based on two different procedures. The first based on the IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL Standard - Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method, to analyze complete capacitors, casings and resins. The second procedure used was based on the standard: "5011-883J: EVALUATION AND ACCEPTANCE PROCEDURES FOR POLYMERIC MATERIALS", only to analyze the resins.

The samples were further analyzed by High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Visible Detector (UV-Vis HPLC) to detect weak organic acids and electrospray ionization coupled to mass spectrometry (ESI-MS) technique to analyze organic molecules with high molecular weight. Two epoxy resins were also analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) as the aid of solid phase microextraction (SPME) to verify which components were released at room temperature and during the curing process.

**Keywords:** Metal film capacitors, epoxy resins, contamination, chromatographic techniques.

# Índice

---

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS ..	ii
Agradecimentos .....	iii
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE .....	iv
Resumo .....	v
Abstract .....	vi
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas .....	xiii
Lista de Abreviaturas .....	xv
<i>Capítulo 1</i> - Introdução .....	1
1.1. A empresa .....	2
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Organização da tese.....	3
<i>Capítulo 2</i> - Estado de arte .....	4
2.1. Condensadores.....	6
2.1.1. Condensadores de filme polimérico metalizado .....	8
2.2. Materiais usados na Vishay nos condensadores de filme metalizado .....	11
2.2.1. Resinas Epóxi .....	14
2.3. Métodos de produção de condensadores de filme polimérico metalizado .....	18
2.4. Controlo de qualidade Interno .....	19
2.5. Tratamento de plasma .....	20
<i>Capítulo 3</i> – Materiais e métodos .....	21
3.1. Cromatografia .....	23
3.1.1. Eficiência da Separação .....	25
3.2. Cromatografia de troca iónica .....	26
3.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detetor UV-Vis .....	28



3.4. Cromatografia Gasosa.....	30
3.4.1. GC – Equipamento .....	31
3.5. Espectrometria de massa (MS) .....	32
3.6. Microextração em fase sólida (SPME) .....	36
3.7. Reagentes e Solventes .....	37
3.7. Amostras .....	39
3.8. Extração dos compostos iónicos.....	40
3.9. Extração das amostras gasosas.....	42
3.10. Validação do método analítico .....	44
3.11. Cálculo das Incertezas .....	45
<i>Capítulo 4 – Discussão e Resultados</i> .....	47
4.1. Validação do método.....	48
4.1.1. Curvas de calibração e Linearidade.....	48
4.1.2. Gama de trabalho e sensibilidade .....	50
4.1.3. Limiares analíticos .....	52
4.1.4. Precisão .....	53
4.2. Análise Iónica .....	54
4.2.1. Padrões.....	55
4.2.2. Análise iónica qualitativa das amostras .....	57
4.2.3. Análise iónica quantitativa das amostras .....	60
4.2.4. Concentração das amostras na configuração catiónica .....	61
4.2.5. Concentração das amostras na configuração aniónica.....	66
4.3. Análise HPLC UV-Vis .....	73
4.4. Análises GC-MS .....	75
4.4.1. Análise da Resina V70 .....	75
4.4.2. Análise da Resina V82 .....	84

4.5. HPLC-MS.....	90
<i>Capítulo 5</i> - Conclusão .....	95
<i>Capítulo 6</i> - Bibliografia .....	97
Anexos.....	102
Anexo 1 – Concentrações e áreas das curvas de calibração.....	102
Anexo 2 – Cálculo da concentração dos padrões .....	104
Anexo 3 - Advertências de perigo e recomendações de precaução.....	105

## Índice de Figuras

---

Figura 1 - Esquema da constituição de um condensador de placas condutivas paralelas. (Adaptado da referência [10]) .....	7
Figura 2 - Estrutura de uma bobina de filme polimérico metalizado. (Adaptado da referência [12]).....	8
Figura 3 - Processo de auto-cicatrização de um condensador de filme metalizado. (Adaptado da referência [12]) .....	9
Figura 4 - Principais causas, efeitos e consequências associados aos condensadores de filme polimérico. (Adaptado da referência [3]) .....	10
Figura 5 - Estrutura química do PBT [16]. .....	11
Figura 6 - Estrutura química do PPS [15]. .....	12
Figura 7 - Estrutura química do PDMS [30]. .....	15
Figura 8 - Estrutura química do Bisfenol-A [34]. .....	16
Figura 9 - Estrutura química da epícloridrina [34]. .....	17
Figura 10 - Esquema da síntese da resina epóxi DGEBA. ....	17
Figura 11 - Ativação da superfície de um polímero por tratamento de plasma. (Adaptado da referência [41]) .....	20
Figura 12 - Classificação da cromatografia pelo estado físico das fases utilizadas e pelo mecanismo de separação [43]. .....	24
Figura 13 - Equipamento CI usado para as análises iônicas. ....	28
Figura 14 - Equipamento HPLC UV-Vis usado nas análises. ....	29
Figura 15 - Equipamento GC-MS usado para a análise das resinas. ....	30
Figura 16 - Diagrama de um Espetrómetro de Massa e os diferentes componentes funcionais. ....	33
Figura 17 - Esquema do funcionamento da técnica de ionização por eletrospray (Adaptado da referência [62]). .....	34
Figura 18 - Equipamento HPLC-MS usado neste trabalho. ....	35
Figura 19 - Dispositivo de Microextração em fase sólida [52]. .....	36
Figura 20 - Na imagem a) encontra-se a amostra selada num saco de PET com a solução de extração; na imagem b) mostra uma amostra em banho-maria. ....	41
Figura 21 - Resina com água ultrapura em refluxo. ....	41
Figura 22 - Vials usados para fazer a extração gasosa das resinas. ....	42

Figura 23 - Na primeira placa de aquecimento mostra a resina V70 durante o processo de extração mergulhada no banho-maria de água, a segunda placa tem a parafina a 120 °C. ....	43
Figura 24 - Processo de cura da resina V70. ....	43
Figura 25 - Processo de cura da resina V82. ....	44
Figura 26 - Curvas de calibração obtidas através das áreas dos padrões em função da concentração do ião Fluoreto, do ácido fórmico e dos cátions lítio e amônio. ....	48
Figura 27 - Análise dos padrões (lítio, sódio, amônio e potássio) em diferentes proporções de IPA/H <sub>2</sub> O, na configuração catiónica. ....	55
Figura 28 - Cromatograma aniônico obtido de uma solução com os padrões cloreto, brometo, sulfato e fosfato. ....	57
Figura 29 - Cromatograma da amostra V82 em triplicado, na configuração aniônica. ....	58
Figura 30 - Cromatograma da amostra V82 sobreposta com os padrões e fortificada, na configuração aniônica. ....	59
Figura 31 - Cromatograma da amostra V80 sobreposta com os padrões e fortificada, na configuração catiónica. ....	60
Figura 32 - Contaminantes catiónicos presentes nos condensadores. ....	62
Figura 33 - Contaminantes catiónicos presentes nas resinas analisadas. ....	63
Figura 34 - Distribuição dos cátions detetados nos copos utilizados para diferentes condensadores. ..	63
Figura 35 - Concentrações obtidas para as resinas na configuração catiónica, segundo a norma 5011-883J. ....	65
Figura 36 - Compostos detetados nos condensadores e respetiva concentração. ....	68
Figura 37 - Contaminantes aniônicos detetados na análise das resinas. ....	69
Figura 38 - Contaminantes aniônicos detetados na análise dos copos. ....	70
Figura 39 - Contaminantes aniônicos detetados na análise das resinas. ....	71
Figura 40 - Cromatograma da amostra do copo V70 e do respetivo branco, do padrão de ácido adípico e do copo V70 fortificado pelo padrão no HPLC UV-Vis. ....	74
Figura 41 - Identificação do composto dodecametilciclohexasiloxano pela biblioteca espectral NIST. ....	77
Figura 42 - Cromatograma da análise GC-MS da mistura endurecedor e resina V70 à temperatura ambiente. ....	78
Figura 43 - Cromatograma da análise GC-MS da mistura endurecedor e resina V82 à temperatura ambiente. ....	85
Figura 44 - Cromatograma e respetivo espectro de massa da resina V06 com ionização positiva. ....	91

Figura 45 - Espectro de massa da fragmentação do ião 505. ....	92
Figura 46 - Estrutura química do composto (Q8M8(H)) [60]. ....	93

## Índice de Tabelas

---

Tabela 1 - Materiais usados na Vishay para cada componente dos condensadores. ....	11
Tabela 2 - Principais propriedades físico químicas do PBT [17], [18]. ....	12
Tabela 3 - Principais propriedades físico químicas do PPS [22]. ....	13
Tabela 4 - Principais propriedades físico químicas do BPA.....	16
Tabela 5 - Tipos de trocadores catiónicos e aniônicos usados e respetivo eluente. ....	26
Tabela 6 - Equipamento usado para a análise iónica das amostras.....	27
Tabela 7 - Equipamento usado na análise HPLC UV-Vis das amostras. ....	29
Tabela 8 - Equipamento usado no GC-MS. ....	32
Tabela 9 - Equipamento usado para as análises HPLC-MS. ....	35
Tabela 10 - Lista dos reagentes usados para as análises em Cl, assim como a respetiva informação. ....	37
Tabela 11 - Material e equipamento usado para preparar os eluentes e soluções.....	38
Tabela 12 - Lista das amostras analisadas nas diferentes técnicas. ....	39
Tabela 13 - Parâmetros obtidos relativamente às curvas de calibração e as respetivas incertezas associadas. ....	49
Tabela 14 - Gamas de trabalho obtidas para as curvas de calibração e a respetiva sensibilidade. ....	51
Tabela 15 - Limiares analíticos obtidos para as retas de calibração. ....	52
Tabela 16 - Lista dos iões detetados nas amostras, massa molecular, concentração usada e a respetiva incerteza do padrão injetado e o tempo de retenção obtido. ....	56
Tabela 17 - Concentração dos catiões nas amostras em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , segundo a norma IPC-TM-650.....	61
Tabela 18 - Limites máximos permitidos de contaminação catiónica pela norma IPC-TM-650 [53]. ....	64
Tabela 19 - Concentrações obtidas dos catiões presentes nas resinas. ....	64
Tabela 20 - Limites máximos permitidos de contaminação iónica pela norma 5011-883J [54]. ....	66
Tabela 21 - Concentrações obtidas das amostras analisadas na configuração aniónica, segundo a norma IPC-TM-650. ....	66
Tabela 22 - Concentrações obtidas dos ácidos orgânicos fracos detetados nas amostras, na configuração aniónica. ....	67
Tabela 23 - Limites máximos de contaminação aniónica permitida pela norma IPC-TM-650 [53]. ....	70
Tabela 24 - Concentrações das contaminações aniónicas obtidas pela análise das resinas. ....	71
Tabela 25 - Limites máximos de contaminação aniónica permitida para as resinas [54]. ....	72

Tabela 26 - Informação da massa molecular, da concentração com a incerteza e tempo de retenção dos ácidos orgânicos fracos injetados no HPLC UV-Vis.....	73
Tabela 27 - Componentes presentes no endurecedor e na resina V70, segundo as fichas de dados de segurança. ....	76
Tabela 28 - Compostos detetados nas amostras analisadas pelo GC-MS, à temperatura ambiente.....	79
Tabela 29 - Compostos detetados nas amostras analisadas no GC-MS, durante o processo de cura...	81
Tabela 30 - Lista dos compostos detetados nas amostras V70, fórmula química, estrutura, frases de perigo e de precaução associadas a estes.....	82
Tabela 31 - Componentes presentes no endurecedor e na resina V82, segundo as fichas de dados de segurança. ....	84
Tabela 32 - Compostos detetados nas amostras analisadas pelo GC-MS, à temperatura ambiente.....	86
Tabela 33 - Compostos detetados nas amostras analisadas no GC-MS, durante o processo de cura...	87
Tabela 34 - Lista dos compostos detetados nas amostras V82, fórmula química, estrutura, frases de perigo e de precaução associadas a estes.....	88

## Lista de Abreviaturas

---

a	Ordenada na origem
b	Declive
BPA	Bisfenol-A
CG	Cromatografia Gasosa
CI	Cromatografia Iónica
CVr	Coefficiente de variação de repetibilidade
DGEBA	Éter diglicidílico do bisfenol A (do inglês “Bisphenol A diglycidyl ether”)
DVB	Divinilbenzeno (do inglês “divinylbenzene”)
EI	Impacto eletrónico (do inglês “electron ionization”)
ESI	Ionização por eletrospray (do inglês “Electrospray ionization”)
ESI-MS	Ionização por eletrospray acoplada ao espectrómetro de massa (do inglês “Electrospray ionization mass spectrometry”)
F	Valor tabelado da distribuição de <i>Fisher-Snedecor</i>
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (do inglês “Gas Chromatography Mass Spectrometry”)
H	Advertências de perigo (do inglês “Hazard Statements”)
H0	Hipótese nula
HPLC-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (do inglês “Liquid chromatography mass spectrometry”)
HPLC-UV-Vis	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detetor Ultravioleta-Visível (do inglês “High-performance liquid chromatography with UV-Vis detector”)
ICs	Circuitos integrados (do inglês “integrated circuit”)
IUPAC	União internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “International Union of Pure and Applied Chemistry”)
k	Fator de retenção
LDD	Limite de deteção
LDQ	Limite de quantificação
MKP	Filme de polipropileno metalizado (do inglês “Metallized Polypropylene film”)
MKT	Filme de poliéster metalizado (do inglês “Metallized Polyester film”)



MOSFETs	Transistores de efeito de campo de semicondutor de óxido de metal (do inglês “metal oxide semiconductor field effect transistor”)
MS	Espectrometria de massa (do inglês “mass spectrometry”)
m/z	massa/carga
N	Eficiência da coluna
P	Recomendações de precaução (do inglês “Precautionary Statements”)
PBT	Polibutileno de tereftalato
PDMS	Polidimetilsiloxano (do inglês “Polydimethylsiloxane”)
PET	Polietileno Tereftalato
PG	Razão entre variâncias
POSS	Poliedros Oligoméricos Silsesquioxanos
PPS	Sulfeto de Polifenileno
Q8M8 (H)	<i>Octakis</i> (dimetilsiloxi)silsesquioxano
Q8M8 (OH)	<i>Octakis</i> (hidroxi)-octasilsesquioxano
$r$	Coefficiente de correlação
$r$	Limite de repetibilidade
RIS	Resistência de isolamento
SPME	Microextração em fase sólida (do inglês “Solid-phase microextraction”)
$s$	Desvio padrão
$t$	Parâmetro $t$ de student
$\tan \delta$	Fator de dissipação
Tg	Transição vítrea
UV	Radiação Ultra-violeta
$\alpha$	Seletividade
$\bar{x}$	Média

## *Capítulo 1* - Introdução

---

## 1. Introdução

### 1.1. A empresa

A Vishay Eletrónica Portugal Lda situa-se em Calendário, Vila Nova de Famalicão e é uma empresa que pertence à Vishay Intertechnology que foi fundada em 1962 pelo Dr. Felix Zandman nos Estados Unidos da América.

A Vishay Intertechnology produz componentes muito diversificados de semicondutores e componentes passivos. No portfólio dos semicondutores inclui díodos, transístores de efeito de campo de semicondutor de óxido de metal (MOSFETs), produtos optoelectrónicos e circuitos integrados (ICs) seleccionados, e dentro dos componentes passivos apresenta resistores, indutores e condensadores.

A Vishay em Portugal foi fundada em 1992 pela aquisição da empresa Roederstein Group e tem como função a produção de condensadores de filme metalizado, que são utilizados na maior parte no mercado industrial. No entanto, devido à preocupação crescente, na procura de alternativas aos combustíveis fósseis, a procura de condensadores pela indústria automóvel e o mercado das energias renováveis tem aumentado consideravelmente. A Vishay trabalha ainda para o mercado informático e das telecomunicações mas em menor dimensão [1].

Estudos recentes referem que a necessidade de utilizar energia limpa é cada vez maior, na medida em que o desenvolvimento social e todas as atividades humanas necessitam de energia. Portanto, é necessário, não só melhorar a utilização desta como também, desenvolver materiais de armazenamento eficientes.

A necessidade de converter os sistemas convencionais em sistemas de energia eficientes é cada vez maior. Assim, justifica-se a crescente procura pelos condensadores que são acumuladores de energia cuja função é libertar energia quando esta é insuficiente e armazenar quando é suficiente.

Os componentes elétricos apresentam cada vez mais interesse, uma vez que a preocupação por parte da população e das empresas em relação à poluição aumentou. Neste sentido os componentes elétricos representam uma alternativa em relação aos combustíveis fósseis [2]. O desenvolvimento e o controlo da qualidade destes equipamentos é fundamental para assegurar a fiabilidade e segurança para o consumidor final na medida em que esses são muito procurados pelo mercado automóvel, aeroespacial e telecomunicações [3].

A Vishay Eletrónica Portugal Lda é uma empresa certificada pelas normas ISO 14001 – Sistema de Gestão Ambiental e pela 18001 - Sistemas de Gestão da Saúde e Segurança Ocupacional, pelo que a proteção do meio ambiente, a vigilância ambiental e o bem-estar dos colaboradores são uma prioridade.

## 1.2. Objetivos

O trabalho desenvolvido teve como intuito analisar que contaminantes iónicos e orgânicos estão presentes nos condensadores, nas resinas epóxi V06, V10, V70, V80 e V82 e nos copos (invólucros plásticos), utilizando técnicas cromatográficas. Para além disso, foram analisados que compostos voláteis são libertados das resinas V70 e V82 à temperatura ambiente e durante o processo de cura.

Nesse sentido foi fulcral:

- Conhecer as propriedades físico-químicas das resinas em estudo;
- Aplicar as diversas técnicas cromatográficas: Cromatografia Iónica (CI), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detetor UV-Vis (HPLC-UV-Vis), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa (HPLC-MS) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS);
- Determinar e quantificar os produtos iónicos presentes nas amostras;
- Identificar os compostos orgânicos formados nas resinas epóxi V06, V10, V70, V80 e V82;
- Determinar os produtos voláteis libertados pelas resinas epóxi V70 e V82.

## 1.3. Organização da tese

Esta tese encontra-se dividida em 6 capítulos. Neste primeiro capítulo (Introdução), começa-se por expor o contexto e o âmbito da tese assim como os principais objetivos deste estudo.

No capítulo 2 (Estado de Arte), é abordado os fundamentos teóricos associados à produção dos condensadores. É apresentada uma explicação resumida do que é um condensador, das principais etapas da sua formação e ainda uma abordagem aos principais constituintes.

No capítulo 3 (materiais e métodos) são apresentados e explicados os métodos usados para a análise das amostras, como as técnicas cromatográficas e outros métodos complementares. É abordado ainda os procedimentos usados para a preparação das amostras para análise assim como, os reagentes usados nos procedimentos laboratoriais.

No capítulo 4 (discussão de resultados) são apresentados e discutidos os resultados obtidos de todas as análises efetuadas às amostras.

## Capítulo 1 - Introdução

O capítulo 5 (conclusão) incide sobre as conclusões retiradas ao longo de todo o trabalho, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros.

Por último, no capítulo 6 (bibliografia) são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

## *Capítulo 2* - Estado de arte

---

## 2.1. Condensadores

Os condensadores são dispositivos elétricos passivos que tem como função armazenar cargas elétricas. Diferem dos outros equipamentos elétricos, como baterias e células de combustível, porque não produzem energia. São constituídos por dois eletrodos ou placas condutoras que são separadas por um isolante, designado de dielétrico. A carga é armazenada na superfície das placas, no limite com o dielétrico.

Apesar das baterias ainda continuarem a ser os equipamentos mais usados para armazenar energia, os condensadores apresentam vantagens como: não contêm metais nocivos, não causam poluição no meio ambiente, apresentam carga e descarga rápida e independentemente da temperatura ambiente não ocorre mudanças na carga e descarga [2], [4].

Existem muitos tipos de condensadores que são diferenciados pelos materiais usados na sua construção, proporcionando a cada tipo recursos e benefícios diferentes. Para selecionar o condensador mais apropriado às necessidades em questão, é necessário entender a constituição básica de um condensador, para perceber como é que os diferentes materiais podem afetar as suas propriedades [5], [6].

Quando um condensador é carregado, a corrente inicial flui da fonte de energia para o condensador. Este fluxo de corrente diminui em direção a zero, na fonte enquanto o condensador o absorve, simultaneamente a carga de tensão deste sobe a partir de zero em direção ao valor de tensão da fonte de energia.

Quando atingida uma carga de energia em regime permanente, o fluxo de corrente no condensador deve ser zero e a tensão igual ao valor da tensão da fonte. Num condensador ideal não deveria fluir nenhuma outra corrente, no entanto existe sempre uma pequena corrente de fuga no circuito. Esta fuga é composta pelos elétrons que percorrem a superfície do dielétrico entre os filmes condutores. Normalmente, o fluxo de elétrons que flui no dielétrico é muito superior à soma de todos os outros caminhos [7].

Assim, para avaliar um condensador é fundamental verificar se as principais características como: a capacidade, o fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) e a resistência de isolamento (RIS), estão em conformidade.

- **Capacidade**

A capacidade (C) em Farad (F), de um condensador é definida pela propriedade destes armazenarem carga elétrica sob a forma de um campo eletrostático. Esta vai depender dos materiais usados no condensador e da sua geometria. Para esta aumentar, basta variar o tipo do condensador, aumentando a área dos elétrodos, diminuir a área do dielétrico ou alterar o material que o constitui (Figura 1). Quanto maior a tensão aplicada, maior será a carga armazenada nas placas do condensador [8], [9].

O dielétrico de um condensador pode ser de diferentes materiais: óxidos metálicos, cerâmicas, moléculas orgânicas isolantes e polímeros.

Dentro destes materiais o dielétrico, constituído por polímero, é o mais atrativo devido à baixa densidade, baixo custo e facilidade de produção em larga escala [10]. Para além disso permite formar condensadores mais potentes e com características seleccionadas para aplicações específicas [5].

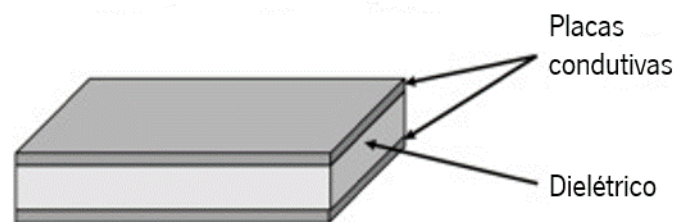


Figura 1 - Esquema da constituição de um condensador de placas condutivas paralelas. (Adaptado da referência [10])

- **Fator de dissipação ( $\tan \delta$ )**

O  $\tan \delta$  representa o fator de dissipação em percentagem (%). Um condensador ideal não apresenta dissipação de energia [5].

O  $\tan \delta$  reflete as perdas de polarização da película dielétrica e as perdas causadas pela resistência de contacto e depende da temperatura e da frequência. Perdas paralelas podem ser devido a falhas na resistência de isolamento do condensador [9].

- **Resistência de isolamento (RIS)**

A resistência do dielétrico é finita, levando à perda de corrente por parte do condensador ao longo do tempo. O RIS em ohms ( $\Omega$ ) é a relação de uma tensão aplicada e a corrente que foi perdida.



A resistência de isolamento depende das propriedades do material usado na construção do condensador, e com a temperatura a que é submetido. RIS apresenta uma diminuição quando é sujeito a condições de altas temperaturas e humidade [5], [9].

Calcular o RIS de um condensador, principalmente quando são constituídos por filme polimérico é fundamental, já que a resistência de isolamento é a principal razão da procura deste tipo de condensadores. Para além disso, o valor de RIS permite avaliar a qualidade do equipamento, uma vez que, valores baixos podem indicar anomalias na construção do condensador [11].

### 2.1.1. Condensadores de filme polimérico metalizado

Os condensadores de filme metálico são constituídos por uma bobina formada por filme polimérico metalizado (normalmente polipropileno ou poliéster) com espessura de alguns micrómetros (0,02 a 0,10  $\mu\text{m}$ ) podendo variar entre 2 a 6  $\mu\text{m}$ , que sofrem metalização, isto é, recebem uma cobertura de zinco ou ligas de alumínio depositadas sobre vácuo. Os terminais são ligados às faces finais por soldagem ou solda como representado na Figura 2 [9].

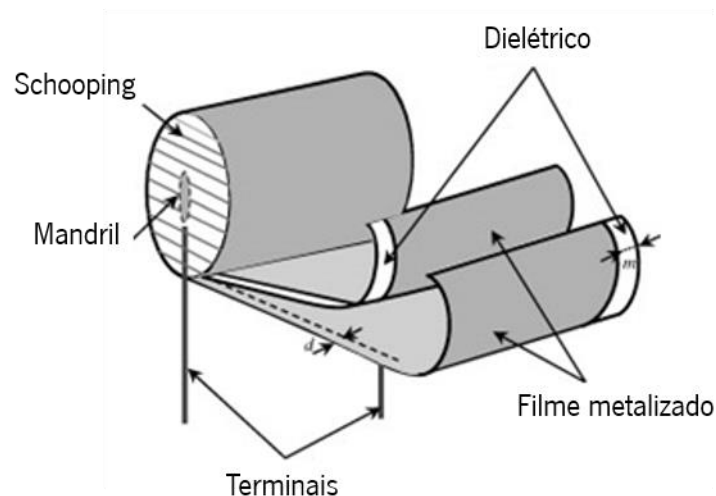


Figura 2 - Estrutura de uma bobina de filme polimérico metalizado. (Adaptado da referência [12])

Os filmes de polímero são os materiais preferidos para aplicar em armazenamento de energia devido à elevada força de rutura dielétrica, à baixa dissipação de energia e à boa estabilidade numa larga gama de frequências e temperatura [12].

Os condensadores de filme devem ser capazes de apresentar confiabilidade em ambientes com tensões extremas, como alta pressão atmosférica, alta voltagem aplicada, temperaturas ambientes críticas ou altas taxas de humidade, uma vez que o seu campo de aplicação passa pela indústria

automóvel, ferroviária e aeroespacial [3]. Normalmente, em equipamentos que afetam a segurança do consumidor, como na indústria aeroespacial, a perda máxima de capacidade tolerada é de 5%, uma vez que as falhas que podem ocorrer são catastróficas. Ou seja, os componentes envelhecidos devem ser substituídos antes da degradação, a fim de garantir a disponibilidade do sistema global [13].

Com o passar do tempo os condensadores perdem gradualmente a sua capacidade, essa degradação é geralmente devido à quebra do polímero isolante entre as duas superfícies metalizadas (Figura 3). A alta densidade da corrente do local da quebra irá imediatamente vaporizar a metalização. O curto-circuito torna-se imediatamente num circuito aberto, e a superfície do eletrodo diminui devido à vaporização de uma pequena porção da metalização, o que reduz um pouco a capacidade do condensador, este processo designa-se de auto-cicatrização [3, 12, 14]. Este método requer apenas alguns  $\mu\text{W}$  de energia e normalmente o defeito é isolado em menos de 10  $\mu\text{s}$  [9].

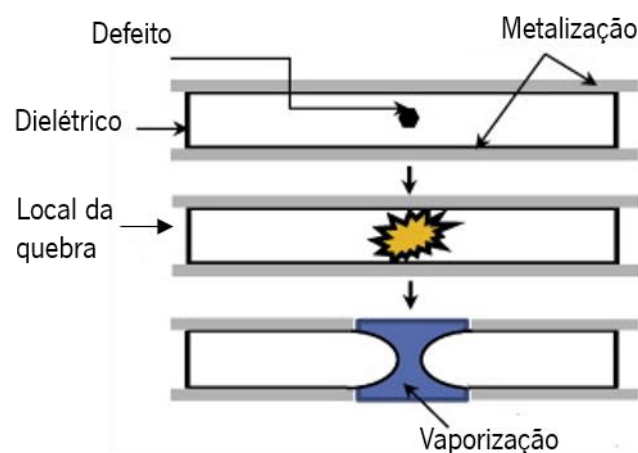


Figura 3 - Processo de auto-cicatrização de um condensador de filme metalizado. (Adaptado da referência [12])

Para além disso, há outras condicionantes a que os condensadores estão sujeitos que podem provocar danos irreversíveis nas suas propriedades com o passar do tempo, os fatores que provocam variações na temperatura e tensão são os principais.

O aumento da temperatura tal como as radiações iónicas, radiações ultravioletas e impurezas podem atuar como ativadores de algumas reações químicas provocando alterações na estrutura química do polímero. Na maioria das vezes essas reações libertam radicais livres, que conferem instabilidade à molécula e aumenta a probabilidade de iniciar reações químicas de hidrólise, oxidação e de polimerização com os compostos circundantes. Estas reações resultam em divisões ou reticulações na cadeia principal do polímero levando à sua degradação progressiva [12].

Durante o processo de enrolamento do filme, ou se a permeabilidade do componente não for a ideal, bolhas de ar podem ficar presas entre as camadas dielétricas. O ar retido sofre ionização pelo campo elétrico e causa descargas parciais dentro dessas lacunas de ar, acelerando a deteriorização do dielétrico [3].

A elevada tensão pode levar a uma quebra localizada do filme polimérico que resulta numa descarga súbita de uma parte da carga armazenada sob influência da temperatura e pressão, provocando também a degradação do filme polimérico. Os condensadores de filme metalizado falham quando começam a perder a capacidade e a aumentar a Resistência Série Equivalente [12].

Na Figura 4 encontra-se um esquema que reúne os principais incidentes que ocorre nos condensadores e a que causas estão associadas, assim como os efeitos e as respetivas consequências.

Estudos recentes mostram que uma das causas mais frequentes das falhas nos equipamentos eletrónicos de potência ocorre devido a falha dos condensadores. Neste sentido, a confiabilidade e a facilidade de manutenção são requisitos fundamentais para qualquer componente eletrónico. A capacidade de auto-cicatrização dos condensadores de filme metalizado permite que sejam considerados componentes fiáveis para a indústria [12].

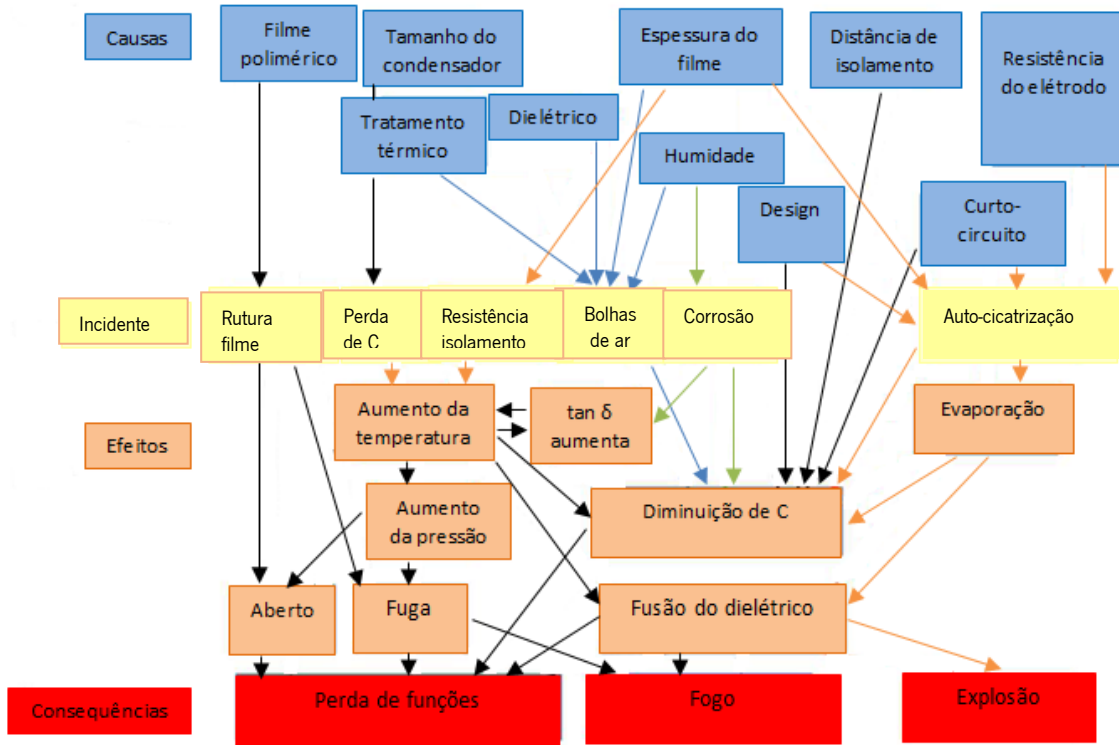


Figura 4 - Principais causas, efeitos e consequências associados aos condensadores de filme polimérico. (Adaptado da referência [3])

## 2.2. Materiais usados na Vishay nos condensadores de filme metalizado

A seleção dos materiais a usar na produção de algum produto deve possuir propriedades a granel que correspondam às necessidades do consumidor final. No caso dos condensadores, as principais características exigidas são a durabilidade, resistência, condutividade e estabilidade térmica [15].

Os componentes usados pela Vishay na produção dos condensadores de filme metalizado encontram-se listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais usados na Vishay para cada componente dos condensadores.

Componente	Material
Copo	Polibutileno de tereftalato (PBT) ou Sulfeto de Polifenileno (PPS) reforçados com fibra de vidro
Resina	Resinas epóxi V80, V82 ou V70
Metalização dos terminais	Zinco (Zn), zinco alumínio (ZnAl), Alumínio (Al), cobre estanhado (SnCu <sub>3</sub> ) ou zinco estanhado (SnZn)
Filme metalizado	Filme de poliéster metalizado (MKT), filme de polipropileno metalizado (MKP) com zinco alumínio (ZnAl) ou alumínio (Al)
Terminais	Cobre (Cu) estanhado

- **Polibutileno Tereftalato (PBT)**

O polibutileno tereftalato é um polímero semi-cristalino muito versátil, que apresenta alta estabilidade dimensional, elevada rigidez e boa resistência ao calor. O PBT é formado através da policondensação de 1,4-butanediol e ácido Tereftalático ou dimetil tereftalato (Figura 5).

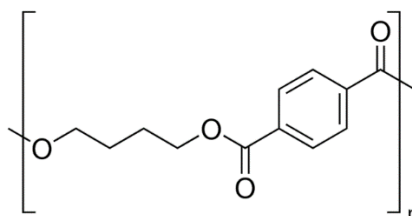


Figura 5 - Estrutura química do PBT [16].

As principais propriedades físico químicas do PBT estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais propriedades físico químicas do PBT [17], [18].

Propriedades	PBT
Fórmula química	$(C_{12}H_{12}O_4)_n$
Densidade (g/cm³)	1,30
Transição vítrea (Tg) em °C	30
Ponto de fusão (°C)	220
Força dielétrica (KV/mm)	15-30
Condutividade térmica (W/m-k)	0,21
Tensão de rutura (MPa)	40-50
Absorção de água (%)	0,1-0,2

O PBT é usado na indústria de plásticos, em componentes eletrônicos maioritariamente como isolante, no mercado automóvel e na produção de fibras. Devido às diversas aplicações e ao desenvolvimento do mercado, principalmente no setor automóvel proporcionou um aumento da procura do PBT por parte da indústria. Ao adicionar materiais de reforço e aditivos as propriedades do PBT podem ser adaptadas para diferentes aplicações.

O PBT apresenta um excelente isolamento elétrico, mesmo na presença de humidade e a altas temperaturas. Devido à tendência para miniaturizar os componentes obriga a montagens mais compactas o que origina maiores temperaturas para o mesmo desempenho elétrico, nestes casos, pode ser necessário usar retardadores de chama [19].

- **Sulfureto de polifenileno (PPS)**

O sulfureto de polifenileno (PPS) é um polímero orgânico, semi-cristalino, constituído por anéis aromáticos ligados por sulfetos (Figura 6), apresenta-se opaco e pode ser moldado.

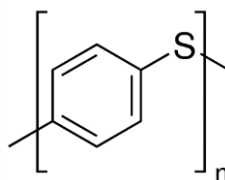


Figura 6 - Estrutura química do PPS [15].

As principais características do PPS são a elevada rigidez e a resistência a altas temperaturas devido ao seu elevado ponto de fusão. As principais propriedades físico químicas do PPS estão listadas na Tabela 3 [20, 21].

Tabela 3 - Principais propriedades físico químicas do PPS [22].

Propriedades	PPS
Fórmula química	$(SC_6H_4)_n$
Densidade (g/cm³)	1,35
Transição vítrea (Tg) em °C	85
Ponto de fusão (°C)	280
Força dielétrica (KV/mm)	22-28
Condutividade térmica (W/m·k)	0,22
Tensão de rutura (MPa)	22-90
Absorção de água (%)	0,02

O PPS apresenta ainda uma resistência química a reações de oxidação muito boa, bem como estabilidade dimensional, baixa absorção de água e bom isolador [20].

O PPS é adequado particularmente para a produção de peças carregáveis e que possam estar em contacto com altas temperaturas. O reforço com fibras de vidro reduz o coeficiente de expansão térmica conferindo-lhe assim melhor estabilidade a altas temperaturas. Assim, este plástico é comumente usado como um termoplástico de alto desempenho, para isolamento elétrico, condensadores de filme, e para a produção de fibras sintéticas e têxteis [20], [21].

- **Reforço com fibras de vidro**

A investigação sobre o reforço de materiais poliméricos com fibras tornou-se relevante para a indústria e tem sido alvo de muitos estudos, uma vez que permite melhorar as características da matriz do composto, nomeadamente as propriedades mecânicas e térmicas. O PBT e o PPS podem ser reforçados com diferentes fibras como, carbono, vidro e fibras naturais para melhorar o seu desempenho mecânico. A fibra de vidro é o material de eleição pois oferece alta resistência ao calor, é retardador de chama, aumenta a estabilidade dimensional e a tenacidade do polímero [17], [23], [24].

O reforço dos polímeros é maioritariamente através do processo de moldagem por injeção que vai determinar a posição das fibras na matriz. Este método é o mais utilizado para a produção em massa

de peças plásticas, devido à versatilidade do processo, alta eficiência e facilidade de automação. No entanto, durante o processo de moldagem por injeção ocorrem altas tensões de cisalhamento, que provoca quebras nas fibras e uma orientação complexa que pode afetar o desempenho mecânico das peças termoplásticas moldadas. Em particular, resultados na quebra das fibras resulta na diminuição da resistência à tração. Portanto, o processo de reforço dos materiais termoplásticos requer um equilíbrio do processamento e do desempenho do produto final [25].

As propriedades dos compostos reforçados com fibras dependem de vários fatores tais como: as características da matriz e das fibras, a forma e o volume das fibras, a interação físico-química entre a fibra e o polímero e as condições de processamento.

A compatibilidade entre a fibra e a matriz é o fator principal para garantir uma boa adesão entre os compostos e promover a melhoria das propriedades mecânicas [17], [23], [24]. Assim, é fundamental conhecer as propriedades do polímero para se proceder à seleção da fibra e do processo de injeção mais indicado.

### **2.2.1. Resinas Epóxi**

As resinas epóxi são consideradas um dos mais importantes materiais termoendurecíveis e têm sido muito procuradas para utilizar em revestimentos, na indústria automóvel e eletrónica. As principais características que fomentam a crescente procura é a excelente aderência, baixa densidade, alta resistência física e química, boa durabilidade e boas propriedades de isolamento elétrico [26].

Os termofixos são considerados compostos versáteis porque o tipo de resina e a cura pode ser variada, para além disso, um grande número de orgânicos e inorgânicos modificadores e preenchedores podem ser adicionados para alterar as propriedades. Portanto, a manipulação da estrutura química e do processo de polimerização permite obter resinas epóxis que abrangem uma ampla gama de propriedades mecânicas, nomeadamente na flexibilidade e na dureza. Esta versatilidade e ampla gama de propriedades disponíveis permitem o uso continuado em diversas indústrias.

A tenacidade das resinas epóxi constitui uma restrição ao seu uso, mas para solucionar esta limitação muitos estudos foram feitos a fim de melhorar a resistência destes materiais. Nesse sentido, é necessário que o material seja capaz de absorver energia quando ocorre uma deformação sem levar a uma fenda. Para isso, a solução é adicionar um composto que absorva a energia de impacto, formando uma matriz de efeito cooperativo da energia de dissipação, a fim de evitar a quebra da resina [27], [28]. O método mais usado é a adição de elastómeros, que confere alguma elasticidade à resina, permitindo

que esta se torne mais resistente à rutura. Os siloxanos como o Polidimetilsiloxano (PDMS), são cada vez mais usados para o reforço das resinas epóxis, diminuindo a dureza destas.

O PDMS cuja fórmula química é  $(C_2H_6OSi)_n$  é um polímero orgânico de baixo custo, comumente conhecido como um silicone [29]. Na Figura 7 apresenta a estrutura química do PDMS, com ligações de silício e oxigénio na sua cadeia.

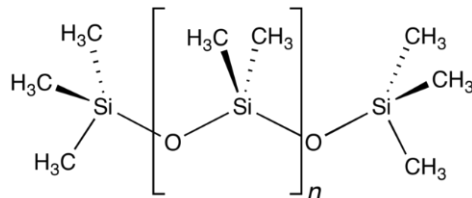


Figura 7 - Estrutura química do PDMS [30].

As resinas epóxi são curadas usando uma grande variedade de agentes de cura e as propriedades vão depender da combinação específica de ambos. Os agentes de cura promovem e controlam a cura da resina epóxi, provocando mudanças irreversíveis na resina.

Os agentes de cura podem ser divididos em agentes de cura do tipo amina, agentes de cura alcalinos, anidridos e agentes de cura catalítica de acordo com as suas composições químicas. A cinética da cura e a transição vítrea da resina vai depender da estrutura molecular do agente de cura usado [28, 31].

Na Vishay as resinas epóxi usadas para isolar as bobinas são misturas com diferentes aditivos como: endurecedor, acelerador e anti-bolhas dependendo do tipo de resina e em determinadas proporções. A preparação das resinas é efetuada diariamente na Vishay e os endurecedores usados são à base de amidas e anidridos, sendo que os anidridos são os mais utilizados.

O endurecedor mais empregado nas resinas epóxi são do tipo anidrido, que é o mais utilizado em equipamentos elétricos uma vez que oferece benefícios como baixo encolhimento, alta temperatura de transição vítrea, baixa tensão interna, baixa absorção de água e excelente capacidade de isolamento elétrico. No entanto, essas resinas são sensíveis a tensões elétricas, térmicas e mecânicas, que podem levar a defeitos. A alta temperatura pode resultar na decomposição da resina epóxi e deteriorar o seu isolamento e desempenho mecânico[32, 33].

Comumente adiciona-se à reação de cura entre a resina epóxi e o anidrido pequenas quantidades de compostos contendo prótons, como ácidos, álcoois e fenóis para acelerar o processo de cura, este composto designa-se acelerador [33].



As resinas epóxis mais utilizadas na Vishay são a V70, V80 e V82 que são constituídas pelo éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), no entanto diferenciam-se pelos diferentes endurecedores e aceleradores usados.

- **DGEBA**

A base de formação do DGEBA é o bisfenol-A (BPA) e a epícloridrina. O BPA é um sólido cristalino incolor pertencente à família dos compostos orgânicos, cujas propriedades físico químicas estão listadas na Tabela 4 [34].

Tabela 4 - Principais propriedades físico químicas do BPA.

Propriedade	Bisfenol A
Formula química	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Massa molecular (g/mol)	228,28
Ponto de fusão (°C)	153-157
Temperatura de degradação (°C)	220
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,195
Solubilidade (mg/mL)	Etanol; Álcool; Acetona; Benzeno.

É preparado por uma reação de condensação entre uma molécula de acetona com dois fenóis equivalentes. A reação é catalisada por um ácido, como o ácido clorídrico (HCl) ou uma resina poliestireno sulfonada (Figura 8). O BPA é conhecido pelo uso na fabricação de plásticos de policarbonato e resinas epóxi, particularmente aqueles encontrados em garrafas de água, biberões e outros recipientes para bebidas e alimentos. Também é amplamente conhecida por sua tendência à lixiviação desses produtos.

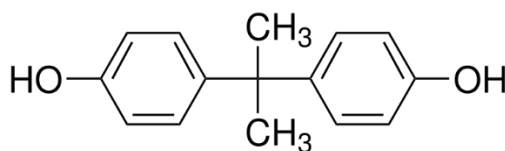


Figura 8 - Estrutura química do Bisfenol-A [34].

A epícloridrina ilustrada na Figura 9 contém um anel epóxi altamente reativo, que reagem rapidamente com grupos hidroxilo.

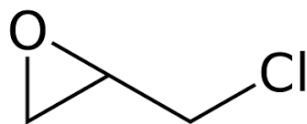


Figura 9 - Estrutura química da epícloridrina [34].

As resinas epóxi são produzidas usando 1 mole de BPA e 2 moles epícloridrina na presença de um agente alcalino catalisador para formar o éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA). As propriedades das resinas dependem do número de unidades repetidas. As moléculas de baixo peso molecular tendem a ser líquidas e moléculas de maior peso molecular tendem a ser líquidas mais viscosas ou sólidas. Na Figura 10 está representado o esquema da formação da DGEBA [35].

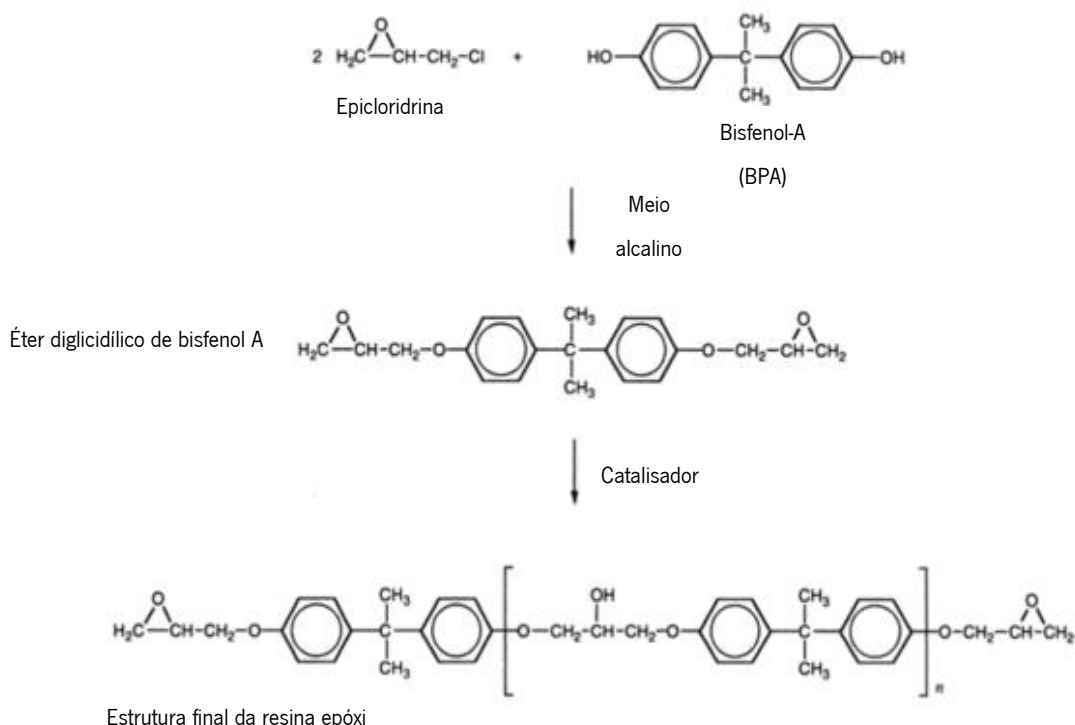


Figura 10 - Esquema da síntese da resina epóxi DGEBA.

A DGEBA é predominantemente usada como intermediária para a produção de outros produtos, desempenhando funções de ligação, plastificação e endurecimento de produtos de plástico, tintas e materiais de enchimento. Assim, este composto é procurado essencialmente pela indústria química, metal e construção, e ainda para aplicação na indústria plástica, onde é usado principalmente para a produção de resinas de policarbonato e resinas epóxi. Além disso, a DGEBA é utilizada como um aditivo para retardadores de chama, fluidos de travões e papéis térmicos [35].

A DGEBA pode provocar alergias na pele, lesões oculares graves, irritação do trato respiratório, prejudica a fertilidade nas mulheres e apresenta efeitos tóxicos no meio aquático. Devido a estes possíveis efeitos secundários, o controlo deste composto tornou-se num assunto de saúde pública e preocupação ambiental [34].

### **2.3. Métodos de produção de condensadores de filme polimérico metalizado**

O processo de produção de condensadores de filme metalizado é dividido em 3 etapas: bobinagem, pré-montagem e montagem.

Na etapa da bobinagem ocorre a produção de bobinas que é uma parte fulcral do condensador. Uma bobina é formada por um filme de material polimérico metalizado que é enrolado até formar um tubo cilíndrico com dimensões definidas. A parte externa da bobina é isolada por um filme polimérico não metalizado designado de etiqueta, que isola a parte ativa. Neste processo é importante controlar a espessura do filme usado, as dimensões da bobina que devem ser de acordo com o pedido e não pode ocorrer deslocamento do filme quando estiver a ser enrolado.

A etapa de pré-montagem é a preparação final das bobinas e inclui os processos de calibração, prensagem, envolvimento, metalização, tratamento de temperatura e tratamento de tensão.

Na calibração as bobinas passam por um processo de seleção num equipamento que tem as medidas exatas que o produto deve apresentar, para que só as bobinas que tem as dimensões adequadas prossigam e as restantes rejeitadas. De seguida, as bobinas são sujeitas a um processo de prensagem de forma a remover o espaço ocupado pelo mandril na etapa de bobinagem, compactar e estabilizar mecanicamente a bobina. Nos casos em que a bobina não necessita de ser prensada o espaço deixado pelo mandril é ocupado por uma esfera polimérica.

Após serem prensadas as bobinas passam para a etapa de envolvimento que tem como função isolar e proteger a face lateral das bobinas na etapa de metalização, revestindo as faces laterais com papel. Na metalização os topos das bobinas são revestidos com duas camadas de um metal de forma a promover o contacto entre o filme polimérico metalizado que constitui a bobina e do terminal quando for aplicado. Após a metalização as bobinas são sujeitas a um tratamento térmico. É aplicado um gradiente de temperatura controlado de forma a estabilizar toda a bobina, este processo é designado de temperagem. De seguida as bobinas são descintadas e sujeitas a um tratamento de tensão. É aplicada uma tensão nos topos da bobina de forma a seleccionar só as que estão em conformidade. A última etapa antes de seguir para a montagem é a impregnação. Nesta, as bobinas são sujeitas a um banho de cera

de forma a preencher os espaços vazios existentes no filme polimérico metalizado e de seguida são centrifugadas para remover os excessos.

A montagem é a etapa em que se obtém os condensadores e inicia-se com a soldagem dos terminais às bobinas. De seguida, os copos levam um primeiro enchimento de resina antes de ser colocada a bobina para promover uma melhor adesão e evitar a deslocação da bobina. Após a colocação da bobina, o copo sofre um último enchimento com resina epóxi, sendo introduzidos posteriormente na estufa para ocorrer o processo de cura da resina.

## 2.4. Controlo de qualidade Interno

De forma a garantir a qualidade do produto final, a Vishay tem uma unidade de controlo de qualidade interno que diariamente seleciona e recolhe amostras submetendo-as a testes para garantir a conformidade dos produtos, conforme as especificações do cliente.

Dependendo do requisito do condensador, um dos testes mais usado para controlar a qualidade dos condensadores é o teste vulgarmente chamado internamente de 85/85. Um teste que combina o efeito da temperatura com a humidade e tensão, em que os condensadores são levados a uma estufa a  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  com uma humidade relativa de  $85 \pm 5\%$  durante 1000 horas, com uma determinada tensão, dependendo do tipo de condensador. Para garantir a qualidade do material, este não deve apresentar degradação nem perdas de capacidade. Este teste é obrigatório pela norma AEC-Q200, que avalia especificamente os componentes eletrónicos de automóveis. Este método permite verificar se ocorreu erros no método de produção, mais especificamente o encapsulamento dos semicondutores e avalia a vida útil do produto [36].

Também são usados testes de cargas e descargas e de termochoque. No primeiro, os condensadores são submetidos sucessivamente a cargas e a descargas de tensão nominal 10000 vezes durante várias horas. Neste teste se suceder cedências por parte dos condensadores indica que ocorreu algum erro na sua produção, como por exemplo na metalização ou soldadura. O teste de termochoque permite avaliar a resistência dos condensadores a variações de temperatura. O produto é submetido a ciclos com a temperatura mínima e máxima que varia em segundos durante um determinado período de tempo de forma a provocar sucessivos choques térmicos [37].

São avaliados também a resistência de isolamento (RIS) da resina e a capacidade do condensador. Os valores obtidos têm de ser concordantes com o exigido pelo cliente. Estes testes são

fundamentais devido ao aumento da exigência de produtos de qualidade e à elevada concorrência do mercado.

## 2.5. Tratamento de plasma

O controlo das propriedades da superfície é importante para promover a adesão dos materiais a fim de garantir um melhor desempenho por parte dos produtos. Como já foi referenciado os copos usados nos condensadores são constituídos por materiais termoplásticos e as resinas por termoendurecíveis. Na produção de condensadores de filme metalizado é fundamental promover a adesão da resina ao copo nesse sentido, é essencial otimizar as técnicas de funcionalização da superfície para introduzir o tipo e a quantidade desejada de grupos funcionais reativos.

Para este fim usa-se vários métodos para modificar a superfície de hidrofóbica para hidrofílica ou vice-versa pode ser conseguida por meio húmido (ácido ou alcalino), seco (plasma) ou por tratamento por radiação (UV e laser) sem afetar as propriedades do polímero. Na generalidade, utiliza-se plasma para modificar o polímero porque não necessita de solventes, ou seja, o consumo de reagentes químicos é muito baixo e elimina a necessidade de esterilizar os produtos. Para além disso, este processo é controlável. A superfície deve ser tratada de forma homogênea e é possível modificar a estrutura química do produto, de acordo com os requisitos necessários para o seu uso [15, 38].

O tratamento do plasma consiste em ionizar um gás inerte através de descargas elétricas, originando eletrões livres, iões e átomos excitados, radicais livres e outras partículas ativas. Assim, cada componente dentro do plasma pode interagir com a superfície durante a irradiação deste [39]. Estas farão complexas alterações físicas e químicas na superfície do material, de forma a otimizar as propriedades do material, promovendo assim uma melhoria na adesão (Figura 11) [40].

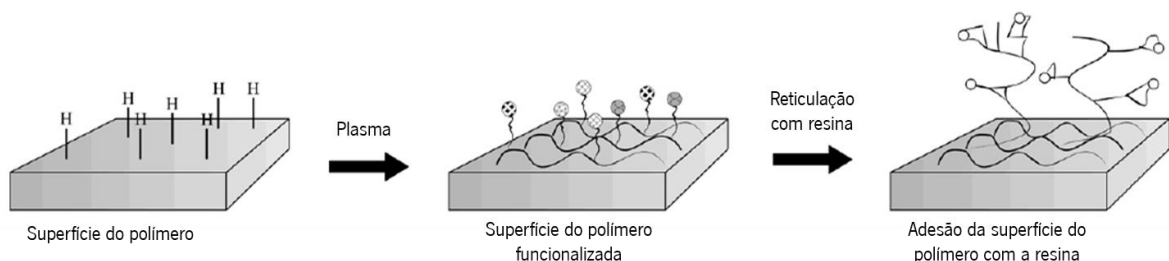


Figura 11 - Ativação da superfície de um polímero por tratamento de plasma. (Adaptado da referência [41])

Para perceber e controlar as alterações que ocorrem na superfície, é necessário conhecer quais os fatores que afetam as propriedades da superfície do polímero quando são submetidos ao plasma. A

natureza do gás utilizado, a energia dos iões formados e o potencial elétrico usado (radiofrequência ou microondas) são as principais condicionantes que têm de ser controladas.

O tratamento com plasma pode ser usado comumente para vários efeitos: limpeza, rugosidade, ativação e reticulação. Esta técnica é amplamente usada para a limpeza da superfície de contaminantes adsorvidos, como um processo independente. A topografia da superfície polimérica pode ser modificada devido ao processo parcial de corrosão, além disso a exposição ao plasma permite ativar a superfície do polímero, criando novos grupos funcionais, aumentando assim a energia da superfície. Como consequência da composição química modificada, a adesão superficial também altera. A irradiação de plasma a baixas temperaturas e a curto prazo é utilizada para a modificação de superfície, enquanto o tratamento com alta intensidade é empregado para processos de esterilização e inativação, uma vez que causa a morte celular [39].

A atratividade do tratamento com plasma deve-se à capacidade de alterar apenas as propriedades da superfície, até vários nm de profundidade, sem alterar o volume e as características do material. É o método menos poluente e de fácil operação. Além disso, a irradiação de plasma não provoca sobreaquecimento nos materiais, pelo que a sua destruição por efeito térmico pode ser evitada. Estes benefícios justificam a viabilidade do tratamento de superfícies com plasma [39, 40].

Os gases inertes mais usados são o hélio, o árgon e o néon e tem como função introduzir radicais no polímero, pela extração de hidrogénio alterando fisicamente a superfície [15].

Na Vishay o gás usado é constituído por oxigénio ( $O_2$ ) e hélio (He) na proporção de 1:1. O oxigénio reage com os átomos de carbono que se encontram na superfície do produto dando origem a uma variedade de grupos funcionalizados, esta reação liberta produtos voláteis [38]. O tratamento da superfície por plasma é usado nos copos que constituem os condensadores, antes de receberem a bobina e a resina.

## *Capítulo 3* – Materiais e métodos

---

### 3.1. Cromatografia

A cromatografia é uma ferramenta analítica que abrange um conjunto de métodos físico-químicos de separação de misturas. As separações cromatográficas envolvem o transporte dos componentes de uma mistura através de uma coluna ou uma superfície plana, que contém uma fase estacionária, que pode ser líquida (coluna) ou sólida (coluna e superfície plana), capaz de interagir com os componentes da mistura. Os componentes são arrastados na fase estacionária através da fase móvel, que pode ser gasosa ou líquida.

A fase estacionária vai interagir com a fase móvel através de forças intermoleculares e iónicas, retardando a passagem dos compostos da mistura, determinando diferentes velocidades para cada um dos componentes da mistura. O processo de passagem de um líquido ou gás por uma coluna designa-se de eluição, o fluido que entra na coluna é o eluente e o que emerge no final da separação é o eluato.

A grande variedade de combinações entre a fase móvel e estacionária faz com que a cromatografia tenha uma série de técnicas diferenciadas. São vários os critérios usados para classificar os diferentes tipos de cromatografia. O mais usado é diferenciar pelo estado físico da fase móvel e da fase estacionária utilizada e pelo mecanismo de separação envolvido.

Assim, a fase móvel pode ser gasosa, supercrítica ou líquida. Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás de arraste inerte (árgon, hélio, nitrogénio ou hidrogénio) que circula com um fluxo constante que arrasta os componentes da mistura a analisar por toda a coluna.

A cromatografia de fase supercrítica é constituída por uma fase móvel formada por um fluido de CO<sub>2</sub>, no estado supercrítico, isto é, a temperaturas acima dos 31 °C e a pressões acima de 72,9 atm [42].

A cromatografia líquida é constituída por uma fase móvel líquida que pode ser usada em coluna ou numa superfície planar. A cromatografia em coluna é a mais comum e pode distinguir-se pelas diferentes interações que ocorrem entre as duas fases na separação do analito, que corresponde ao componente químico alvo na análise (Figura 12).



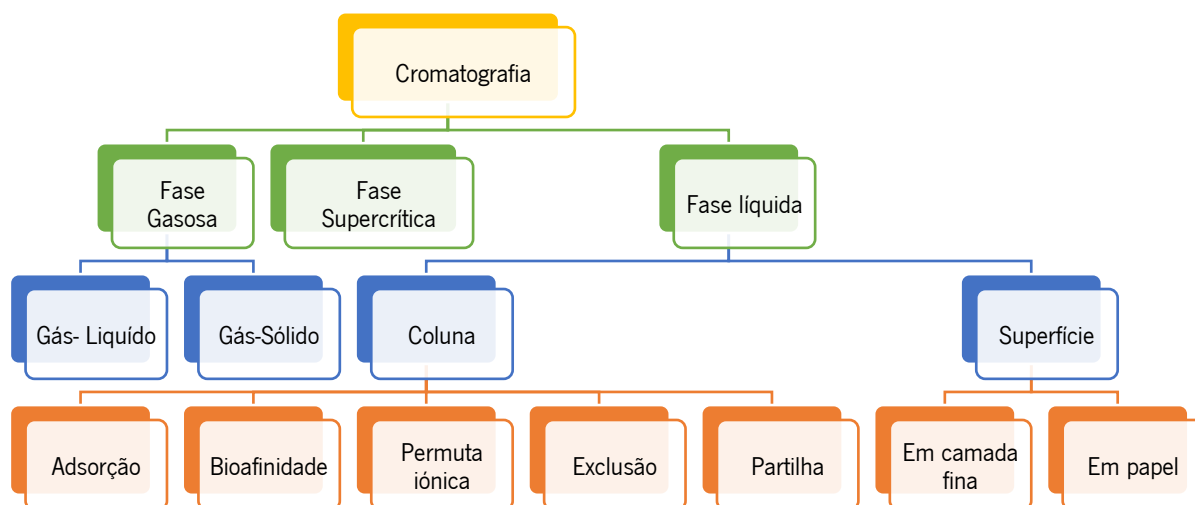


Figura 12 - Classificação da cromatografia pelo estado físico das fases utilizadas e pelo mecanismo de separação [43].

Na cromatografia em coluna procede-se ao fluxo contínuo da fase móvel, até que todos os componentes saiam da coluna e sejam detetados pelo detetor e representados graficamente.

É devido às diferentes afinidades que o composto que constitui a fase estacionária estabelece com cada componente de uma mistura, que estes são separados, e eluídos a tempos de retenção diferentes. O tempo que um composto demora a percorrer a coluna desde que é injetado até sair da coluna, é designado de tempo de retenção e é expresso em minutos.

A identificação dos compostos em cromatografia baseia-se no tempo de retenção dos compostos, no entanto há componentes diferentes que possuem o mesmo tempo de retenção, o que causa dúvida sobre a natureza dos compostos separados pelo detetor. Nesse sentido, os cromatógrafos são frequentemente acoplados a outros sistemas automatizados para proceder a estudos complementares, para assegurar e confirmar os resultados obtidos [42, 43].

As técnicas usadas para o desenvolvimento deste trabalho foram a cromatografia iónica, HPLC-MS HPLC UV-Vis e GC-MS.

### 3.1.1. Eficiência da Separação

Um cromatograma possui boa resolução quando se verifica que os picos se encontram bem separados uns dos outros. O soluto em movimento através de uma coluna cromatográfica tende a dispersar-se (de acordo com uma distribuição gaussiana), e quanto maior o tempo de retenção deste composto, mais largo será o pico que se forma. Considera-se uma boa resolução quando,  $1 < R \geq 1,5$  [44]. A resolução depende da seletividade ou fator de separação,  $\alpha$ , fator de retenção,  $k$ , e eficiência da coluna,  $N$  (equação 4).

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N} \times \left( \frac{k}{k+1} \right) \times (\alpha - 1) \quad \text{Equação 4}$$

Para melhorar a detecção de analitos, uma resolução satisfatória dos picos obtidos requer o constante desenvolvimento de detetores, moduladores e software de análise de dados eficientes e sensíveis.

A seletividade na análise de uma amostra pode ser melhorada alterando a temperatura ou selecionando outra fase estacionária, para espécies com ácidos ou bases de forma a controlar o pH. O fator de capacidade é a razão entre o tempo de retenção corrigido pelo tempo que a fase móvel precisa para atravessar a coluna e este último, deve apresentar valores entre 1 e 5 [43]. Os valores de  $k$  ajustam-se através da alteração da temperatura, do diâmetro interno da coluna e da espessura do filme da coluna.

A eficiência de uma coluna ( $N$ ) é o principal fator que influencia a resolução obtida e é expressa em termos de números de pratos teóricos. O conceito do prato teórico é baseado a uma coluna de destilação fracionada dentro do qual se encontra uma série de pratos internos entre os quais circulam vapor e líquido em contracorrente estabelecendo um equilíbrio entre duas fases; portanto, quanto maior o número de pratos teóricos maior será a eficiência. Para melhorar  $N$  é necessário aumentar o comprimento da coluna ou diminuir o diâmetro das partículas.

Há muitos outros fatores que afetam a eficiência de uma coluna, tais como, o diâmetro interno, a temperatura a que ocorre a separação, o volume da amostra e a técnica de injeção utilizada. Para além disso, a coluna de cromatografia tem de apresentar estabilidade térmica.

Para além do uso de instrumentação e métodos avançados todos estes fatores tem de ser otimizados para obter melhores resultados na separação dos compostos e garantir resultados fiáveis [43, 44].

### 3.2. Cromatografia de troca iónica

Na cromatografia de troca iónica a fase estacionária é sólida e a fase móvel é líquida, sendo uma subdivisão do grupo da cromatografia líquida. É usada em amostras que contém iões, possuindo boa reprodutibilidade e confiabilidade. A fase estacionária é formada por polímeros portadores de carga elétrica, que possuem iões ativos que permutam reversivelmente de posição com outros iões de uma solução, estas resinas permitem a troca iónica (catiónica ou aniónica).

Um trocador aniónico apresenta grupos funcionais carregados positivamente, ligados de forma covalente à matriz, mas terão de existir também “contra-iões” com carga negativa, de forma que globalmente o trocador fique neutro. Estes contra-iões podem ser trocados com outros contra-iões com a mesma carga, que existam no meio com o qual o trocador é posto em contacto. No caso do trocador catiónico os grupos funcionais estão carregados negativamente, logo terão de existir contra-iões com carga positiva, para ocorrer o mesmo procedimento.

As resinas usadas podem ser de poliestireno ou polimetacrilato com uma determinada percentagem de divinilbenzeno.

A separação que ocorre na cromatografia iónica é devido à interação entre os iões presentes na amostra e os contra-iões da fase estacionária que possui grupos com carga. Os trocadores catiónicos usados são o ácido sulfónico e o ácido carboxilato, enquanto que para as trocas aniónicas são usados os sais de amónio quaternário e amónio terciário. A Tabela 5 resume as condições usadas para os trocadores catiónicos e aniónicos [42].

Tabela 5 - Tipos de trocadores catiónicos e aniónicos usados e respetivo eluente.

Trocador	Eluente	Grupo	Propriedade
Catiónico	CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Sulfónico (SO <sub>3</sub> )	Muito ácido
		Carboxilato (COO)	Pouco ácido
Aniónico	NaOH	Amónio quaternário (NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	Muito básico
		Amónio terciário (NHR <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	Pouco básico

Um processo de trocador aniónico, por exemplo, envolve 5 etapas: injeção da amostra; separação dos iões da amostra conforme a carga; eluição das moléculas que não ficaram retidas (carregadas positivamente); eluição dos iões ligeiramente carregados negativamente e por último eluição dos iões altamente carregados negativamente.

A resolução em cromatografia de troca iônica é condicionada pela combinação da seletividade do meio e pela eficiência da coluna cromatográfica.

Para melhorar a resolução é fundamental o uso de um supressor. Este equipamento tem como função converter o eluente numa solução eletricamente neutra, eliminando os sinais provenientes da fase móvel, possibilitando a detecção de baixas concentrações do analito de interesse. O uso do supressor permite melhorar a linha de base aumentando a razão sinal/ruído por comparação com uma detecção sem supressão. Em virtude, da condutância elétrica ser uma característica comum de todas as espécies iônicas em solução, o detetor usado foi o de condutividade.

Na Tabela 6 encontra-se o equipamento usado na análise por cromatografia de troca iônica, assim como as respectivas informações.

Tabela 6 - Equipamento usado para a análise iônica das amostras.

<b>Material</b>	<b>Equipamento</b>
<b>Sistema cromatográfico</b>	Dionex, modelo DX-100 Ion Chromatograph equipado com pré-coluna, supressor e detetor de condutividade
<b>Coluna aniônica</b>	Thermo Scientific, modelo Dionex IonPac™ AS11-HC, de dimensões 4 x 250 mm
<b>Coluna catiônica</b>	Thermo Scientific, modelo Dionex IonPac™ CS12A 4 X 250 mm
<b>Sistema de aquisição e tratamento dos dados</b>	<i>Software</i> Origin versão 7.5

O eluente usado na análise aniônica foi hidróxido de sódio (NaOH) a 0,4 g/L, enquanto que na análise catiônica utilizou-se o ácido metanosulfônico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) a 649 µL/L. O fluxo utilizado foi de 1,4 mL/min.



Figura 13 - Equipamento CI usado para as análises iónicas.

### 3.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detetor UV-Vis

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) contém uma fase móvel líquida, mas apresenta uma instrumentação mais complexa e sofisticada do que a cromatografia líquida clássica. O HPLC usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através da coluna que é constituída por partículas muito finas, proporcionando assim separações muito eficientes. Assim, é possível efetuar por HPLC, separações e análises quantitativas de uma grande variedade de compostos presentes em diferentes matrizes, num curto espaço de tempo e com elevada resolução, eficiência e sensibilidade.

No que respeita aos detetores, considera-se um detetor ideal para HPLC aquele que possua as seguintes características: alta sensibilidade e baixo limite de deteção, resposta rápida a todos os solutos, insensibilidade a alterações nas temperaturas e no fluxo da fase móvel, resposta que aumente linearmente com a quantidade de soluto, segurança e conveniência de uso, informação qualitativa do pico desejado. Neste trabalho o detetor usado no HPLC foi o UV-Visível.

O detetor UV-Vis é o mais utilizado em HPLC pois apresenta baixo custo e geralmente não é afetado por pequenas mudanças de fluxo e temperatura. Consiste em um espectrofotómetro que mede

a absorvância causada pela presença de espécies absorventes num determinado comprimento de onda, compreendido entre as regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético [46].

Na Tabela 7 encontra-se o equipamento usado na análise HPLC UV-Vis, assim como as respectivas informações.

Tabela 7 - Equipamento usado na análise HPLC UV-Vis das amostras.

Material	Equipamento
Equipamento de HPLC	Marca Jasco, modelo PU-980 Intelligent HPLC Pump
Coluna	Rezex ROA - Organic Acid H <sup>+</sup> Dimensões de 300 x 7,80 mm
Detetor	Marca Jasco, modelo UV-975 Intelligent UV/VIS
Sistema de aquisição e tratamento dos dados	Software Origin versão 7.5

O eluente usado na análise HPLC UV-Vis foi ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 0,0025 M, com um fluxo de 0,6 mL/min. A Figura 14 apresenta o equipamento HPLC UV-Vis usado neste trabalho.

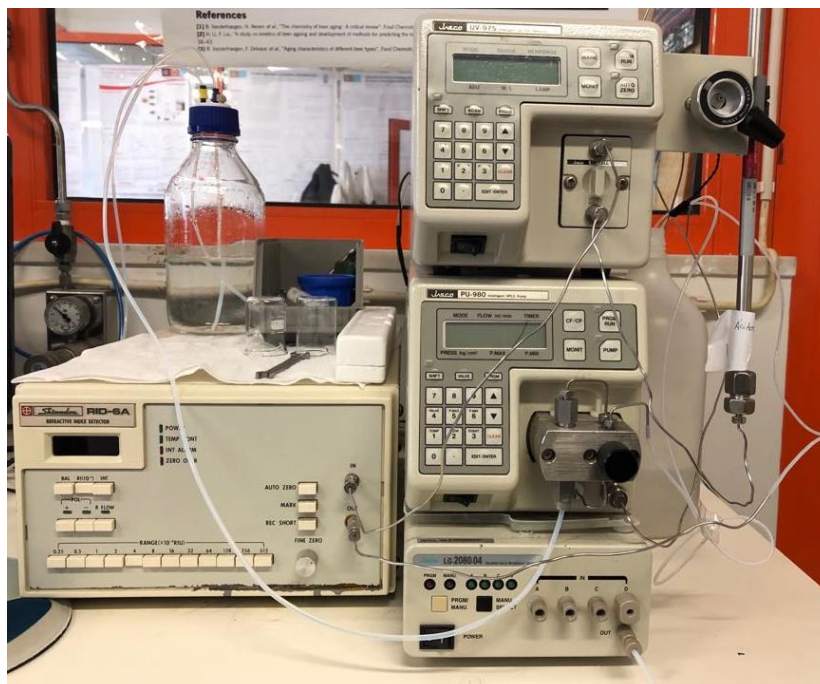


Figura 14 - Equipamento HPLC UV-Vis usado nas análises.

### 3.4. Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica analítica particularmente útil para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. As misturas a analisar são injetadas num fluxo de gás inerte, denominado de fase móvel, que passa para um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura.

A principal desvantagem desta técnica é a sua limitação a compostos voláteis. Para a maioria dos detetores de GC, a identificação baseia-se unicamente no tempo de retenção na coluna. No entanto, há compostos diferentes que possuem o mesmo tempo de retenção, o que causa dúvida sobre a natureza dos compostos separados pelo detetor [47]. Neste trabalho o GC foi acoplado à espectrometria de massa (MS).

A combinação das duas técnicas num único sistema GC-MS, forma um instrumento capaz de separar e identificar os componentes de uma mistura (Figura 15).



Figura 15 - Equipamento GC-MS usado para a análise das resinas.

A técnica GC-MS é das mais usadas para separar e identificar os componentes de misturas a partir de uma amostra de volume reduzido (0,1 -1  $\mu\text{L}$  para colunas capilares). Os constituintes são identificados por comparação com diferentes padrões de fragmentação, onde se relaciona os espectros obtidos nas análises, com bancos de dados (ou bibliotecas espectrais) de compostos já conhecidos. [48, 49]. Neste trabalho usou-se a biblioteca de dados NIST para a identificação dos compostos.

### 3.4.1. GC – Equipamento

Os principais constituintes do equipamento de cromatografia gasosa é um reservatório de gás de arraste sob pressão, pelo injetor, uma coluna cromatográfica, um forno para controlar a temperatura e por um detetor [47].

- **Injetor**

O primeiro elemento é o injetor onde a amostra é introduzida utilizando uma seringa. A agulha da seringa perfura o septo e a solução é imediatamente vaporizada. Os métodos de injeção mais usados são o método “split” e o método “splitless”. O método de injeção é escolhido dependendo da concentração das espécies a analisar na amostra. No método “split” parte da amostra vai para a coluna e outra porção sai do injetor a partir de uma válvula, e permite fazer diluições. Este modo é usado quando a quantidade do soluto na amostra é elevada. No método “splitless” todo o volume injetado vai para a coluna [47].

- **Coluna**

Depois de injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação.

Em GC, a fase móvel é um gás de arraste inerte (árgon, hélio, nitrogénio ou hidrogénio) que circula com um fluxo constante que arrasta os componentes da mistura a analisar por toda a coluna e faz com que estas interajam com a fase estacionária. No caso de GLC a fase estacionária é um líquido que na forma de um filme muito fino vai revestir as paredes internas da coluna, composta por sílica.

A coluna usada para a fase estacionária pode ser do tipo capilar ou empacotada dependendo da quantidade de amostra que se pretende injetar e da resolução pretendida. As colunas empacotadas contêm um enchimento sólido granular que constitui a fase estacionária, no entanto apresentam uma menor resolução que as capilares. As colunas capilares ou tubulares abertas apresentam uma forma helicoidal em vidro, sílica fundida, nylon ou aço inoxidável e não apresentam um enchimento sólido. As colunas capilares apresentam uma resolução superior, ausência da contribuição de difusão em turbilhão na altura de um prato teórico, é necessária menor quantidade de fase estacionária e ocorre uma menor perda de pressão em relação às colunas empacotadas.

É devido às diferentes afinidades que a fase estacionária estabelece com cada componente de uma mistura e às diferentes temperaturas de ebulição dos compostos, que estes são separados, e



eluídos a tempos de retenção diferentes [50, 51]. Para a análise das resinas usou-se a coluna capilar para obter melhor resolução.

- **Detetor**

Depois dos componentes da mistura percorrerem a coluna cromatográfica e as espécies presentes na solução serem separadas, estas são detetadas utilizando um detetor. Os sinais resultantes são convertidos e registados em função do tempo num computador obtendo um cromatograma. O detetor deve responder rapidamente, ser reprodutível, apresentar um limite de linearidade alto e um nível de quantificação baixo. O detetor usado para a análise das resinas foi a espectrometria de massa [47].

Na Tabela 8 encontra-se o equipamento usado na análise GC-MS assim como as respetivas informações.

Tabela 8 - Equipamento usado no GC-MS.

<b>Material</b>	<b>Equipamento</b>
<b>Equipamento GC-MS</b>	Varian 450 – GC Gas Chromatograph
<b>Coluna</b>	Zebron, Phenomenex Dimensões = 30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m
<b>Equipamento MS acoplado</b>	Varian 4000 performance
<b>Sistema de aquisição e tratamento dos dados</b>	Workstation Toolbar

### 3.5. Espectrometria de massa (MS)

O método espectrometria de massa (MS) envolve a ionização da amostra e separação dos iões formados, de acordo com a sua massa/carga ( $m/z$ ) permitindo, por conseguinte, detetá-los qualitativa e quantitativamente pela sua respetiva  $m/z$  através de um detetor.

Em MS a inserção da amostra pode ser diretamente através do uso de uma seringa, no caso de amostra ser constituída por um único composto, no entanto as misturas terão de sofrer primeiro a separação dos compostos acoplando outra técnica. Neste trabalho o método MS foi usado acoplado ao GC e ao HPLC.

No GC-MS a entrada da amostra ao MS é mantida a altas temperaturas, para assegurar que o composto se mantém volátil. Depois de inserida, a amostra segue para a fonte de ionização para ser ionizada, os fragmentos gerados na fonte de ionização são transportados para o analisador para serem

separados que posteriormente são enviados para o detetor, onde dão origem a um espectro depois do tratamento de dados (Figura 16) [51].

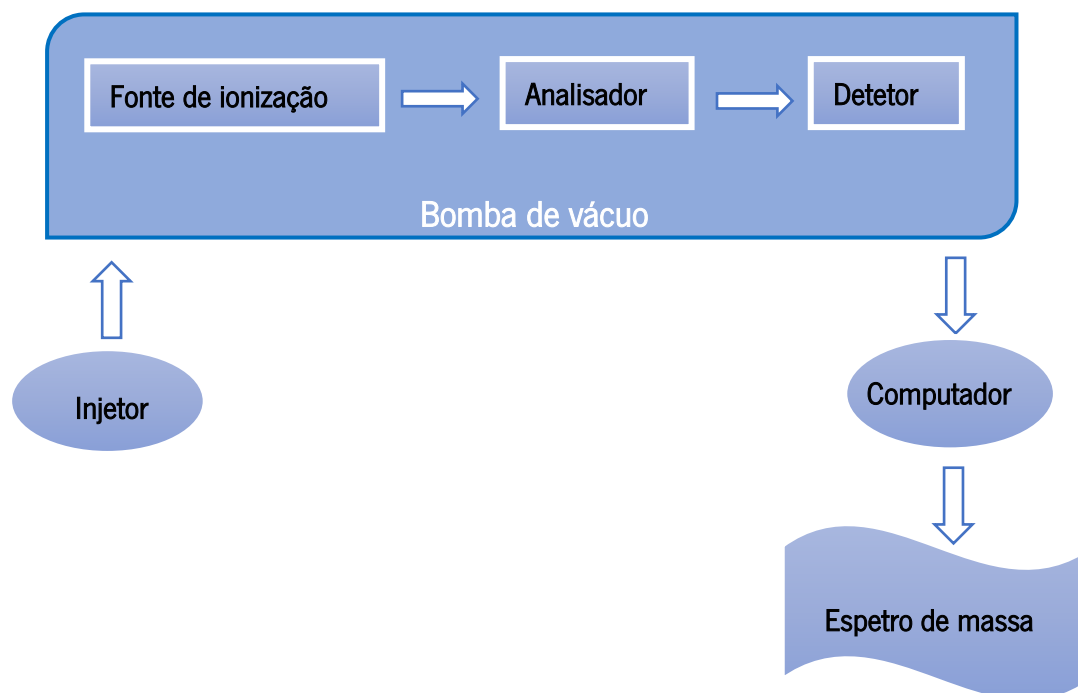


Figura 16 - Diagrama de um Espetrómetro de Massa e os diferentes componentes funcionais.

- **Fonte de ionização**

A fonte de ionização é selecionada de acordo com a natureza química do composto e da compatibilidade com o equipamento. Quando o método não é adequado pode não ser possível obter um espectro de massa ou então obtém-se um espectro de baixa qualidade. A fonte de ionização usada no MS acoplado ao GC foi o impacto eletrónico (EI).

A técnica EI é muito usada para compostos orgânicos voláteis, consiste em atingir a amostra no estado gasoso com um feixe de eletrões de elevada energia, levando à perda de um eletrão da molécula e produzindo o ião radicalar  $M^+$ .



É um método muito aplicado e estudado devido à elevada reprodutividade, pode ser aplicado a todos os compostos voláteis e existem bibliotecas muito completas de EI.

Para HPLC-MS a técnica de ionização foi a ionização por eletrospray (ESI).

Na técnica ESI o composto em solução é introduzido na fonte de ionização, através de um capilar muito fino. A solução sai do capilar sob a forma de nebulização, e por aplicação de diferença de potencial elevada no capilar, formam-se gotículas carregadas e o solvente será evaporado com a ajuda de um gás auxiliar. Os íões resultantes da amostra, após a evaporação do solvente seguem para o analisador (Figura 17) [51].

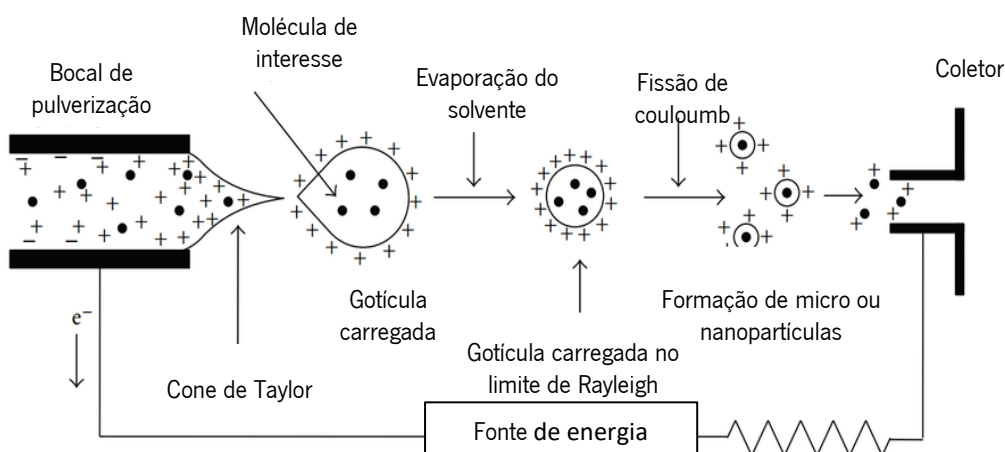


Figura 17 - Esquema do funcionamento da técnica de ionização por eletrospray (Adaptado da referência [63]).

- **Analisador**

O analisador tem como função a separação dos íões formados pela ionização em função do seu valor  $m/z$ , através da variação do momento angular, da energia cinética ou da velocidade dos íões.

O analisador usado para a técnica HPLC-MS e GC-MS foi o *Ion Trap*, que tem como função isolar um íão com um valor específico de  $m/z$ . Nesta técnica a separação dos íões é conseguida através da captura e estabilização de íões numa determinada zona do analisador. Para isso, é aplicado um campo elétrico oscilante, formando uma espécie de cavidade onde os íões formados oscilam de acordo com uma trajetória estável. A trajetória dos íões depende da sua  $m/z$  e da voltagem aplicada. Ao alterar a voltagem aplicada na zona de captura, a trajetória pode ser perturbada, forçando a ejeção sequencial dos íões a partir da zona de captura em direção ao detetor [49, 52].

Na Tabela 9 encontra-se o equipamento usado na análise HPLC-MS assim como as respectivas informações.

Tabela 9 - Equipamento usado para as análises HPLC-MS.

<b>Material</b>	<b>Equipamento</b>
<b>Cromatógrafo de HPLC-MS</b>	Marca Finnigan SURVEYOR com PDA Plus
<b>Detetor de massa</b>	Thermo Finnigan LXQ
<b>Coluna</b>	Phenomenex Kinetex 2,6 $\mu\text{m}$ C18 de dimensões 100 x 4,6 mm
<b>Sistema de aquisição de dados</b>	Xcalibur

O eluente usado para a análise HPLC-MS era constituído por uma mistura de água ultrapura e com 0,1 % de ácido acético e acetonitrilo. Utilizou-se um fluxo de 0,3 mL/min. A Figura 18 mostra o equipamento HPLC-MS usado para as análises efetuadas.



Figura 18 - Equipamento HPLC-MS usado neste trabalho.

### 3.6. Microextração em fase sólida (SPME)

O método usado para a extração dos compostos voláteis das resinas foi a extração em fase sólida usando um dispositivo manual de SPME. Esta técnica é de extração e/ou pré-concentração de amostras para utilizar em métodos de análise química como a GC para a posterior separação, detecção, identificação e quantificação.

O dispositivo consiste num pedaço de sílica fundida recoberta com filmes de sorventes poliméricos como polidimetilsiloxano (PDMS) ou de dispersões de sólidos adsorventes como o carvão ativo grafitizado (Carboxen) ou resina poliestireno-divinilbenzeno (DVB) em aglutinantes poliméricos. A fibra coberta com o sorvente é colada na ponta de um microtubo de aço inox adaptado a uma agulha hipodérmica, formando o conjunto de fibra para SPME. O conjunto da fibra é montado em um aplicador similar a uma microsseringa convencional, a pressão no êmbolo desse aplicador faz com que o microtubo que tem a fibra de sílica corra para o exterior da agulha hipodérmica, expondo a fibra coberta de sorvente (Figura 19).

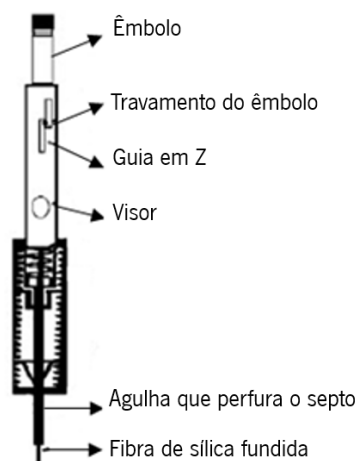


Figura 19 - Dispositivo de Microextração em fase sólida [52].

Os sorventes são materiais sólidos que possuem a capacidade de reter os compostos químicos na sua superfície. Uma das principais características dos sorventes é a área superficial, pois uma superfície porosa extrai maior quantidade de analitos o que faz com que a eficiência de sorção aumente.

Neste trabalho foi usado SPME de extração direta, em que a fibra sorvente foi imersa nas amostras gasosas, que se difundem diretamente da matriz da amostra para o revestimento da fibra no qual são concentrados. As espécies químicas presentes na amostra são retidas pelo filme que recobre a fibra até ser atingido equilíbrio entre as fases, que é quando idealmente a massa das espécies sorvidas pela fibra é proporcional à sua concentração original na amostra na fase gasosa, desde que as condições experimentais sejam cuidadosamente controladas.

Após a extração dos analitos, a fibra é recolhida do interior da agulha hipodérmica do dispositivo e exposta ao interior do injetor aquecido do GC. Os analitos extraídos são dessorvidos diretamente no GC [52].

As resinas V70 e V82 foram analisadas por 3 fibras diferentes:

- **Fibra 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS** (voláteis e semi-voláteis C3 – C20)
- **Fibra 75  $\mu\text{m}$  Carboxen/PDMS** (compostos de baixo peso molecular)
- **100  $\mu\text{m}$  PDMS** (compostos de baixo peso molecular e muito voláteis)

### 3.7. Reagentes e Solventes

Na Tabela 10 encontram-se os reagentes usados para preparar os eluentes da CI, assim como os reagentes utilizados na preparação das soluções padrão com a informação relativa à fórmula, massa molecular, pureza e marca.

As soluções foram preparadas com água ultrapura.

Tabela 10 - Lista dos reagentes usados para as análises em CI, assim como a respetiva informação.

Reagente	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	98,97	Fisher Scientific
Ácido metanosulfónico	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	96,11	≥99,50	Sigma-Aldrich
Fluoreto de sódio	NaF	41,99	99,00	Sigma-Aldrich
Nitrito de sódio	NaNO <sub>2</sub>	69,00	>99,00	Chem-Lab
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>	84,99	99,50	Chem-Lab
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	99,50	Panreac
Brometo de potássio	KBr	119,01	99,50	Panreac
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	99,00	Panreac
Fosfato monossódico	H <sub>2</sub> NaPO <sub>4</sub>	119,98	99,00	Acros organics

Acetato de sódio	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	136,08	99,80	Riedel-deHaen
Ácido succínico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118,09	≥99,00	Fluka Chemika
Ácido málico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	134,09	99,00	Sigma-Aldrich
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	99,80	Riedel-deHaen
Ácido Fórmico	HCOOH	46,03	98,00	Panreac
Ácido adípico	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	146,14	99,00	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Lítio	LiOH	23,95	98,00	Acros organics
Cloreto de amónio	NH <sub>4</sub> Cl	53,49	99,80	Merck
Cloreto de potássio	KCl	74,55	99,50	Chem-Lab
Sulfato de Magnésio	MgSO <sub>4</sub>	120,37	97,00	Panreac
Cloreto de Cálcio	CaCl <sub>2</sub>	110,98	99,50	José Manuel Gomes dos Santos

Na Tabela 11 encontra-se o equipamento usado para a preparação dos eluentes e das soluções padrão assim como, as respetivas informações.

Tabela 11 - Material e equipamento usado para preparar os eluentes e soluções.

Material	Equipamento
Balança	Balança Analítica <i>Precisa 40SM-200A</i> ( $\pm 0,00001$ g)
Aparelho de purificação de água	Millipore, onde se obtém água purificada com 18,2 M $\Omega$ .cm.
Micropipeta	Biopette autoclavable (10 - 100 $\pm 0,8$ $\mu$ L)
Micropipeta	VWR Ergonomic High-Performance (100 - 1000 $\pm 0,4$ $\mu$ L)

### 3.7. Amostras

As amostras usadas para as análises basearam-se nos 5 diferentes condensadores mais produzidos atualmente pela Vishay. Assim começou-se por analisar os condensadores completos (copo, bobina e resina) e individualmente os copos e as resinas que constituem os condensadores. Na Tabela 12 encontram-se listadas as amostras usadas para o estudo, uma foto, a nomenclatura usada para diferenciar as amostras e as respetivas técnicas usadas na análise.

Tabela 12 - Lista das amostras analisadas nas diferentes técnicas.

Amostras	Foto das amostras	Nomenclatura das amostras	Técnicas usadas
Condensadores		V06	CI
		V10	HPLC UV-Vis
		V70	
		V80	
		V82	
Copos		Copo V06	CI
		Copo V10	HPLC UV-Vis
		Copo V70	
		Copo V80	
		Copo V82	
Resinas		Res V06	CI
		Res V10	HPLC UV-Vis
		Res V70	HPLC-MS
		Res V80	
		Res V82	
		Res V70	GC-MS
		Res V82	



### 3.8. Extração dos compostos iónicos

Para a extração dos compostos iónicos foram usados dois procedimentos diferentes. A primeira extração foi baseada na norma: IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL - Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method. Esta norma foi usada para analisar os condensadores completos, os copos e as resinas. Efetuou-se duas extrações com soluções diferentes: uma extração com a solução 25:75 v/v IPA/H<sub>2</sub>O (álcool isopropílico/água) para usar no CI; e a outra com a solução 75:25 v/v IPA/H<sub>2</sub>O para usar no HPLC-MS e para injetar também no CI para comparar com a outra proporção usada. Estas soluções foram conservadas no frio.

Usaram-se embalagens transparentes de polietileno tereftalato (PET) da marca Ampac, de dimensões 6,5 x 8 cm para proceder à extração.

#### **Procedimento baseado na norma: IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL**

1. Calcular a área de superfície de cada amostra.
2. Adicionar 0,5 mL/cm<sup>2</sup> de solução de extração numa embalagem de PET, com a respetiva amostra.
3. Proceder à selagem da embalagem (Figura 20a).
4. Preparar um branco, só com a solução de extração.
5. Levar as amostras a banho-Maria a 80°C durante 1 h (controlar a temperatura com um termómetro) (Figura 20b).
6. Deixar arrefecer as amostras e armazenar as soluções em frascos de vidro esterilizados no frigorífico, devidamente rotulados, para posteriormente proceder às análises [53].



Figura 20 - Na imagem a) encontra-se a amostra selada num saco de PET com a solução de extração; na imagem b) mostra uma amostra em banho-maria.

O segundo procedimento usado foi baseado na norma: “5011-883J: EVALUATION AND ACCEPTANCE PROCEDURES FOR POLYMERIC MATERIALS”. Esta norma foi usada unicamente para analisar as resinas.

#### Procedimento baseado na norma: 5011-883J

1. Juntar 3 g de Resina com 150 mL de água ultrapura num balão de fundo redondo 250 mL;
2. Pôr o balão numa manta de aquecimento, colocar um condensador de refluxo e deixar em refluxo durante 20 h (Figura 21) [54].



Figura 21 - Resina com água ultrapura em refluxo.

### 3.9. Extração das amostras gasosas

Para a análise das resinas V70 e V82 usou-se o método SPME para recolher a amostra e a técnica GC-MS para detetar os compostos. Foram efetuadas extrações da resina isolada, do respetivo endurecedor e da resina junta com o endurecedor. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente e simulou-se o processo de cura das resinas no laboratório para estudar que compostos se formam no processo de cura.

As amostras foram pesadas (cerca de 0,1 g) para frascos de vidro com tampas que contém uma parte em borracha para entrar a fibra do holder, designados de vials (Figura 22). As extrações foram de 10 min.



Figura 22 - Vials usados para fazer a extração gasosa das resinas.

Os processos de cura para as Resinas V70 e V82 são diferentes. A amostra V70 foi colocada em banho-Maria com água a  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 6 h e depois foi colocada em banho-Maria com parafina a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$ , (Figura 23). Realizou-se uma extração dos 0 – 10 min e das 6:00 – 6:10 h (Figura 24).



Figura 23 - Na primeira placa de aquecimento mostra a resina V70 durante o processo de extração mergulhada no banho-maria de água, a segunda placa tem a parafina a 120 °C.

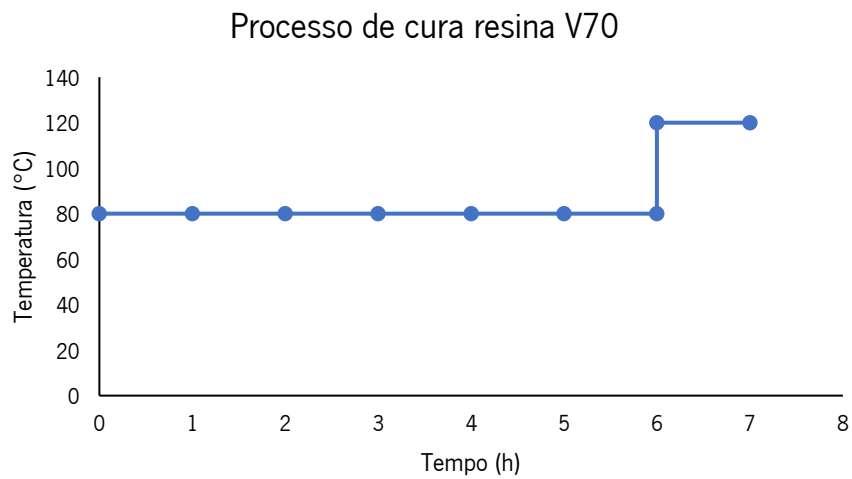


Figura 24 - Processo de cura da resina V70.

A amostra V82 foi colocada em banho-Maria com água a  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 2 h e depois foi colocada em banho-Maria com parafina a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$ . Realizou-se uma extração dos 0 – 10 min e das 2:00 – 2:10 h (Figura 25).

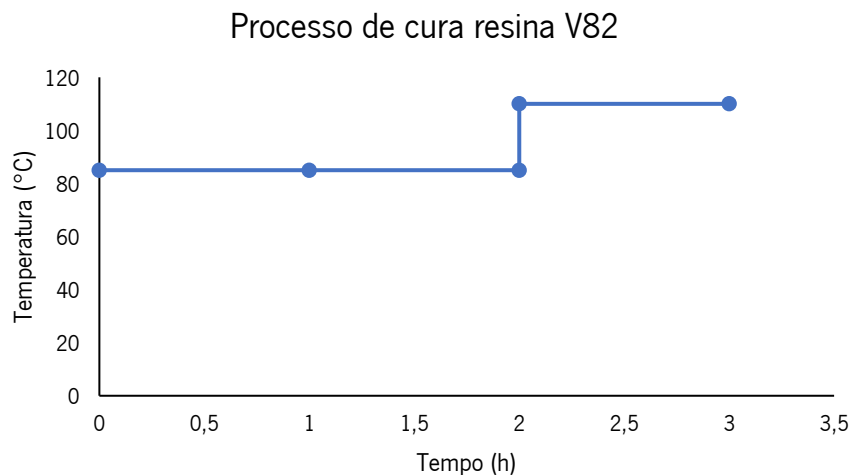


Figura 25 - Processo de cura da resina V82.

### 3.10. Validação do método analítico

Um dos principais requisitos em qualquer processo que envolva medições é a obtenção de dados de qualidade que alcancem os objetivos propostos. A exigência na obtenção de resultados analíticos fidedignos aumentou a necessidade crescente de se adquirir dados analíticos comparáveis, rastreáveis e fiáveis.

Nesse sentido, a validação de métodos analíticos tem como objetivo demonstrar, que o método é adequado aos requisitos exigidos para a aplicação pretendida, isto é, o processo de validação pretende demonstrar que o método se adequa à quantificação do analito na matriz num certo nível de concentração, com exatidão e precisão adequadas à finalidade em questão. Este processo é moroso, no entanto vital para dar credibilidade ao método analítico desenvolvido e aos resultados obtidos [55].

A validação de um método analítico consiste num processo pelo qual é estabelecido, no laboratório em estudo, que as características de desempenho do método atendem aos requisitos das aplicações analíticas pretendidas. Para tal, é necessário recorrer ao estudo dos parâmetros de desempenho do método [56].

No presente trabalho foram estudados os seguintes parâmetros: Curva de calibração e Linearidade, Sensibilidade, Gama de trabalho, Limite de deteção e Limite de quantificação, Repetibilidade.

### 3.11. Cálculo das Incertezas

A incerteza da medição representa o parâmetro associado a uma medida que caracteriza a dispersão de valores que podem ser atribuídos ao resultado da medição.

É fundamental determinar a incerteza para avaliar a confiança de um resultado, ter segurança nas decisões baseadas no seu uso, e comparar resultados de medidas. As incertezas de medição podem ter contribuições da amostragem, do instrumento de medição, do ambiente de análise, do operador, e de outras fontes [57].

As incertezas da concentração das soluções padrão dos compostos iônicos foram determinadas através da abordagem passo a passo.

Este método consiste em calcular primeiro as incertezas combinadas que é estimada usando toda a propagação das incertezas. Por último, calcula-se a incerteza expandida, que permite obter o intervalo de valores que podem ser atribuídos à medida.

Assim, os erros das concentrações foram calculados utilizando as Equações 5 e 6. Na Equação 5 é calculada a incerteza combinada ( $u_{cf}$ ), em que  $c_i$  é a concentração da solução padrão,  $c_f$  é a concentração da solução concentrada (solução padrão do ião),  $v_i$  é o volume pipetado da solução concentrada,  $v_f$  é o volume final pretendido e  $u(c_i)$  é a incerteza padrão da concentração da solução concentrada e  $u(v_i)$  e  $u(v_f)$  representam as incertezas padrão associadas ao material de medição usado. Na Equação 6 é calculada a incerteza expandida, em que  $k$  ( $=2$ ) é o fator de expansão.

$$u_{cf} = c_f \cdot \sqrt{\left(\frac{u(c_i)}{c_i}\right)^2 + \left(\frac{u(v_i)}{v_i}\right)^2 + \left(\frac{u(v_f)}{v_f}\right)^2} \quad \text{Equação 5}$$

com,  $u(c_i) = \frac{\text{erro solução concentrada}}{\sqrt{3}}$ ,  $u(v_i) = \frac{\text{erro micropipeta}}{\sqrt{3}}$  e

$$u(v_f) = \sqrt{\left(\frac{\text{erro dito pelo fabricante}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\text{volume do balão} \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$U_{cf} = k \times u_{cf} \quad \text{Equação 6}$$

As incertezas dos parâmetros das curvas de calibração foram determinadas através dos desvios padrão e considerando o valor de *t-Student* para 95% de nível de confiança.

Para definir as equações das retas de calibração, utilizou-se a Equação 7 de modo a determinar o declive (b) e a Equação 8 para determinar a ordenada na origem (a). As incertezas associadas à ordenada na origem e ao declive são  $a \pm t_{(n-2)}s_a$  e  $b \pm t_{(n-2)}s_b$ , respetivamente, utilizando-se as Equações 9 e 10.

$$b = \frac{\sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 7}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{Equação 8}$$

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Equação 9}$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}, \text{ em que } s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad \text{Equação 10}$$

A equação da reta com as incertezas do declive e da ordenada na origem é representada segundo a Equação 11.

$$y = (b \pm t s_b) x + (a \pm t s_a) \quad \text{Equação 11}$$

em que, t representa o parâmetro da distribuição estatística t de *Student*, para uma probabilidade de 95% e para um número de graus de liberdade igual a n-2 onde, n representa o número de padrões utilizados na reta de calibração.

O coeficiente de correlação (r) utilizado para avaliar a qualidade do ajuste, apresenta valores entre -1 e 1 e geralmente considera-se como critério de aceitação um valor superior a 0,995 em módulo [57, 58]. O coeficiente de correlação foi calculado pela Equação 12.

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]}} \quad \text{Equação 12}$$

## *Capítulo 4* – Discussão e Resultados

---



## 4.1. Validação do método

### 4.1.1. Curvas de calibração e Linearidade

Em análises quantitativas, a calibração revela a forma como a resposta se relaciona com a concentração ou uma quantidade de substância conhecida. Pode variar de diferentes formas: linear, curvilínea, quadrática, variação logarítmica, entre outras.

Neste processo, as soluções padrão de calibração são medidas no mesmo equipamento e nas mesmas condições que as amostras. Estabelece-se um gráfico de calibração (sinal do equipamento em função da concentração) e determina-se a concentração da espécie nas amostras, por interpolação [56].

Para a preparação das curvas de calibração foram preparadas soluções mãe concentradas e a partir destas prepararam-se soluções stock de menor concentração, que foram usadas para efetuar várias soluções padrão, de diferentes concentrações em balões volumétricos de 10 mL. (Anexo 1)

Na Figura 26 encontram-se representadas algumas das curvas de calibração obtidas para os iões e ácidos orgânicos fracos analisados.

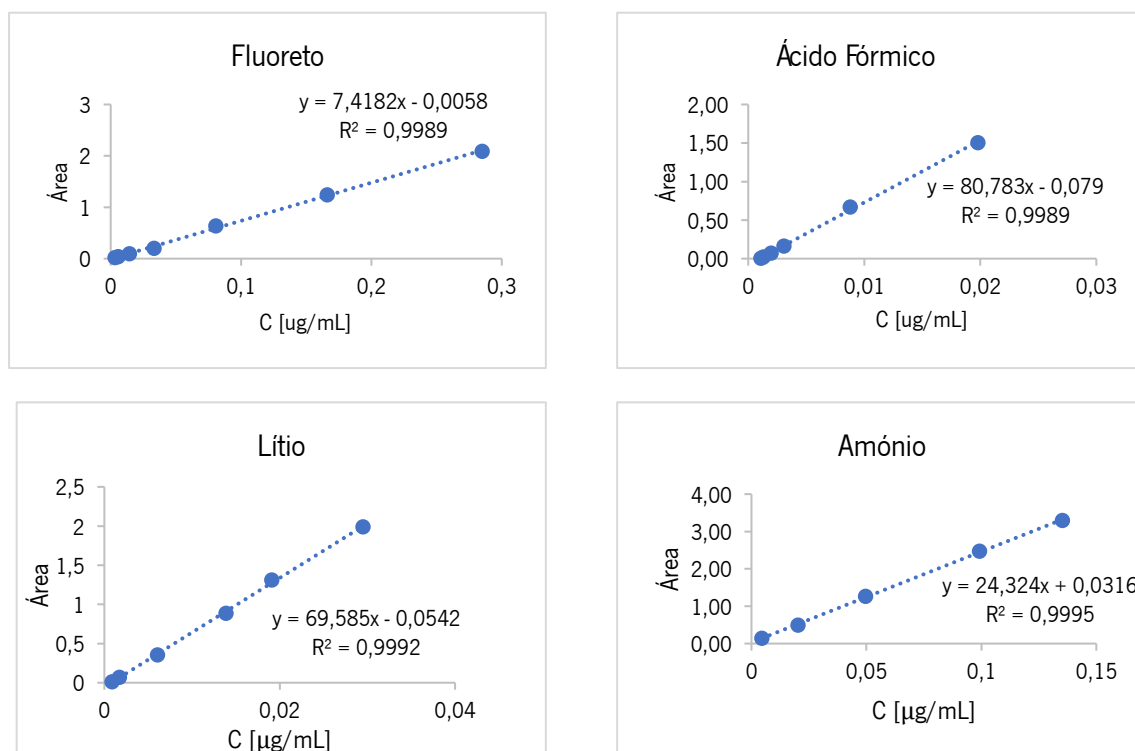


Figura 26 - Curvas de calibração obtidas através das áreas dos padrões em função da concentração do ião Fluoreto, do ácido fórmico e dos catiões lítio e amónio.

Para os padrões de menor concentração fizeram-se 4 injeções de cada padrão para calcular posteriormente os limiares analíticos, e os restantes padrões foram injetados em duplicado e registou-se a área obtida em cada cromatograma.

Os valores usados para traçar a curva de calibração foram a média das áreas obtidas de cada padrão em função da concentração. Os parâmetros obtidos relativos às curvas de calibração estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos relativamente às curvas de calibração e as respetivas incertezas associadas.

Componentes	Declive (b)	Ordenada na origem (a)	Coefficiente de correlação (r)	Equação da reta (y = bx + a)
Fluoreto	7,4 ± 0,3	- 0,01 ± 0,04	0,9994	y = 7,4x - 0,01
Ácido Fórmico	80 ± 4	- 0,08 ± 0,03	0,9994	y = 80x - 0,08
Cloreto	9,6 ± 0,3	- 0,06 ± 0,06	0,9995	y = 9,6x - 0,06
Ácido Adípico	15,9 ± 0,4	0,04 ± 0,02	0,99992	y = 15,9x + 0,04
Ácido Succínico	3,7 ± 0,2	- 0,02 ± 0,04	0,9992	y = 3,7x - 0,02
Nitrato	6,0 ± 0,3	- (0,5 ± 3,9) x 10 <sup>2</sup>	0,9990	y = 6,0x - 0,5
Sulfato	11,2 ± 0,8	- 0,2 ± 0,2	0,997	y = 11,2x - 0,2
Lítio	70 ± 3	- 0,05 ± 0,04	0,9996	y = 70x - 0,05
Sódio	48 ± 3	(0,5 ± 16,6) x 10 <sup>2</sup>	0,998	y = 48x + 0,5
Amónio	24 ± 1	0,03 ± 0,08	0,9997	y = 24x + 0,03
Potássio	21 ± 1	0,06 ± 0,09	0,9993	y = 21x + 0,06

A linearidade de um método analítico é definida como a capacidade de este obter resultados diretamente proporcionais à concentração de analito, dentro de um intervalo especificado.

Para avaliar a linearidade pode-se recorrer à análise visual gráfica das curvas de calibração, ou recorrer ao coeficiente de correlação, executando-se um teste de significância onde a hipótese nula (H0) é r=0 (não há correlação). Este teste deve ser bem interpretado e a curva de calibração deve conter no mínimo 5 padrões [55, 56].

No teste de significância determina-se o valor de t pela Equação 13.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Equação 13}$$

O valor calculado é posteriormente comparado com o valor de t tabelado na tabela teste two-tailed para n-2 de número de graus de liberdade.

Quando t calculado for superior ao t tabelado então existe correlação entre x e y e a hipótese nula é rejeitada. Se t calculado for menor ou igual a t tabelado então não existe correlação entre x e y e a hipótese nula é aceite.

Visualmente as curvas de calibração parecem seguir uma função linear, não apresentando outliers. Os valores do coeficiente de correlação ( $r$ ) são superiores a 0,995, pelo que são considerados satisfatórios pelo Guia Relacre [56].

O teste da hipótese nula foi aplicado em todas as curvas de calibração e foi rejeitada, ou seja, ficou provado que existe correlação entre  $x$  e  $y$ .

#### 4.1.2. Gama de trabalho e sensibilidade

A gama de trabalho corresponde ao intervalo no qual o método fornece resultados com uma incerteza aceitável. Quando se utiliza uma metodologia que envolve a realização de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada através do teste de homogeneidade das variâncias.

Para modelos lineares, é recomendado a realização de dez pontos de calibração, não devendo ser menor que 5, distribuídos igualmente ao longo do intervalo de concentrações. O primeiro e o último padrão devem ser analisados em dez réplicas independentes [56].

As variâncias associadas ao primeiro e último padrão ( $S_1^2$  e  $S_{10}^2$ ) são calculadas para verificar se existem diferenças significativas entre elas recorrendo ao cálculo do valor de PG (razão entre variâncias) dado pelas Equações 14 ou 15, de modo a PG ser sempre superior a 1.

$$PG = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ se, } S_{10}^2 > S_1^2 \quad \text{Equação 14}$$

$$PG = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ se, } S_{10}^2 < S_1^2 \quad \text{Equação 15}$$

Seguidamente, compara-se o valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher (twotailed), para  $n-1$  graus de liberdade. Se PG for menor ou igual à F tabelado, conclui-se que as diferenças entre as variâncias não são significativas e a gama de trabalho está ajustada. No caso de PG ser superior a F, as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser ajustada, devendo ser reduzida até que a diferença das variâncias do primeiro e último padrão permitirem que o valor de PG seja inferior a F [57].

A sensibilidade é definida como a razão entre a variação da resposta ( $\Delta L$ ) e a variação de concentração ( $\Delta C$ ) correspondente (Equação 16). Permite avaliar a capacidade de um método distinguir pequenas diferenças de concentração do analito.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad \text{Equação 16}$$

Quando o modelo é linear, a sensibilidade é constante ao longo de toda a gama de trabalho e é igual ao declive da reta de calibração. Quando o modelo é quadrático significa que a sensibilidade varia ao longo da gama de trabalho e é definida como sendo a derivada de primeira ordem da curva de calibração, nessa zona de concentrações.

Uma vez que temos somente equações de primeiro grau, a sensibilidade corresponde ao declive da reta de calibração [55, 56].

O método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação [56].

Na Tabela 14 encontram-se as gamas de trabalho ajustadas que se obteve para cada curva de calibração assim como a respetiva sensibilidade.

Tabela 14 - Gamas de trabalho obtidas para as curvas de calibração e a respetiva sensibilidade.

Compostos	Gama de trabalho ( $\mu\text{g/mL}$ )	Sensibilidade
Fluoreto	0,05 – 0,28	7,4
Ácido Fórmico	0,0004 – 0,02	80
Cloreto	0,002 – 0,40	9,6
Ácido Adípico	0,007 – 0,11	15,9
Ácido Succínico	0,005 – 0,35	3,7
Nitrato	0,009 – 0,31	6,0
Sulfato	0,006 – 0,60	11,2
Lítio	0,001 – 0,03	70
Sódio	0,01 – 0,09	48
Amónio	0,001 – 0,14	24
Potássio	0,001 – 0,16	21

Os compostos que apresentam as curvas de calibração com maior sensibilidade são o ácido fórmico e a do lítio. Por outro lado, as que apresentam menor são o ácido succínico e o nitrato.

#### 4.1.3. Limiares analíticos

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) o limite de detecção (LDD) corresponde ao valor mínimo de concentração de um analito que o método é capaz de diferenciar do ruído com um determinado nível de confiança, geralmente de 95%.

O limite de quantificação (LDQ) é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um determinado nível de precisão e exatidão. A gama entre o LDD e o LDQ é considerada uma zona de detecção qualitativa, e não quantitativa.

Os limiares analíticos podem ser calculados de diferentes formas de acordo com as metodologias usualmente utilizadas num laboratório.

Neste trabalho, foram feitas 4 réplicas de um branco fortificado, que consiste em adicionar uma concentração muito baixa de analito ao branco, e obtiveram-se os o limite de detecção e quantificação segundo as Equações 17 ou 18, respetivamente [58].

$$LDD = 3 s_0 \quad \text{Equação 17}$$

$$LDQ = 10 s_0 \quad \text{Equação 18}$$

em que,  $s_0$  é o desvio padrão associado. Os valores obtidos das equações foram substituídos na equação da reta de calibração correspondente, a fim de obter os limiares analíticos em unidades de concentração.

Os limiares analíticos obtidos para as curvas de calibração em  $\mu\text{g/mL}$  estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Limiares analíticos obtidos para as retas de calibração.

Curva de calibração	Limite de Detecção ( $\mu\text{g/mL}$ )	Limite de Quantificação ( $\mu\text{g/mL}$ )
Fluoreto	0,002	0,005
Ácido Fórmico	0,0001	0,0004
Cloreto	0,0006	0,002
Ácido Adípico	0,002	0,007
Ácido Succínico	0,002	0,005
Nitrato	0,003	0,009
Sulfato	0,002	0,006
Lítio	0,0004	0,0009
Sódio	0,004	0,01

<b>Amónio</b>	0,0003	0,001
<b>Potássio</b>	0,0003	0,001

#### 4.1.4. Precisão

A precisão de um método analítico é o parâmetro que avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Este parâmetro é importante pois possibilita decidir se o método analítico é confiável ou não para o objetivo da análise.

No presente estudo a precisão do método de análise foi verificada em termos de repetibilidade para amostras e padrões analisados para a curva de calibração.

A repetibilidade consiste no estudo da aproximação entre resultados de medições sucessivas da mesma medida, realizada nas mesmas condições de análise em curtos intervalos de tempo, ou seja, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento e os mesmos reagentes.

Para se determinar a repetibilidade efetua-se uma série de medições nas condições anteriormente descritas. É calculado o valor de  $s_r$ , que corresponde ao desvio padrão das réplicas e é determinado o limite de repetibilidade ( $r$ ), usando a Equação 19, que é o valor a baixo do qual se deve situar, para um dado um nível de confiança (geralmente 95%), a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio ( $X_i$  e  $X_{i+1}$ ), obtidos em condições de repetibilidade.

$$r = 2,8 s_r \quad \text{Equação 19}$$

Aceitam-se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade se  $|X_i - X_{i+1}| \leq r$ . Todos os duplicados usados para traçar a curva de calibração respeitam esta condição, pelo que podemos afirmar que os valores apresentam repetibilidade.

Também a partir dos dados obtidos é possível determinar o coeficiente de variação de repetibilidade (CVr) pelo quociente entre o desvio padrão de repetibilidade e a média dos valores considerados de acordo com a equação 20.

$$CVr = 100 * \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{Equação 20}$$

em que,  $s$  corresponde ao desvio padrão das réplicas e  $\bar{x}$  a média das réplicas.

Os valores dos coeficientes de variação de repetibilidade são considerados satisfatórios quando inferiores a 10% [56, 57].

Esta condição foi verificada nos padrões mais diluídos e mais concentrados de cada curva de calibração, uma vez que foram feitas 4 réplicas de cada para calcular os limiares analíticos e para a

gama de trabalho de cada curva. Todos os conjuntos de réplicas apresentaram um CVr < 10%, pelo que confirma a repetibilidade dos valores obtidos.

## 4.2. Análise Iónica

A presença de contaminantes iónicos em equipamentos elétricos como os condensadores pode levar a fugas de corrente e à diminuição da resistência de isolamento entre os condutores. Para além disso, a presença de contaminantes como poeiras e resíduos derivados do manuseamento das amostras provocam a absorção de água e leva à formação de eletrólitos para a difusão de iões, causando falhas nos condensadores devido à corrosão. Neste sentido, é importante garantir que a concentração dos contaminantes iónicos presentes nas amostras estão dentro dos limites permitidos pelas normas [60].

Antes da análise qualitativa e quantitativa das amostras, procedeu-se a alguns testes para perceber qual seria a solução de extração que melhor se enquadrava com o tipo de amostras a analisar.

O procedimento de extração baseado na norma IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL - Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method, que recomenda usar como solução IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)) para a extração dos compostos iónicos. No entanto, a proporção usada pode ser ajustada dependendo da polaridade dos compostos presentes nas amostras a analisar.

De um modo geral, as substâncias polares dissolvem substâncias polares e as substâncias apolares dissolvem substâncias apolares, ou seja, semelhante dissolve semelhante. As soluções concentradas em álcool como é o caso da solução IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)) apresentam maior apolaridade, ou seja, são mais indicadas para dissolver substâncias pouco polares.

As amostras a analisar no CI são constituídas essencialmente por compostos inorgânicos e ácidos orgânicos fracos, ou seja, apresentam um carácter polar pelo que são dissolvidos mais eficientemente em substâncias polares. Neste sentido, uma solução IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v)) com maior polaridade devido à maior percentagem de H<sub>2</sub>O parece ser mais apropriada para proceder à extração dos compostos iónicos das amostras em questão.

Para perceber se as diferenças na polaridade do solvente acarretam alguma disparidade na análise das amostras, procedeu-se à avaliação da influência da proporção IPA/H<sub>2</sub>O na resposta dos padrões, nesse sentido procedeu-se à injeção de soluções com os padrões nas diferentes proporções.

A Figura 27 exhibe a resposta de uma solução de lítio, sódio, amónio e potássio dissolvidos em H<sub>2</sub>O (a preto), na proporção IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v)) (a vermelho) e a IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)) (a azul).

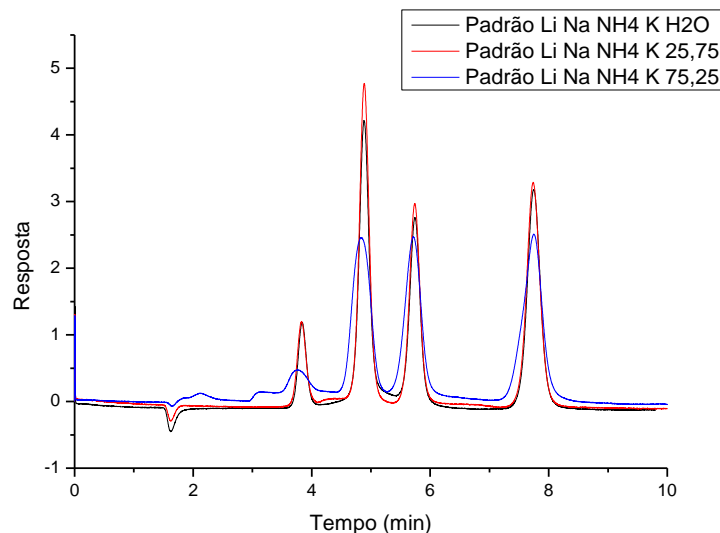


Figura 27 - Análise dos padrões (lítio, sódio, amônio e potássio) em diferentes proporções de IPA/H<sub>2</sub>O, na configuração catiónica.

Por observação do cromatograma da Figura 27 é visível que os padrões quando preparados em H<sub>2</sub>O ou na proporção IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v)), apresentam a mesma resposta, no entanto quando dissolvidos em IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)) os picos saem menos intensos e com menor definição.

As análises realizadas com a solução de extração com maior proporção de H<sub>2</sub>O apresentaram cromatogramas com uma linha de base melhor definida e picos mais intensos, ou seja, maior eficiência na análise dos padrões.

Também se procedeu à extração de amostras com as duas soluções diferentes, e observou-se que se obteve uma extração mais eficiente quando as amostras foram submetidas a uma extração com a solução IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v)). Assim a proporção IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v)) foi a selecionada para analisar as amostras deste trabalho.

#### 4.2.1. Padrões

Antes de proceder à injeção das amostras no cromatógrafo, preparou-se soluções padrão com os íões que são subjetivos de serem detetados, segundo a norma neste tipo de amostras.

O objetivo foi conhecer o tempo de retenção de cada composto e assim ser possível comparar com os tempos de retenção apresentados pelos picos das amostras.

Na Tabela 16 encontram-se listados os íões detetados nas amostras, assim como a concentração do íão em estudo e tempos de retenção obtidos. No anexo 2 apresenta-se um exemplo do cálculo da concentração do íão Fluoreto em µg/mL.



## Capítulo 4 – Discussão e Resultados

Tabela 16 - Lista dos iões detetados nas amostras, massa molecular, concentração usada e a respetiva incerteza do padrão injetado e o tempo de retenção obtido.

<b>Padrão</b>	<b>Massa Molar do ião (g/mol)</b>	<b>Concentração ± incerteza (µg/mL)</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Fluoreto	19,00	2,37 ± 0,09	2,4
Ácido Fórmico	44,03	22 ± 1	2,8
Cloreto	35,45	4,4 ± 0,1	4,6
Ácido Adípico	144,14	18,0 ± 0,3	8,8
Ácido succínico	116,07	29,0 ± 0,4	10,6
Nitrato	62,00	7,8 ± 0,2	11,1
Sulfato	96,06	12,0 ± 0,2	16,6
Lítio	6,94	0,34 ± 0,06	3,7
Sódio	22,99	1,15 ± 0,06	4,8
Amónio	18,04	0,90 ± 0,07	5,6
Potássio	39,10	2,0 ± 0,1	7,5

Na Figura 28 encontra-se um exemplo de um cromatograma com alguns dos padrões injetados, a fim de conhecer os seus tempos de retenção.

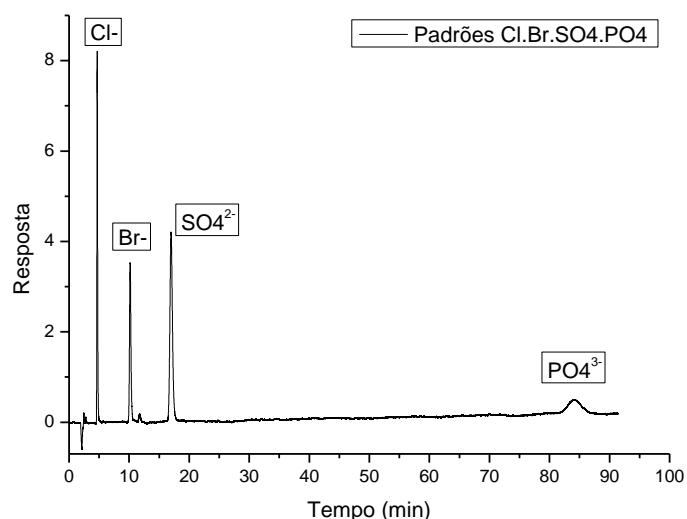


Figura 28 - Cromatograma aniônico obtido de uma solução com os padrões cloreto, brometo, sulfato e fosfato.

#### 4.2.2. Análise iônica qualitativa das amostras

Todas as amostras foram injetadas em triplicado a fim de avaliar a repetibilidade da técnica e aumentar a confiabilidade nos resultados. Na primeira injeção de cada amostra deixou-se correr cerca de 100 min para verificar se as amostras continham fosfato, que apresenta um tempo de retenção próximo dos 90 min, no entanto em nenhuma das amostras analisadas foi detectado o fosfato.

O branco (solução de IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v))) foi injetado sempre antes das amostras. Ao valor das áreas obtidas nas amostras foi retirado a contribuição do branco.

Na Figura 29 está um exemplo de um cromatograma das réplicas da amostra V82 na configuração aniônica.

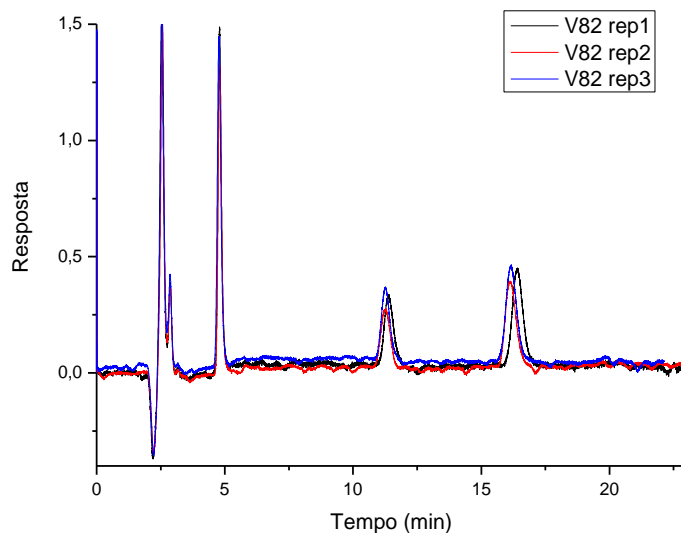


Figura 29 - Cromatograma da amostra V82 em triplicado, na configuração aniônica.

Através da comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos da amostra com os padrões é possível identificar a qual composto pertence cada pico da amostra. Assim no caso da amostra V82 será de prever que: o pico aos 2,4 min seja fluoreto; aos 2,8 min o ácido fórmico; o pico aos 4,6 min cloreto, aos 11,1 min nitrato e o pico aos 16,6 min o sulfato. No entanto para confirmar foi feita uma fortificação da amostra com os respetivos padrões, neste sentido se por exemplo o pico aos 2,4 min for fluoreto, este quando fortificado terá de sofrer um aumento linear do pico.

A Figura 30 exibe que os picos da amostra V82 (a preto) coincide com os padrões (a vermelho), mas para confirmar fortificou-se 1000  $\mu\text{L}$  de amostra V82 com 1000  $\mu\text{L}$  da solução com os padrões (a azul).

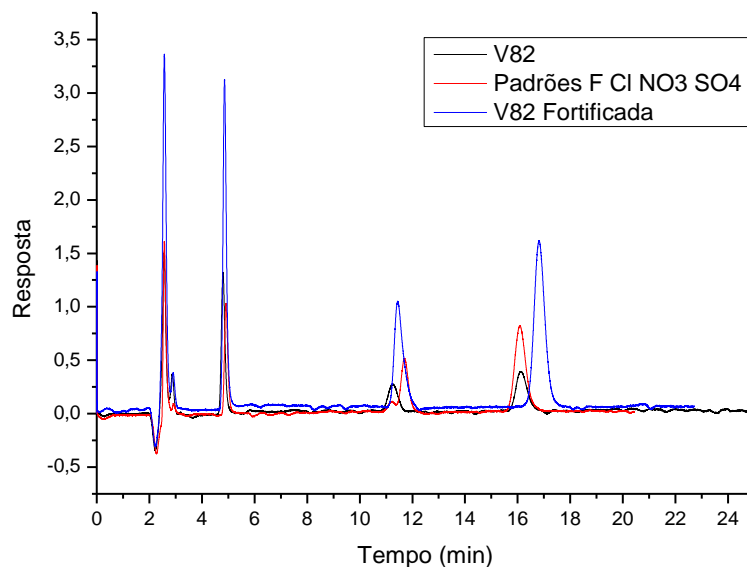


Figura 30 - Cromatograma da amostra V82 sobreposta com os padrões e fortificada, na configuração aniônica.

No cromatograma é visível que os picos da amostra V82 fortificada (a azul) aumentaram linearmente quando fortificados, o que prova que os iões presentes na amostra correspondem aos presentes no padrão.

Seguiu-se o mesmo procedimento na análise catiónica. Na Figura 31 está o cromatograma da amostra V80 (a preto) sobreposta com uma solução que continha os padrões de sódio, amónio e potássio (a vermelho). Após a fortificação de 1000  $\mu\text{L}$  da amostra V80 com 1000  $\mu\text{L}$  da solução com os padrões obteve-se o cromatograma da amostra V80 (a azul).

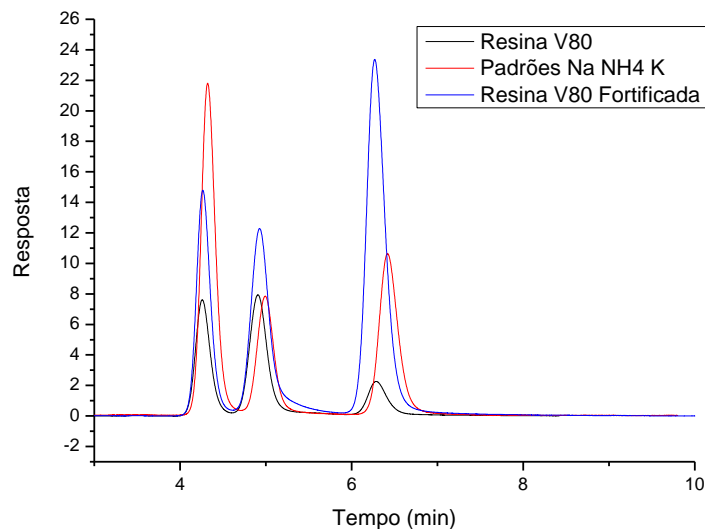


Figura 31 - Cromatograma da amostra V80 sobreposta com os padrões e fortificada, na configuração catiónica.

Neste cromatograma também se observa que os picos da amostra V80 fortificada aumentaram linearmente quando fortificados, o que prova que os iões presentes na amostra correspondem aos presentes no padrão.

Este foi o procedimento usado para analisar qualitativamente todas as amostras injetadas no CI tanto na configuração aniónica como na catiónica.

#### 4.2.3. Análise iónica quantitativa das amostras

Como já referido no capítulo 3 (materiais e métodos) foram usadas 2 normas diferentes para analisar as amostras. Foram analisadas amostras de condensadores, copos e resinas pela norma “IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL - Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method”. Pela norma “5011-883J: EVALUATION AND ACCEPTANCE PROCEDURES FOR POLYMERIC MATERIALS”, apenas procedeu-se à análise de amostras de resinas, uma vez que esta só é válida para analisar as resinas.

Cada norma apresenta diferentes limites de concentração permitidos para os iões, o objetivo de sujeitar as amostras a duas normas diferentes é garantir que independentemente do procedimento usado, as amostras não apresentem concentração iónica superior à permitida.

#### 4.2.4. Concentração das amostras na configuração catiónica

Depois do cálculo das áreas obtidas pelas amostras procedeu-se ao cálculo das respetivas concentrações através das curvas de calibração. As concentrações calculadas são apresentadas segundo as unidades correspondentes aos limites máximos de concentração permitido de cada norma, a fim de ser possível comparar os valores.

Assim para a norma IPC-TM-650 a concentração é expressa em  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  e para a norma 5011-883J serão apresentados em mg/kg, ou seja, em ppm.

Na Tabela 17 encontram-se as concentrações obtidas das amostras analisadas pela norma IPC-TM-650 na configuração catiónica.

Tabela 17 – Concentração e respetiva incerteza dos catiões nas amostras em  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , segundo a norma IPC-TM-650.

Amostras	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )			
	Lítio	Sódio	Amónio	Potássio
V06 condensador		0,016 ± 0,02	0,005 ± 0,001	0,025 ± 0,002
V10 condensador		0,020 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,036 ± 0,002
V70 condensador		0,031 ± 0,002	0,051 ± 0,002	0,031 ± 0,002
V80 condensador		0,0008 ± 0,0002	0,007 ± 0,001	0,004 ± 0,001
V82 condensador		0,035 ± 0,002	0,011 ± 0,002	0,024 ± 0,002
V06 copo		0,003 ± 0,002	0,005 ± 0,001	0,010 ± 0,002
V10 copo		0,007 ± 0,002	0,006 ± 0,001	0,033 ± 0,002
V70 copo		0,030 ± 0,002		
V80 copo		0,008 ± 0,0002	0,212 ± 0,002	
V82 copo		0,061 ± 0,002		
V06 resina		0,028 ± 0,002	0,231 ± 0,002	
V10 resina	0,0059 ± 0,0003		0,003 ± 0,001	
V70 resina	0,0008 ± 0,0003	0,041 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,004 ± 0,001
V80 resina		0,041 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,006 ± 0,001
V82 resina		0,062 ± 0,002	0,005 ± 0,001	0,032 ± 0,002

As resinas e os copos estudados são constituintes dos condensadores analisados, no entanto, as contaminações iónicas detetadas nos condensadores completos nem sempre correspondem às contaminações detetadas na análise das resinas e dos copos em separado. Isto deve-se ao facto de as

amostras não serem esterilizadas. Todas as amostras analisadas foram recolhidas da zona de produção de condensadores da Vishay, ou seja, estão em contacto com as mãos dos funcionários, poeiras que possam existir no meio e todo o tipo de contaminação proveniente do ar envolvente. Nesse sentido, o objetivo é que mesmo em contacto com contaminações, as amostras apresentem uma concentração de contaminação iónica inferior à permitida pelas normas usadas.

Na Figura 32 está representado um gráfico ilustrativo da contaminação catiónica dos condensadores analisados.

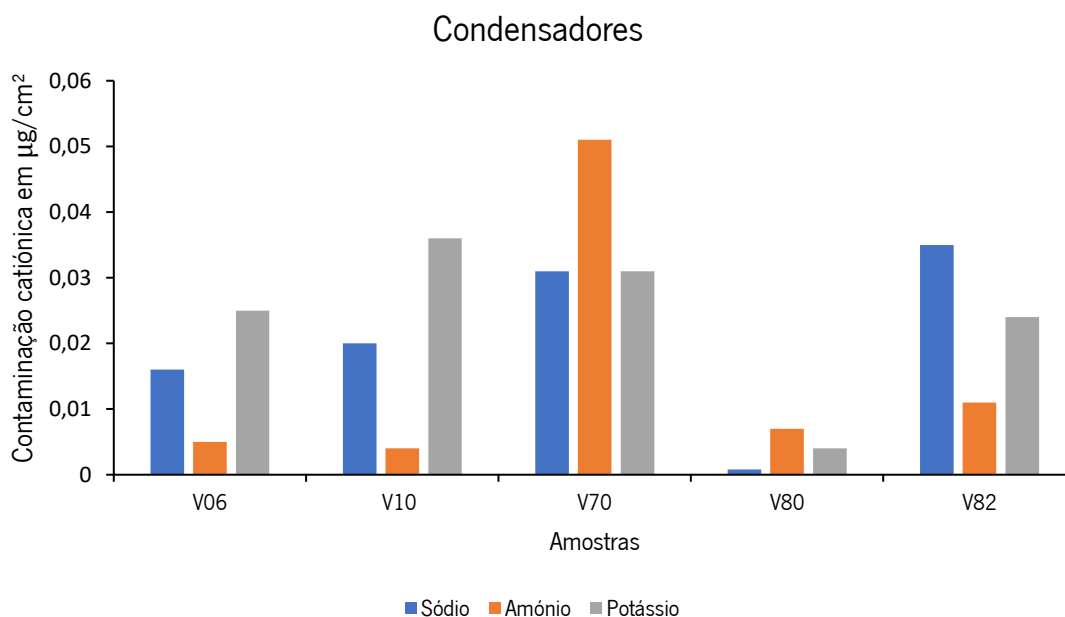


Figura 32 - Contaminantes catiónicos presentes nos condensadores.

Pela análise da Figura 32 é perceptível que em todos os condensadores foi detetado sódio, amónio e potássio, embora em proporções diferentes. A amostra V80 é a que apresenta menor contaminação catiónica de um modo geral. A amostra V10 é a que ostenta maior concentração de potássio, a V70 de amónio e a V82 de sódio. No entanto a V10 é a que apresenta menor quantidade de amónio e a V80 é a que contem menor concentração de sódio e potássio.

Na Figura 33 está representado um gráfico ilustrativo da concentração catiónica nas resinas analisadas.

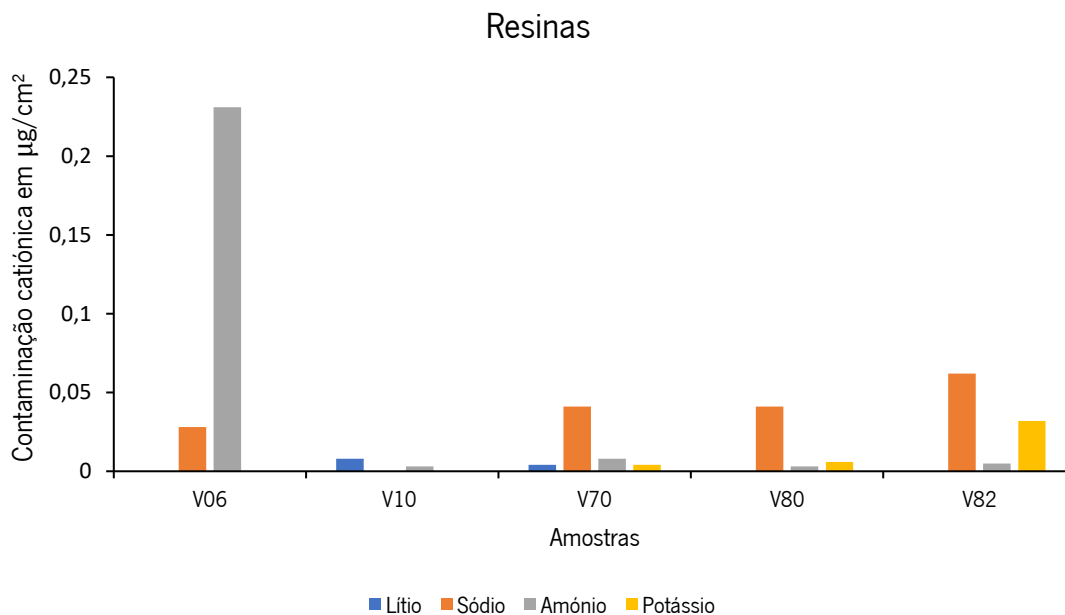


Figura 33 - Contaminantes catiónicos presentes nas resinas analisadas.

Na Figura 33 observa-se que o íon Lítio só foi detetado na resina V10 e na V70. O sódio não é detetado na resina V10, encontra-se em maior quantidade na resina V82 e em menor na resina V06. Relativamente ao íon amónio, este foi detetado em todas as resinas, no entanto em maior concentração na amostra V06 e em menor na amostra V10 e V80. O íon potássio não foi detetado na resina V06 e em menor na amostra V10 e V80. O íon potássio não foi detetado na resina V06 e apresenta-se em maior quantidade na amostra V82 e em menor na amostra V70.

A Figura 34 apresenta a distribuição dos contaminantes catiónicos nos copos das amostras.

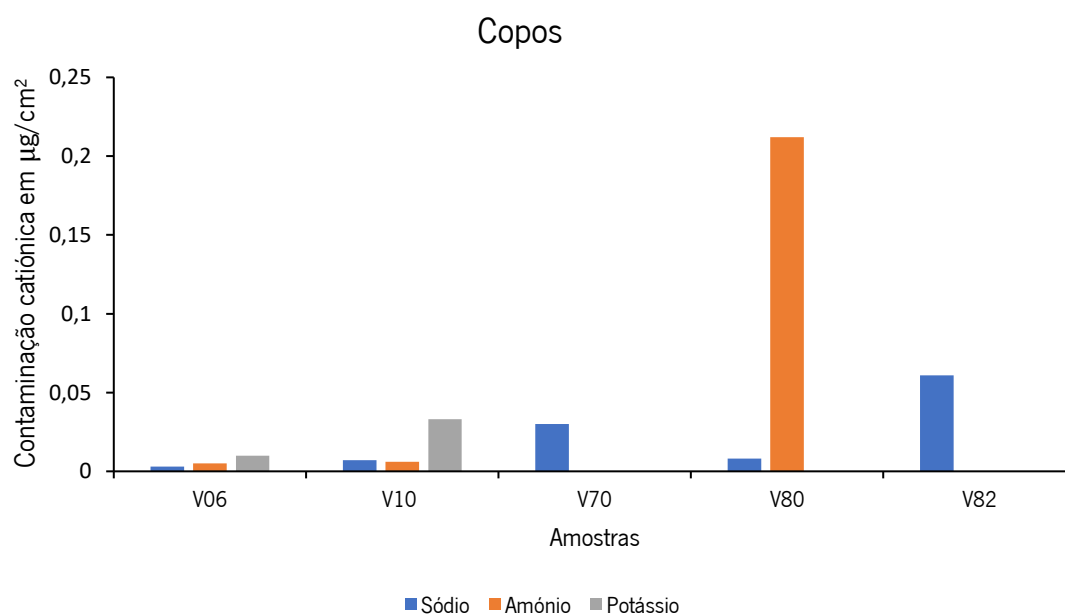


Figura 34 - Distribuição dos catiões detetados nos copos utilizados para diferentes condensadores.



Nas amostras dos copos o lítio não foi detetado em nenhuma amostra. O sódio foi detetado em todos os copos, mas em maior concentração no copo V82 e em menor no copo V06 e V10. O ião amónio não foi detetado nos copos V70 e V82, mas encontra-se em maior quantidade no copo V80 e em menor no copo V06. O potássio não é detetado nos copos V70, V80 e V82 e aparece em pequena concentração nos copos V06 e V10, sendo que apresenta maior concentração no V10.

Na Tabela 18 estão representados os limites máximos de contaminação catiónica permitida pela norma IPC-TM-650.

Tabela 18 - Limites máximos permitidos de contaminação catiónica pela norma IPC-TM-650 [53].

Espécies Iónicas	Limite Máximo de Contaminação
Sódio + Potássio	2 µg/cm <sup>2</sup>
Cálcio + Magnésio	3 µg/cm <sup>2</sup>

A norma IPC-TM-650 não apresenta limites de contaminação para todos os catiões detetados, como no caso do lítio e do amónio. Foram detetados os iões sódio e potássio na maioria das amostras, no entanto nas amostras a concentração do ião sódio em soma com o ião potássio foi sempre bastante inferior a 2 µg/cm<sup>2</sup>, ou seja, as amostras apresentam uma contaminação catiónica dentro dos valores permitidos.

Na Tabela 19 encontram-se as concentrações obtidas das resinas sujeitas ao procedimento baseado na norma 5011-883J.

Tabela 19 - Concentrações obtidas dos catiões presentes nas resinas.

Amostras	Concentração (ppm)			
	Lítio	Sódio	Amónio	Potássio
Resina V06		2,102 ± 0,002	1,233 ± 0,002	0,902 ± 0,001
Resina V10	0,1120 ± 0,0003	2,401 ± 0,002	0,705 ± 0,001	0,761 ± 0,001
Resina V70	0,0950 ± 0,0002	3,431 ± 0,002	0,521 ± 0,001	0,433 ± 0,001
Resina V80		2,400 ± 0,002	1,310 ± 0,001	0,951 ± 0,001
Resina V82		1,280 ± 0,002	0,461 ± 0,001	0,598 ± 0,002

A Figura 35 mostra um gráfico com os contaminantes catiónicos detetados nas resinas.

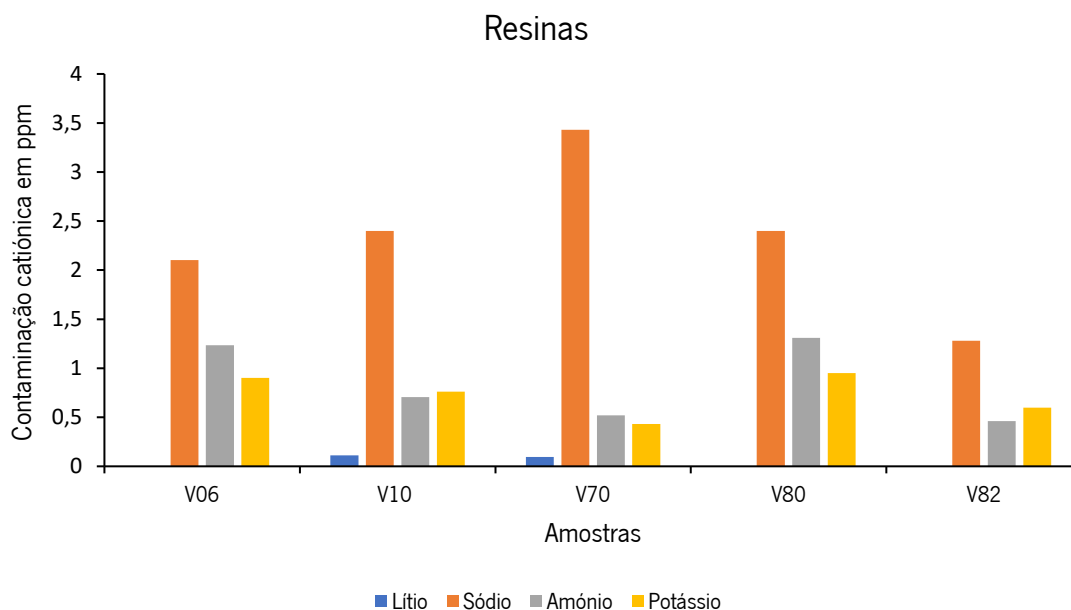


Figura 35 - Concentrações obtidas para as resinas na configuração catiónica, segundo a norma 5011-883J.

Através da análise dos contaminantes catiónicos detetados pelas duas normas, na análise das resinas, podemos verificar que todos os catiões detetados pela norma IPC-TM-650 também são detetados pela norma 5011-833J. A resina V10 e a V70 apresentam lítio nas análises efetuadas pelas duas normas diferentes. Com o método 5011-833J em todas as resinas foi detetado sódio, amónio e potássio e as proporções são bastante diferentes das obtidas pela norma IPC-TM-650.

A amostra V70 no método 5011-833J destaca-se pela maior concentração de sódio que as restantes resinas, enquanto que na norma IPC-TM-650 foi a resina V82 que apresentou maior quantidade deste catião.

Pela norma 5011-833J a resina V80 é a mais concentrada em amónio e a V80 e V06 em potássio, enquanto que pela norma IPC-TM-650 a V06 é a que apresenta mais quantidade de amónio e a V82 de potássio.

O procedimento usado pela norma 5011-833J permitiu detetar mais catiões do que a norma IPC-TM-650, mostrando assim uma maior capacidade de extração de compostos iónicos nas resinas.

Os limites máximos de concentração permitidos pela norma 5011-883J, encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Limites máximos permitidos de contaminação iônica pela norma 5011-883J [54].

Espécies Iônicas	Limite Máximo de Contaminação
Potássio	< 50 ppm
Sódio	< 50 ppm
Outros íões	< 5 ppm

Pela análise das concentrações obtidas nas resinas e comparando com os limites apresentados pela Tabela 20, podemos verificar que as resinas apresentam uma contaminação catiónica permitida pela norma.

#### 4.2.5. Concentração das amostras na configuração aniônica

Na Tabela 21 encontram-se as concentrações obtidas das amostras analisadas pela norma IPC-TM-650 na configuração aniônica.

Tabela 21 - Concentrações obtidas das amostras analisadas na configuração aniônica, segundo a norma IPC-TM-650.

Amostras	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )			
	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato
V06 condensador		0,009 $\pm$ 0,001	0,008 $\pm$ 0,001	0,016 $\pm$ 0,001
V10 condensador				0,006 $\pm$ 0,001
V70 condensador	0,036 $\pm$ 0,003	0,060 $\pm$ 0,002	0,026 $\pm$ 0,003	0,044 $\pm$ 0,001
V80 condensador			0,017 $\pm$ 0,003	0,002 $\pm$ 0,001
V82 condensador	0,016 $\pm$ 0,003	0,015 $\pm$ 0,002	0,006 $\pm$ 0,002	0,105 $\pm$ 0,001
V06 copo			0,002 $\pm$ 0,001	
V10 copo				0,0005 $\pm$ 0,0001
V70 copo	0,072 $\pm$ 0,003	0,193 $\pm$ 0,002		0,101 $\pm$ 0,001
V80 copo			0,017 $\pm$ 0,001	
V82 copo			0,010 $\pm$ 0,003	0,021 $\pm$ 0,001
V06 resina	0,139 $\pm$ 0,003	0,020 $\pm$ 0,002	0,146 $\pm$ 0,003	0,004 $\pm$ 0,001
V10 resina	0,209 $\pm$ 0,003	0,045 $\pm$ 0,002	0,045 $\pm$ 0,002	
V70 resina	0,020 $\pm$ 0,003	0,005 $\pm$ 0,001	0,013 $\pm$ 0,002	0,008 $\pm$ 0,001

V80 resina	0,177 ± 0,003	0,024 ± 0,002	0,241 ± 0,002
V82 resina	0,036 ± 0,003	0,009 ± 0,001	0,008 ± 0,002

Na configuração aniônica também são detetados os ácidos orgânicos fracos. Nas amostras foram detetados o ácido fórmico, o ácido adípico e o ácido succínico. Na Tabela 22 estão as concentrações obtidas de cada ácido nas amostras e a soma de todos estes, a fim de comparar posteriormente com o limite máximo permitido pela norma.

Tabela 22 - Concentrações obtidas dos ácidos orgânicos fracos detetados nas amostras, na configuração aniônica.

Amostras	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )			
	Ácido Fórmico	Ácido Adípico	Ácido Succínico	Ácidos Fracos
V06 condensador	0,0003 ± 0,0001			0,0003 ± 0,0001
V10 condensador	0,0010 ± 0,0002			0,001 ± 0,0002
V70 condensador	0,0060 ± 0,0001			0,006 ± 0,0001
V80 condensador	0,0014 ± 0,0001		0,081 ± 0,001	0,0824 ± 0,0011
V82 condensador				
V06 copo				
V10 copo				
V70 copo		0,014 ± 0,001		0,014 ± 0,001
V80 copo				
V82 copo				
V06 resina	0,0133 ± 0,0001			0,0133 ± 0,0001
V10 resina	0,0123 ± 0,0001			0,0123 ± 0,0001
V70 resina	0,0046 ± 0,0001			0,0046 ± 0,0001
V80 resina	0,0176 ± 0,0001		0,221 ± 0,001	0,2386 ± 0,0011
V82 resina	0,0072 ± 0,0001			0,0072 ± 0,0001

A Figura 36 exibe um gráfico ilustrativo da concentração dos aniões e ácidos fracos nos diferentes condensadores.

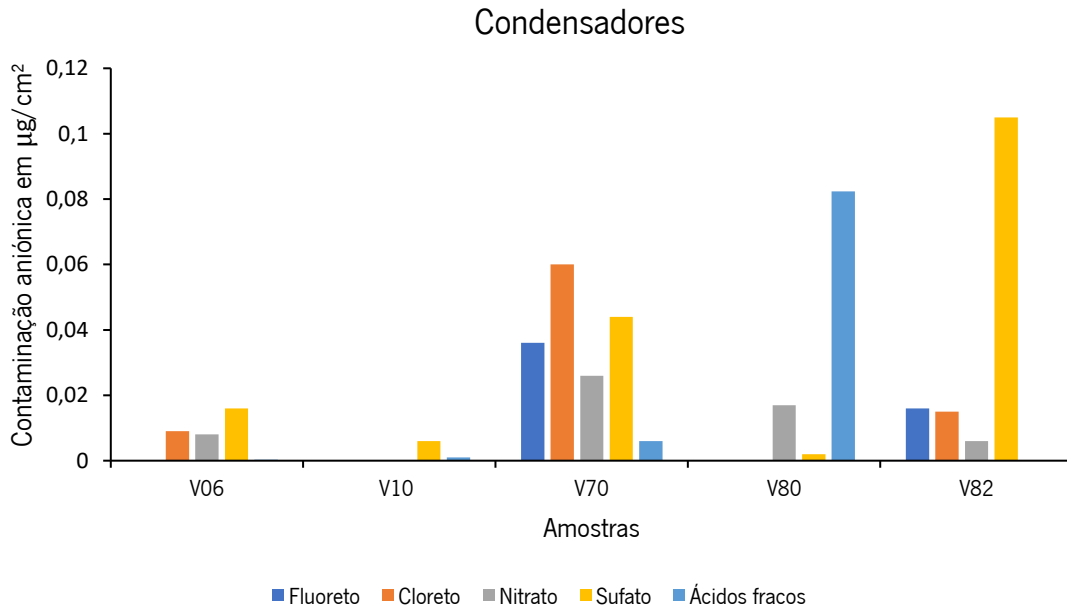


Figura 36 - Compostos detetados nos condensadores e respetiva concentração.

Pela análise da Figura 36 podemos ver que há uma grande dispersão na proporção dos aniões e ácidos fracos em cada amostra. No caso do fluoreto, só foi detetado no condensador V82 e V70, sendo mais intenso neste último. O cloreto foi detetado no condensador V06, V70 e V82, mas maioritariamente no V70. O nitrato é detetado em todos os condensadores exceto o V10, mas destaca-se mais no condensador V70 e V80. O sulfato aparece em todos os condensadores, mas com maior relevância no V82 e com concentração relativamente baixa no V80.

Os ácidos fracos resultam essencialmente do contributo ácido fórmico, com exceção do condensador V80 em que também foi detetado ácido succínico. Este é o que apresenta uma maior concentração de ácidos fracos relativamente aos outros condensadores.

Na Figura 37 está representado o gráfico que mostra a presença dos aniões e ácidos fracos nas diferentes resinas analisadas.

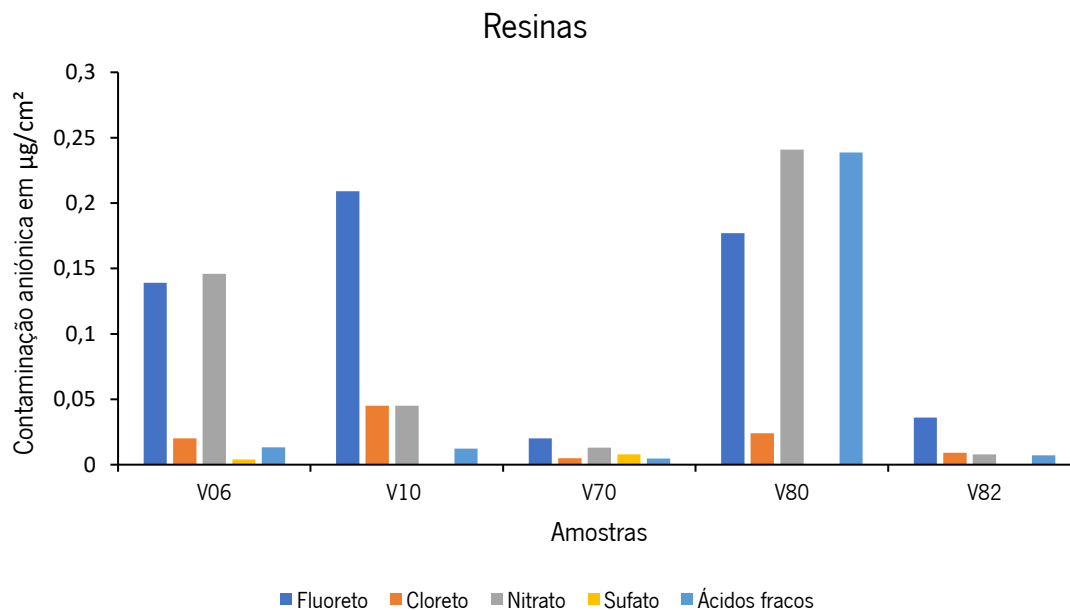


Figura 37 - Contaminantes aniônicos detetados na análise das resinas.

As resinas apresentam uma maior concentração de aniões e ácidos fracos que os condensadores. A resina V82 e V70 são a que possuem menor contaminação de aniões e ácidos fracos. O fluoreto destaca-se nas resinas V10 e V80, o cloreto detetou-se em maior quantidade na resina V10 e é comparável ao que encontrado na V06 e V80. O nitrato evidencia-se mais na resina V80 e na V06, o sulfato só está presente na resina V06 e V70 e em baixas concentrações. A resina V80 é a que apresenta maior contribuição de ácidos fracos e é a única que para além de conter ácido fórmico, também tem ácido succínico.

A Figura 38 apresenta as concentrações de aniões e ácidos fracos nos diferentes copos analisados.

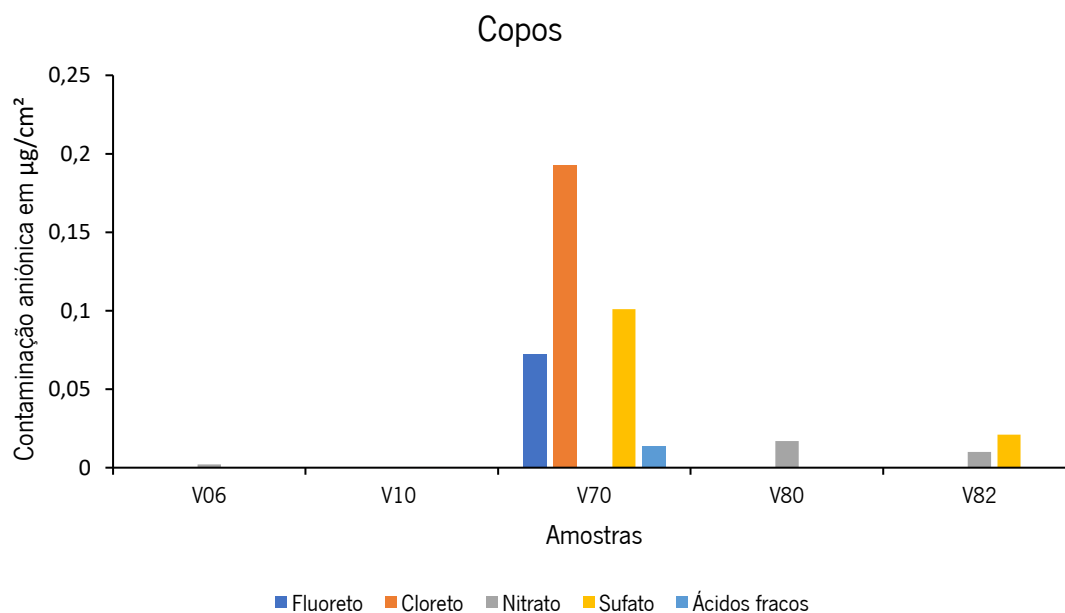


Figura 38 - Contaminantes aniônicos detetados na análise dos copos.

O copo V06 apenas apresenta uma concentração relativamente baixa de nitrato e o V10 de sulfato, sendo os copos que contem menos contaminação aniônica. O copo V80 também só conta com a contribuição do nitrato, mas em maior quantidade que o V06 e o V10. O copo V82 contem nitrato e sulfato, mas em baixas concentrações. De um modo geral, apesar de não ser detetado no copo V70 nitrato é o que apresenta maior contaminação aniônica.

Na Tabela 23 estão listados os limites máximos permitidos pela norma IPC-TM-650 para a contaminação aniônica nas amostras analisadas.

Tabela 23 - Limites máximos de contaminação aniônica permitida pela norma IPC-TM-650 [53].

<b>Espécies Iônicas</b>	<b>Limite Máximo de Contaminação</b>
<b>Fluoreto</b>	0,47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
<b>Cloreto</b>	0,93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
<b>Nitrato</b>	0,47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
<b>Sulfato</b>	0,47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
<b>Ácidos Orgânicos Fracos</b>	3,88 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Na Tabela 24 encontram-se as concentrações obtidas das resinas sujeitas ao procedimento baseado na norma 5011-883J.

Tabela 24 - Concentrações das contaminações aniônicas obtidas pela análise das resinas.

Amostras	Concentração (ppm)					
	Fluoreto	Ácido Fórmico	Cloreto	Ácido Succínico	Nitrato	Sulfato
Resina V06	0,701 ± 0,003	0,1023 ± 0,0001	3,901 ± 0,002		1,451 ± 0,003	1,261 ± 0,001
Resina V10	0,610 ± 0,003	0,2541 ± 0,0001	2,523 ± 0,002		1,336 ± 0,002	1,291 ± 0,001
Resina V70	0,221 ± 0,003	0,0910 ± 0,0001	2,541 ± 0,001		3,825 ± 0,002	1,747 ± 0,001
Resina V80	0,261 ± 0,003	0,5151 ± 0,0001	2,760 ± 0,002	0,412 ± 0,001	1,162 ± 0,002	1,332 ± 0,001
Resina V82	0,633 ± 0,003	0,1315 ± 0,0001	2,582 ± 0,001		1,341 ± 0,002	1,333 ± 0,001

Na Figura 39 está representado um gráfico com os compostos detetados nas resinas e as respectivas concentrações.

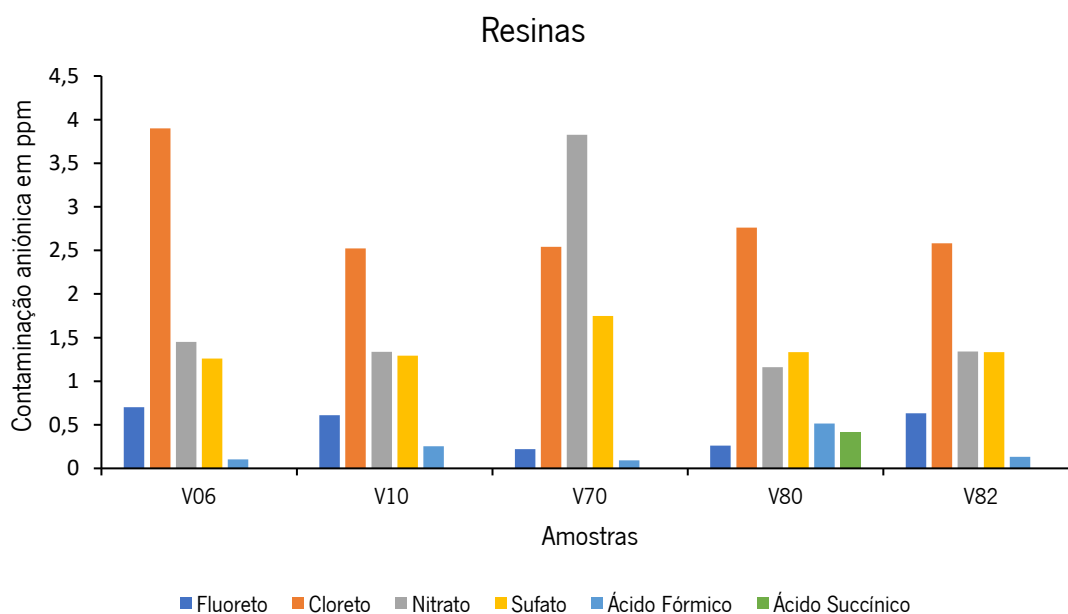


Figura 39 - Contaminantes aniônicos detetados na análise das resinas.



Nota-se por observação do gráfico da Figura 39 que ao contrário do que foi detetado pelo método anterior, todas as resinas apresentam contaminação de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e ácido fórmico, e em proporções diferentes à análise anterior. O fluoreto é detetado com maior intensidade na resina V06 e em menor intensidade na resina V70. O cloreto destaca-se em todas as resinas, no entanto apresenta uma concentração ligeiramente maior na V06. O nitrato encontra-se numa concentração relativamente elevada na resina V70 em relação às restantes resinas analisadas.

O sulfato aparece em concentrações muito semelhantes em todas as resinas, mas ligeiramente maior na V70. Este anião na análise com a norma anterior só foi detetado na resina V06 e V70 e em pequenas concentrações, tornando-se assim no ião que mais diferenças obteve entre os diferentes procedimentos de extração usados.

A análise dos ácidos fracos vai de encontro ao obtido pela norma IPC-TM-650, uma vez que todas as resinas contêm ácido fórmico. A resina V80 foi a que apresentou maior quantidade de ácido fórmico e para além deste, ainda foi detetado o ácido succínico.

Na Tabela 25 estão os limites máximos permitidos de contaminação iónica pela norma 5011-883J.

Tabela 25 - Limites máximos de contaminação aniónica permitida para as resinas [54].

<b>Espécies Iónicas</b>	<b>Limite Máximo de Contaminação</b>
<b>Fluoreto</b>	< 50 ppm
<b>Cloreto</b>	< 200 ppm
<b>Outros iões</b>	< 5 ppm

As concentrações de aniões obtidas estão bastante abaixo dos limites máximos de contaminação permitida pela norma. As diferentes amostras de resinas analisadas apresentaram valores de contaminação iónica bastantes satisfatórios nos dois procedimentos diferentes a que foram submetidas, provando assim que os iões detetados e as concentrações que apresentam estão dentro dos valores aceitáveis.

### 4.3. Análise HPLC UV-Vis

Como já foi referido no capítulo 3 (materiais e métodos) a técnica HPLC UV-Vis permite detetar os ácidos orgânicos fracos, nesse sentido procedeu-se à injeção das amostras analisadas no CI para confirmar os ácidos fracos detetados.

Inicialmente, efetuou-se a injeção dos ácidos fracos detetados no CI para conhecer a que tempos de retenção surgem no HPLC UV-Vis.

Na Tabela 26 são apresentados os ácidos fracos encontrados no CI com: a concentração do padrão injetado assim como a incerteza associada, a massa molecular e o tempo de retenção correspondente ao HPLC UV-Vis.

Tabela 26 - Informação da massa molecular, da concentração com a incerteza e tempo de retenção dos ácidos orgânicos fracos injetados no HPLC UV-Vis.

<b>Padrão</b>	<b>Massa molecular (g/mol)</b>	<b>Concentração ± Incerteza (µg/mL)</b>	<b>Tempo de retenção no HPLC UV-Vis (min)</b>
<b>Ácido Succínico</b>	118,09	29,0 ± 0,4	14,2
<b>Ácido Fórmico</b>	46,03	22 ± 1	15,0
<b>Ácido Adípico</b>	146,14	18,0 ± 0,3	21,5

Posteriormente à injeção dos padrões, procedeu-se à injeção das amostras para detetar os ácidos que continham.

O ácido fórmico e o ácido succínico foram detetados no CI, mas não foi possível detetar a presença destes no HPLC UV-Vis, uma vez que este não tem a capacidade de detetar concentrações tão baixas como as que estão presentes nas amostras.

Na Figura 40 está representado o copo V70 (a preto), o padrão ácido adípico a 2,5 mM diluído 10x (a vermelho) e o copo V70 fortificado com o padrão (a azul).

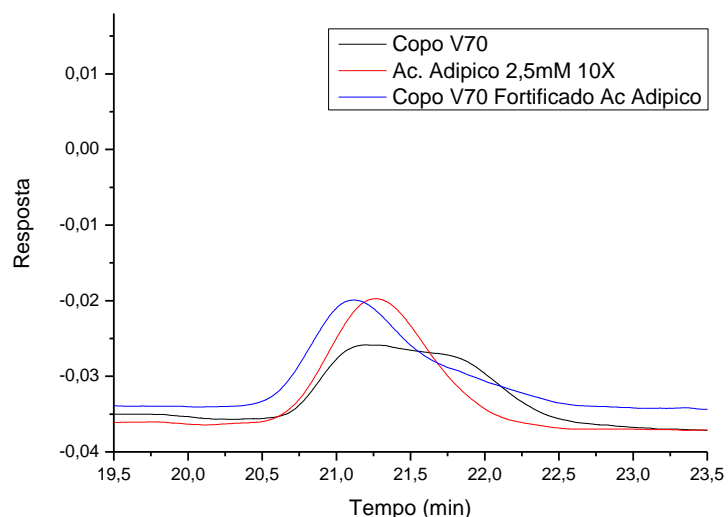


Figura 40 - Cromatograma da amostra do copo V70 e do respetivo branco, do padrão de ácido adipico e do copo V70 fortificado pelo padrão no HPLC UV-Vis.

Por observação do gráfico da figura 40, nota-se que o copo V70 apresenta um pico largo por volta dos 21 min. Ao contrário do que aconteceu com os outros padrões, o ácido adipico quando injetado na mesma concentração que no CI é detetado pelo HPLC UV-Vis. O pico da amostra do copo V70 não é eliminado pelo branco, e quando fortificado com o padrão apresenta um aumento do pico, o que prova a presença deste na amostra.

As amostras analisadas apresentam pouca quantidade de ácidos orgânicos fracos, por esse motivo não foi possível confirmar a presença do ácido fórmico e do ácido succínico nas amostras pelo HPLC UV-Vis, uma vez que este não tem um limite de deteção tão baixo como o CI.

#### **4.4. Análises GC-MS**

A análise da Resina V70 e da Resina V82 tem como objetivo descobrir quais os compostos voláteis libertados durante o seu manuseamento à temperatura ambiente e durante o processo de cura destas.

As Fichas de dados de Segurança disponibilizadas pelos fornecedores mostram quais os compostos presentes no endurecedor e na resina e indicam quais os riscos e que precauções devem ser usadas, quando em contacto com estes.

No entanto, esta análise por GC-MS é fundamental para verificar se há algum componente libertado pelo endurecedor ou pela resina que seja desconhecido pelo fornecedor e que possa ser prejudicial para com quem esteja em contacto com este.

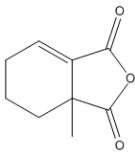
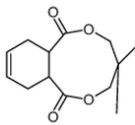
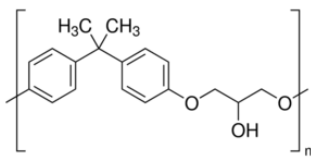
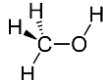
O programa usado para analisar as amostras no GC-MS iniciou a análise com uma temperatura de 60 °C. A amostra ficou sujeita aos 60 °C durante 1 min, de seguida a temperatura foi aumentando 2,5 °C/min até atingir a temperatura de 180 °C, o que demorou 49 min. Depois a temperatura foi aumentada 8 °C/min até aos 250 °C, onde permaneceu a esta temperatura durante 8 min. No total, o programa demorou cerca de 66 min.

Depois de analisar os cromatogramas obtidos com este programa, as amostras foram sujeitas a outros programas, com aumentos de temperatura mais rápidos ou mais lentos para confirmar se foram detetados todos os compostos com o programa inicial.

##### **4.4.1. Análise da Resina V70**

Na Tabela 27 encontram-se listados os componentes libertados pela Resina V70 (designada pelo fornecedor por Araldite) e pelo correspondente endurecedor (Aradur), segundo as Fichas de dados de Segurança disponibilizadas pelo fornecedor.

Tabela 27 - Componentes presentes no endurecedor e na resina V70, segundo as fichas de dados de segurança.

Componente	Fórmula	Estrutura
<b>Aradur (endurecedor)</b>		
Anidrido tetrahidrometilftálico	$C_9H_{10}O_3$	
Ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxilato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo	$C_{13}H_{18}O_4$	
<b>Araldite (resina)</b>		
produto de reação: bisfenol-A-epicloridrina	$(C_{15}H_{16}O_2 \cdot C_3H_5ClO)_x$	
Metanol	$CH_3OH$	

Antes de injetar qualquer amostra no GC-MS, foi feito um branco, para eliminar qualquer interferência na análise da amostra. O branco foi feito mergulhando a fibra durante 10 min no vial usado posteriormente para colocar a amostra. Os brancos e as amostras foram analisados usando os mesmos programas.

Para identificar os compostos a que pertence os iões detetados, usaram-se as bibliotecas espectrais NIST. Na figura 41 mostra a identificação do composto dodecametilciclohexasiloxano e o respetivo espectro MS, na análise do endurecedor à temperatura ambiente.

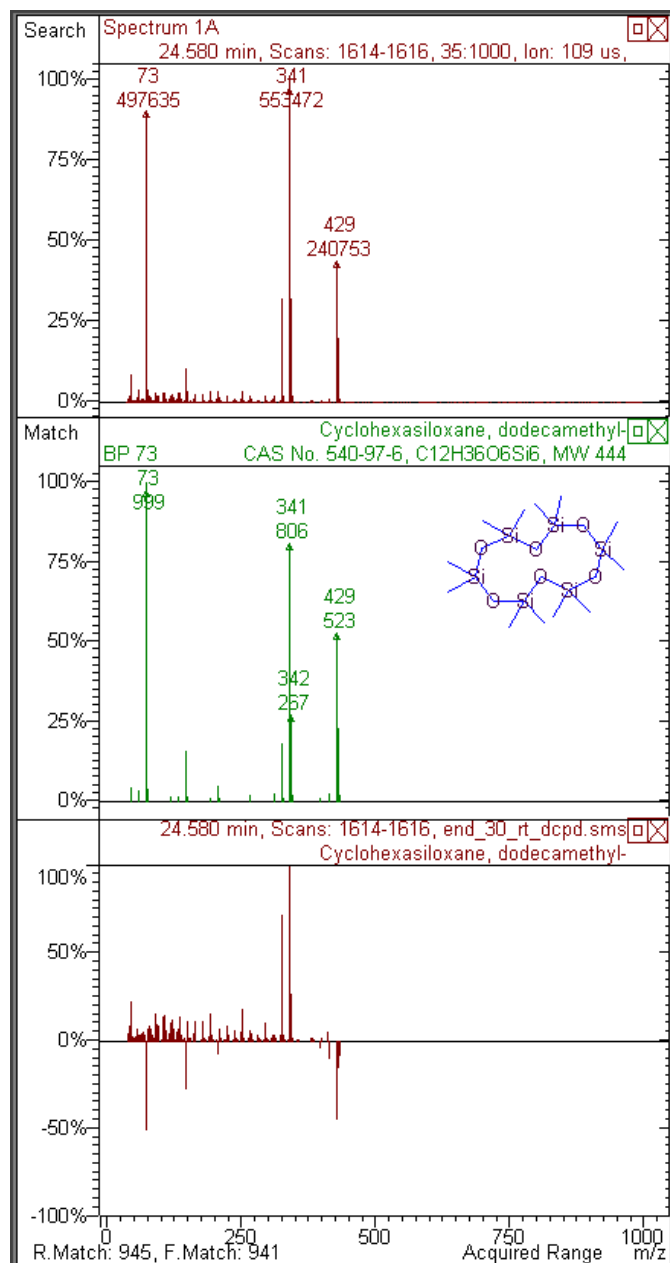


Figura 41 - Identificação do composto dodecametilciclohexasiloxano pela biblioteca espectral NIST.

A Figura 42 mostra o cromatograma da análise da mistura resina + endurecedor V70 à temperatura ambiente, pela fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS.

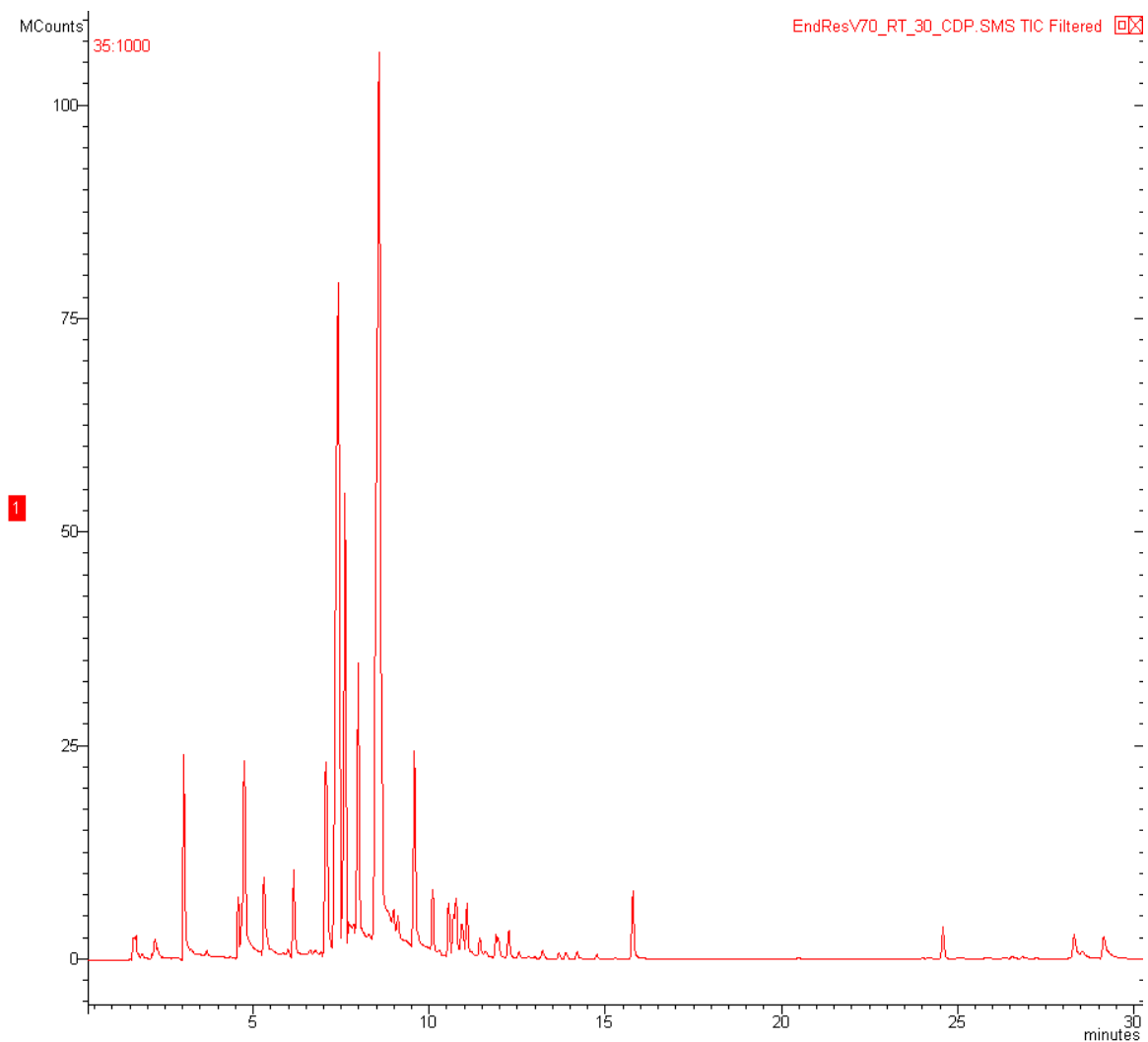


Figura 42 - Cromatograma da análise GC-MS da mistura endurecedor e resina V70 à temperatura ambiente.

A Tabela 28 mostra os compostos detetados pelo GC-MS usando a fibra 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS e a fibra 75  $\mu\text{m}$  Carboxen/PDMS, no endurecedor, na resina e na mistura destes à temperatura ambiente. A tabela apresenta ainda a probabilidade associada aos compostos sugeridos pelas bibliotecas Nist. As amostras foram também analisadas pela fibra 100 PDMS, no entanto não foi possível detetar nenhum composto.

Tabela 28 - Compostos detetados nas amostras analisadas pelo GC-MS, à temperatura ambiente.

Fibras	Composto	Probabilidade (%)
<b>Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Tolueno	78,8
	Decametilciclopentasiloxano	95,3
	Dodecametilciclohexasiloxano	96,6
	Anidrido tetrahidrometilftálico	65,3
	Hexadecametilciclooctasiloxano	80,5
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	1-etil-3-metilbenzeno	75,3
	Propilbenzeno	65,3
	Dodecametilciclohexasiloxano	95,6
	Anidrido tetrahidrometilftálico	66,3
<b>Resina</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	1,2,4- trimetilbenzeno	68,3
	Decametilciclopentasiloxano	94,1
	Dodecametilciclohexasiloxano	96,6
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Decametilciclopentasiloxano	93,5
	Dodecametilciclohexasiloxano	96,3
<b>Resina + Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	1,2,4- trimetilbenzeno	67,8
	Decametilciclopentasiloxano	94,6
	Dodecametilciclohexasiloxano	96,0
	Anidrido tetrahidrometilftálico	66,6
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Tolueno	77,8
	1-etil-3-metilbenzeno	74,8
	Decametilciclopentasiloxano	94,5
	Dodecametilciclohexasiloxano	96,5
	Anidrido tetrahidrometilftálico	65,9

Como se pode verificar por observação da Tabela 28, o endurecedor e a resina apresentam mais compostos libertados do que consta nas fichas de dados de segurança dos produtos, nomeadamente compostos siloxanos.



## Capítulo 4 – Discussão e Resultados

Confirma-se a presença do composto anidrido tetrahidrometilftálico no endurecedor e conseqüentemente, na mistura resina + endurecedor tal como referido na ficha de dados de segurança do produto. No entanto não foi detetado o composto ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxilato de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo presente no endurecedor, segundo a ficha de dados de segurança deste.

Na resina foi detetado o composto 1,2,4- trimetilbenzeno que pode ser um subproduto do composto bisfenol-A que constitui a resina, e ainda mais dois compostos que não são divulgados pelo fornecedor. Não foi detetado o metanol que consta na ficha de dados de segurança da resina.

Na mistura resina + endurecedor não foram encontrados todos os componentes detetados na análise do endurecedor e da resina em separado. No entanto, também não foi detetado nenhum composto diferente dos encontrados na análise individual das amostras que constituem a mistura.

Na análise foram detetados compostos siloxanos que não constam na ficha de dados de segurança das amostras, isto significa que na resina e/ou no endurecedor são adicionados o composto PDMS, com a finalidade de melhorar as características físicas do material.

Como já referido anteriormente, no processo de cura simulado no laboratório foram feitas duas extrações em tempo e temperatura diferentes para análise. Verificou-se que os compostos detetados eram iguais nas duas extrações, ou seja, os produtos libertados pelas amostras são todos volatilizados logo nos primeiros 10 min de cura.

Os componentes detetados durante o processo de cura do endurecedor, da resina e da mistura (endurecedor + resina) estão listados na Tabela 29.

Tabela 29 - Compostos detetados nas amostras analisadas no GC-MS, durante o processo de cura.

Fibras	Composto	Probabilidade (%)
<b>Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Decametilciclopentasiloxano	96,3
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Propilbenzeno	85,6
	Dodecametilciclohexasiloxano	96,2
<b>Resina</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Decametilciclopentasiloxano	95,3
	1,2-Epoxi-3-fenoxipropano	78,3
	Decanodioato de dibutilo	90,4
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Decametilciclopentasiloxano	94,8
<b>Endurecedor + Resina</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Propilbenzeno	83,6
	Dodecametilciclohexasiloxano	95,5
	Decanodioato de dibutilo	91,2
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Propilbenzeno	86,7
	Decametilciclopentasiloxano	96,3
	Dodecametilciclohexasiloxano	95,4

Por observação da Tabela 29 é notório que foram detetados menos compostos no processo de cura das amostras do que à temperatura ambiente.

No endurecedor não foi detetado nenhum dos compostos referidos pelo fornecedor, mas apareceram três componentes, dois siloxanos já encontrados na análise feita anteriormente à temperatura ambiente.

Na resina foram detetados dois componentes diferentes da análise à temperatura ambiente, o 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano e o decanodioato de dibutilo. O 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano é um composto libertado pela reação do bisfenol-A, ou seja, vai de encontro à ficha de dados de segurança. Os restantes compostos encontrados não são anunciados pelo fornecedor.

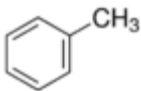
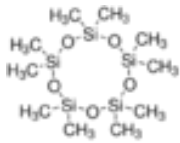
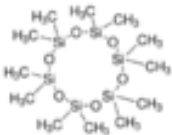
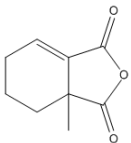
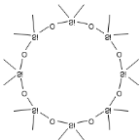
Na mistura resina + endurecedor não é detetado nenhum composto diferente dos encontrados na análise separada da destes. Na análise do processo de cura também são detetados os siloxanos provenientes do composto PDMS.

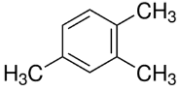
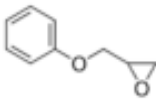
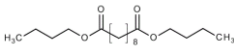
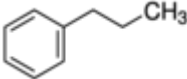
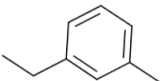
## Capítulo 4 – Discussão e Resultados

Para confirmar os resultados obtidos pelo GC-MS, procedeu-se à injeção de alguns padrões para confirmar os resultados obtidos. Foram confirmados na análise da resina V70 os seguintes compostos: tolueno; decametilciclopentasiloxano; dodecametilciclohexasiloxano; hexadecametilciclooctasiloxano e o 1,2,4-trimetilbenzeno.

Na Tabela 30 estão todos os compostos identificados nas amostras, assim como: a fórmula, a estrutura, os perigos associados ao composto e as precauções a ser usadas no seu manuseamento. A designação de H significa advertências de perigo, do inglês *Hazard Statements* e o P significa recomendações de precaução, do inglês *Precautionary Statements*. As frases estão listadas no Anexo 3.

Tabela 30 - Lista dos compostos detetados nas amostras V70, fórmula química, estrutura, frases de perigo e de precaução associadas a estes.

Composto identificado (fórmula)	Estrutura	Perigos (H)	Precauções (P)
Tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )		H225; H304; H315; H336; H361; H373	P210; P260; P280; P301 + P310; P370 + P378; P403 + P235
Decametilciclopentasiloxano (C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> )		H226; H361; H412; H413	P201; P202; P210; P233, P240; P241; P242; P243; P273; P280; P281; P303+P361+P353; P308+P313; P370+P378; P403+P235, P405; P501
Dodecametilciclohexasiloxano (C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> )		H319; H413	P264; P273; P280; P305+P351+P338; P501
Anidrido tetrahidrometilftálico (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )		H302; H317; H318; H334	P261; P264; P270; P272; P280; P285; P301+P312; P302+P352; P304+P341; P305+P351+P338; P310; P321; P330; P333+P313; P342+P311; P363; P501
Hexadecametilciclooctasiloxano (C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> )		H319	P264; P280; P305+P351+P338

1,2,4-trimetilbenzeno (C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )		H226; H315; H319; H332; H335; H411	P210; P233; P240; P241; P242; P243; P261; P264; P271; P273; P280; P302+P352; P303+P361+P353; P304+P312; P304+P340; P305+P351+P338; P312; P321; P332+P313; P337+P313; P362; P370+P378; P391; P403+P233; P403+P235; P405; P501
1,2-Epoxi-3-fenoxipropano (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )		H312 + H332; H315; H317; H318; H335; H341; H350; H412	P201; P261; P273; P280; P305 + P351 + P338; P308 + P313
Decanodioato de dibutilo (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> )		H315; H319; H335	P261; P264; P271; P280; P302+P352; P304+P340; P305+P351+P338; P312; P321; P332+P313; P337+P313; P362; P403+P233; P405; P501
Propilbenzeno (C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )		H226; H304; H335; H411	P210; P273; P301 + P310 + P331
1-etil-3-metilbenzeno (C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )		H226; H304; H336; H411	P210; P233; P240; P241; P242; P243; P261; P271; P273; P280; P301+P310; P303+P361+P353; P304+P340; P312; P331; P370+P378; P391; P403+P233; P403+P235; P405; P501

Dentro dos riscos que os compostos libertados pela resina V70 apresentam para a saúde, destacam-se: a irritação das vias respiratórias, risco de cancro, irritação ocular grave, reação alérgica cutânea, possibilidade de afetar órgãos após exposição prolongada e provocar sonolência ou vertigens. A exposição a grávidas deve ser evitada, uma vez que pode afetar o feto.

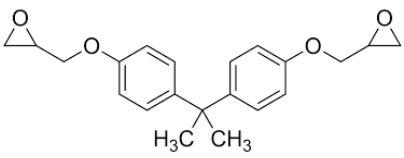
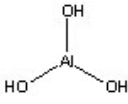
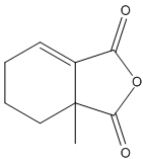
Os componentes libertados pelas amostras não foram quantificados, no entanto, como os compostos detetados pelo GC-MS são considerados perigosos para a saúde dos colaboradores, é importante que se proceda futuramente à análise quantitativa destes e verificar se estão abaixo dos limites máximos de exposição permitidos, no caso de existirem.

Neste sentido, é fundamental respeitar todas as medidas de precaução recomendadas quando há exposição aos compostos libertados pela resina V70, para evitar possíveis riscos para a saúde dos colaboradores.

#### 4.4.2. Análise da Resina V82

Na Tabela 31 encontram-se listados os componentes libertados pela Resina V82 e pelo correspondente endurecedor, segundo as fichas de dados de segurança disponibilizadas pelo fornecedor.

Tabela 31 - Componentes presentes no endurecedor e na resina V82, segundo as fichas de dados de segurança.

Componente	Fórmula	Estrutura
<b>Endurecedor</b>		
Etér diglicidil Bisfenol A	$C_{21}H_{24}O_4$	
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	
<b>Resina</b>		
Anidrido Tetrahidrometilftálico	$C_9H_{10}O_3$	

A Figura 43 mostra o cromatograma da análise da resina V82 à temperatura ambiente, pela fibra 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS.

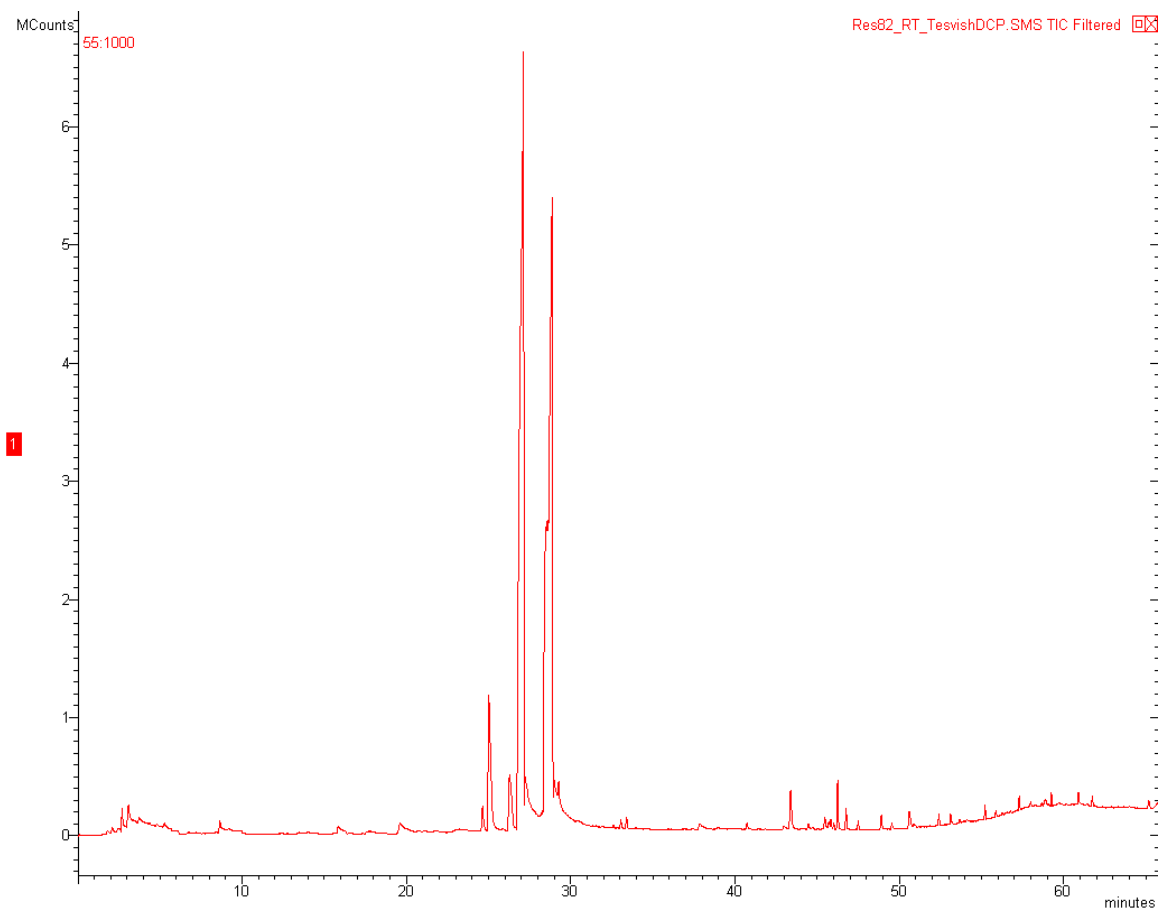


Figura 43 - Cromatograma da análise GC-MS da mistura endurecedor e resina V82 à temperatura ambiente.

A Tabela 32 apresenta os compostos detetados pelo GC-MS usando a fibra 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS e a fibra 75  $\mu\text{m}$  Carboxen/PDMS, no endurecedor, na resina e na mistura destes à temperatura ambiente. As amostras também foram submetidas à análise pela fibra 100 PDMS, no entanto não foi possível detetar nenhum composto.

Tabela 32 - Compostos detetados nas amostras analisadas pelo GC-MS, à temperatura ambiente.

Fibras	Composto	Probabilidade (%)
<b>Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Anidrido tetrahidrometilftálico	66,5
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	86,3
	3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	82,4
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	81,5
	Anidrido tetrahidrometilftálico	67,5
<b>Resina</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Tolueno	68,3
	Anidrido tetrahidrometilftálico	65,2
	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	85,3
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Anidrido tetrahidrometilftálico	65,2
<b>Resina + Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Anidrido tetrahidrometilftálico	62,3
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	85,6
	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	72,4
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	86,6
	Anidrido tetrahidrometilftálico	72,4

De acordo com a Tabela 32 é visível que foram detetados mais compostos do que os anunciados pelo fornecedor. No endurecedor foram detetados três compostos que não correspondem aos da ficha de dados de segurança dos produtos. Na resina foi detetado o anidrido tetrahidrometilftálico, o que vai de encontro à ficha de dados de segurança, mas são detetados mais dois componentes. Na mistura resina + endurecedor só aparece componentes detetados anteriormente pela análise individual da resina e do endurecedor.

No processo de cura da resina e do endurecedor V82 foram feitas duas extrações em tempo e temperatura diferente para análise, mas também não se verificou diferença nos compostos detetados.

Os componentes detectados durante o processo de cura do endurecedor, da resina e da mistura (endurecedor + resina) estão listados na Tabela 33.

Tabela 33 - Compostos detectados nas amostras analisadas no GC-MS, durante o processo de cura.

Fibras	Composto	Probabilidade (%)
<b>Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	68,2
	Anidrido tetrahidrometilftálico	66,5
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	62,8
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Tolueno	72,3
	Anidrido tetrahidrometilftálico	68,3
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	72,8
	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	68,5
<b>Resina</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Anidrido tetrahidrometilftálico	71,3
	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	73,2
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	81,9
	3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	87,3
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Anidrido tetrahidrometilftálico	76,2
	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	77,1
	3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	87,1
<b>Resina + Endurecedor</b>		
Fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	76,5
	Anidrido tetrahidrometilftálico	75,9
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	82,1
Fibra 75 µm Carboxen/PDMS	Tolueno	71,9
	Anidrido tetrahidrometilftálico	74,9
	Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico	77,8
	3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	87,9



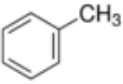
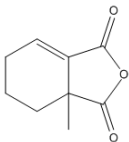
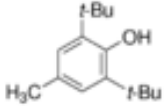
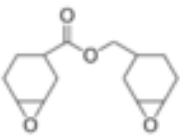
## Capítulo 4 – Discussão e Resultados

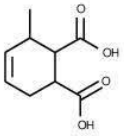
Na análise das extrações feitas do processo de cura, não foi detetado nenhum composto diferente dos encontrados nas extrações à temperatura ambiente. No entanto, alguns dos componentes não aparecem nas mesmas amostras. Assim, podemos verificar que a temperatura a que as amostras são submetidas durante o processo de cura influencia os compostos que vão volatilizar. Ao contrário da análise da resina V70, não são detetados siloxanos na resina V82.

Dos compostos detetados pelo GC-MS na análise da resina V82, apenas o tolueno foi confirmado com padrão.

Na Tabela 34 estão todos os compostos identificados nas amostras, assim como: a fórmula, a estrutura, os perigos associados ao composto e as precauções a ser usadas no seu manuseamento. As frases estão listadas no Anexo 3.

Tabela 34 - Lista dos compostos detetados nas amostras V82, fórmula química, estrutura, frases de perigo e de precaução associadas a estes.

Composto identificado (fórmula)	Estrutura	Perigos (H)	Precauções (P)
Tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )		H225; H304; H315; H336; H361; H373	P210; P260; P280; P301 + P310; P370 + P378; P403 + P235
Anidrido tetrahidrometilftálico (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )		H302; H317; H318; H334	P261; P264; P270; P272; P280; P285; P301+P312; P302+P352; P304+P341; P305+P351+P338; P310; P321; P330; P333+P313; P342+P311; P363; P501
2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O)		H410	P273; P391; P501
3,4-Epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetileno (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> )		H317; H412	P261; P272; P273; P280; P302+P352; P321; P333+P313; P363; P501

<p>Ácido ciclohex-4-eno-3-metil-1,2-dicarboxílico (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)</p>		<p>H315; H319; H335</p>	<p>P261; P264; P271; P280; P302+P352; P304+P340; P305+P351+P338; P312; P321; P332+P313; P337+P313; P362; P403+P233; P405; P501</p>
--	---	-----------------------------	--

Os principais riscos que os compostos libertados pela resina V82 apresentam, são: irritação ou lesões oculares graves; irritação cutânea; irritação nas vias respiratórias; nocivo por ingestão; reação alérgica cutânea; sonolência ou vertigens; pode afetar órgãos após exposição prolongada e afetar o feto em grávidas.

A exposição aos compostos libertados pela resina V82, requer cuidados e medidas de precaução, para minimizar os riscos para a saúde dos colaboradores. No entanto, a análise quantitativa dos compostos é importante para confirmar se estão dentro dos limites de exposição máximos permitidos, caso estes existam.

#### 4.5. HPLC-MS

No aparelho HPLC-MS, procedeu-se à injeção das amostras das resinas na proporção IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)) e do branco que corresponde à solução de extração IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)).

Depois de retirar a contribuição do branco nos espetros das amostras, verificou-se que os espetros obtidos por ESI-MS das resinas eram todos idênticos. Não foram detetados iões relevantes quando as amostras foram sujeitas à ionização negativa.

No entanto, na ionização positiva foram detetaram vários iões com intensidades de N/L iguais ou superiores a 10<sup>4</sup> com os mesmos valores de m/z em todas as resinas, exceto na V82. Isto significa que as resinas estudadas, com a exceção da V82, são idênticas e que apresentam os mesmos iões quando ionizadas.

A Figura 44 mostra o cromatograma e o espetro de ESI-MS obtido para a amostra V06 com ionização positiva.

## Capítulo 4 – Discussão e Resultados

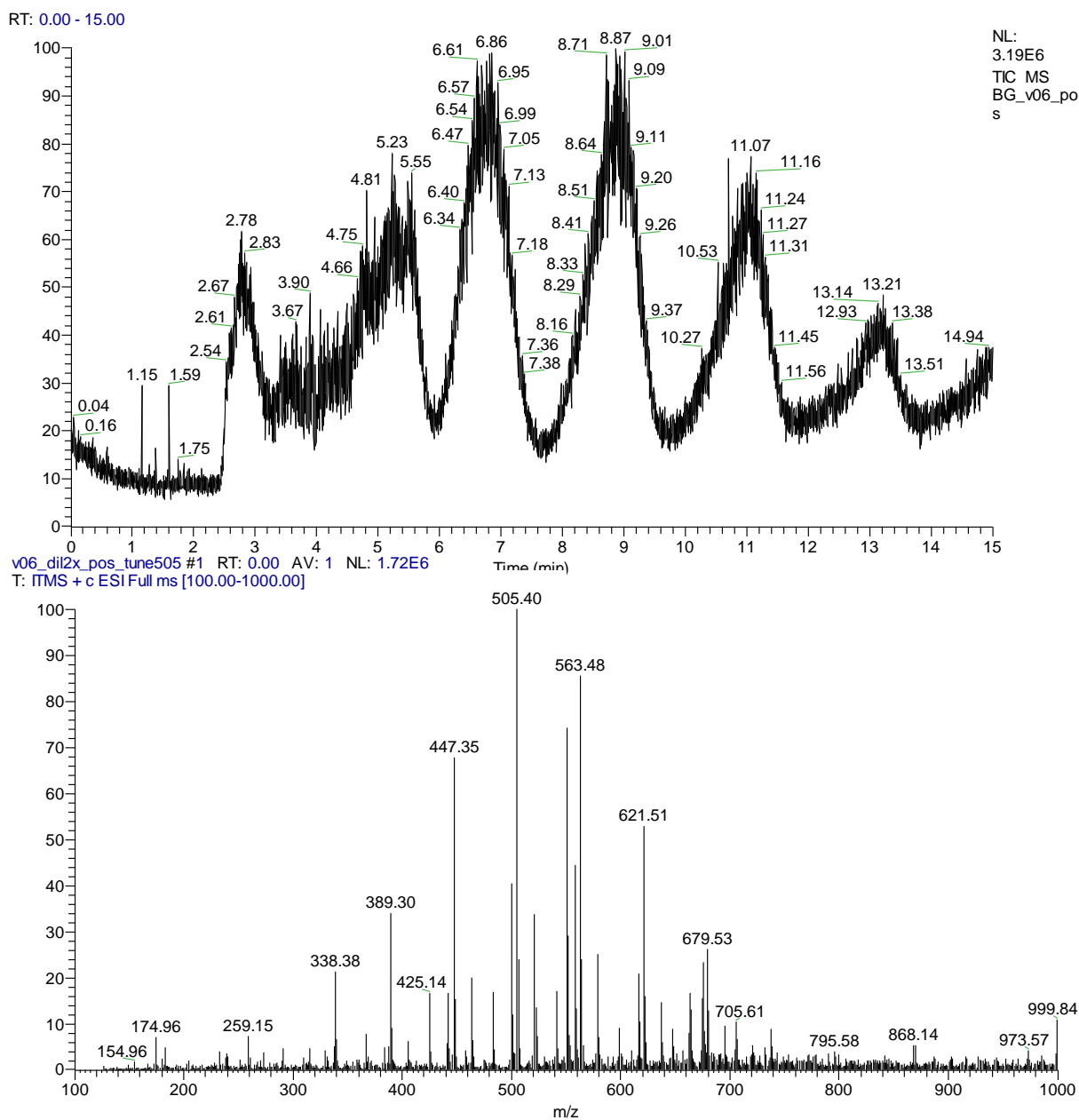


Figura 44 - Cromatograma e respetivo espetro de massa da resina V06 com ionização positiva.

Por análise dos espetros correspondentes aos principais picos dos cromatogramas obtidos para cada resina analisada, verificou-se que a resina V06, V10, V70 e V80 apresentam os mesmos iões quando sujeitas á análise ESI-MS. Estas, quando sujeitas à ionização positiva, apresentam a seguinte seqüência de iões: 389, 447, 505, 563, 621 e 679.

Por observação das seqüências apresentadas é visível que ocorrem perdas consecutivas de um ião de m/z igual a 58 Da.

Procedeu-se ainda à injeção direta das amostras para efetuar a técnica ESI-MS/MS para proceder à ionização dos principais m/z detetados, a fim de obter o espectro da fragmentação destes.

Na Figura 45 mostra o ESI-MS/MS efetuado ao ião de m/z 505.

v06\_dil2x\_pos\_tune505MSMS505 #12-55 RT: 0.09-0.46 AV: 44 NL: 1.30E4  
T: ITMS + c ESI Full ms2 505.00@cid24.00 [135

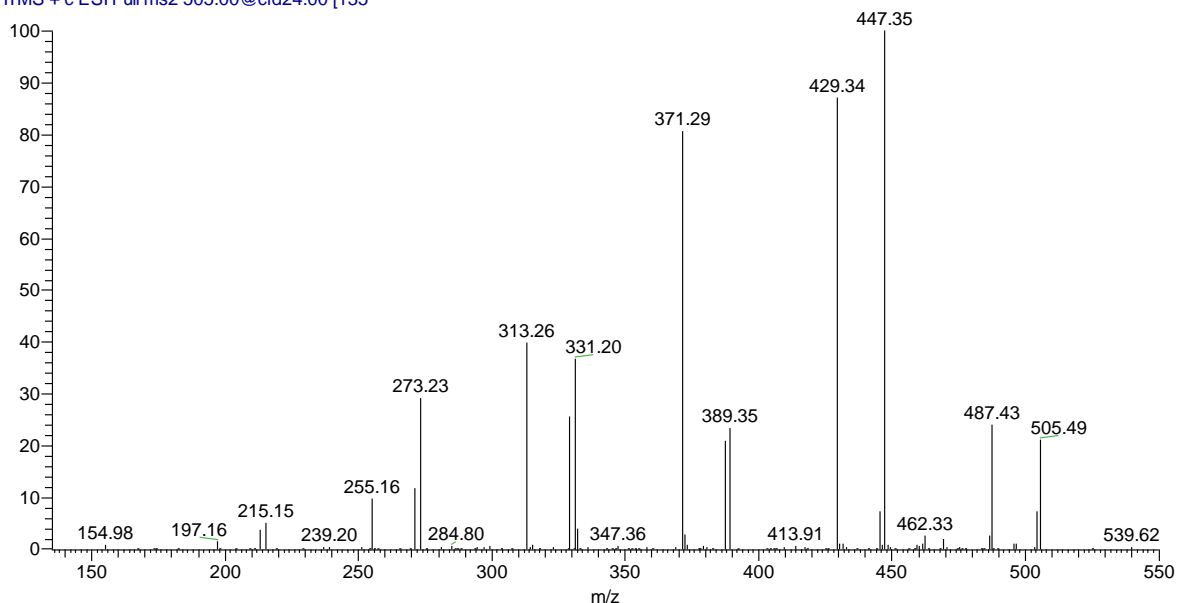


Figura 45 - Espectro de massa da fragmentação do ião 505.

Por observação do espectro é notório duas sequências: 215, 273, 331, 389, 447, 505 e a sequência 197, 255, 313, 371, 429 e 487. Ambas mostram sucessivas perdas de 58 Da.

Foram analisadas ainda por ESI-MS/MS os iões 447 e 389, que apresentaram também perdas de 58 Da.

Em todos os espectros ocorrem ainda perdas de 18 Da que correspondem à molécula da água (H<sub>2</sub>O).

As perdas sucessivas de 58 Da são comuns em composto do tipo *Octakis(dimetilsiloxi)silsesquioxano* Q8M8 (H) que pertence à família dos poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS), que são compostos policíclicos constituídos de átomos de silício e oxigênio (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>2n</sub>. [61]. A adição de POSS em resinas epóxi, é frequente para melhorar a flexibilidade da resina, a resistência ao impacto, e aumentar a resistência à oxidação térmica. É mais usado para combinar com resinas com base de bisfenol A (DGEBA) [62].

Na figura 46 observa-se o composto (Q8M8(H)), com a fórmula química  $C_{16}H_{96}O_{20}Si_{16}$ , e de massa molecular de 1016 g/mol.

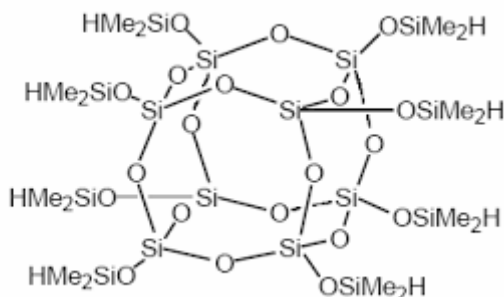


Figura 46 - Estrutura química do composto (Q8M8(H)) [61].

O composto (Q8M8(H)) pode sofrer metanólise do  $OSiH(CH_3)_2$  levando ao *Octakis*(hidroxil)-octasilsesquioxano (Q8M8(OH)), ou seja ocorre uma perda sucessiva de  $C_2H_6Si$ , e a substituição dos grupos  $OSiH(CH_3)_2$  por hidroxilos (OH). Os fragmentos de 58 Da libertados correspondem ao grupo dietilsilano ( $C_2H_6Si$ ) perdidos na substituição dos grupos  $C_2H_6Si$  por OH.

Neste sentido, os resultados da análise ESI-MS á resina V06, V10, V70 e V80, aparentam ter na sua composição a presença de um composto do tipo (Q8M8(H)) e quando a resina é exposta à ionização positiva o composto sofre sucessivas perdas do grupo  $C_2H_6Si$ .

Para confirmar a presença de (Q8M8(H)) seria necessário fazer mais análises, nomeadamente proceder à injeção do padrão para analisar o espectro obtido.

A resina V82 foi a única que apresentou um espectro diferente, não foram detetados picos com uma intensidade relevante. Para além disso, não apresentou perdas de 58 Da, pelo que se exclui a hipótese de conter o composto (Q8M8(H)).

## *Capítulo 5* - Conclusão

---

Na extração iónica feita segundo o procedimento da norma IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL, a solução de extração na proporção IPA/H<sub>2</sub>O (25:75 (% v/v)), apresentou cromatogramas com uma linha de base melhor definida e picos mais intensos, do que a proporção IPA/H<sub>2</sub>O (75:25 (% v/v)), sugerida pela norma. Assim, para análise de amostras de condensadores, copos e resinas epóxi obtém-se uma maior eficiência de extração, quando se usa uma solução de extração com um maior carácter polar, ou seja, maior percentagem de H<sub>2</sub>O.

Os contaminantes iónicos detetados nas amostras estão dentro dos valores permitidos pelas normas IPC-TM-650 e 5011-883J, ou seja, segundo as normas a concentração dos contaminantes detetados não são prejudiciais para a vida útil do condensador.

Na configuração catiónica, pelo procedimento da norma IPC-TM-650 o lítio foi detetado na resina V10 e V70, o sódio não foi detetado na V10, o amónio foi detetado em todas as resinas e o potássio não foi detetado na V06 e V10. Pelo procedimento da norma 5011-883J, o lítio foi detetado na resina V10 e V70, o sódio, o amónio e o potássio foram detetados em todas as resinas.

Na configuração aniónica, pelo procedimento da norma IPC-TM-650, o fluoreto, o ácido fórmico, o cloreto e o nitrato foram detetados em todas as resinas. O sulfato só foi detetado na V06 e na V70 e na resina V80 foi detetado ácido succínico. Pelo procedimento da norma 5011-883J, o fluoreto, o ácido fórmico, o cloreto, o nitrato e o sulfato foram detetados em todas as resinas. Na resina V80 também foi detetado o ácido succínico. Assim, verifica-se que o procedimento usado segundo a norma 5011-883J apresentou uma maior eficiência na extração de contaminantes iónicos nas resinas do que o IPC-TM-650.

Na análise das amostras pela técnica HPLC UV-Vis, foi possível detetar o ácido adípico no copo V70 como detetado na análise por CI. No entanto, não foi possível confirmar a presença do ácido fórmico e do ácido succínico nas amostras, uma vez que este não tem um limite de deteção tão baixo como o CI.

As resinas analisadas por GC-MS apresentaram mais compostos libertados do que consta nas fichas de dados de segurança dos produtos. No caso da Resina V70 foram detetados compostos siloxanos que não constam na ficha de dados de segurança das amostras, o que indica que a resina e/ou endurecedor contém o composto PDMS. No processo de cura são libertados compostos diferentes dos libertados à temperatura ambiente.

Na resina V82 não foram detetados siloxanos, no entanto os compostos libertados à temperatura ambiente são os mesmos que durante o processo de cura.



Uma vez que, foram detetados compostos libertados pela resina V70 e V82 que constituem potenciais riscos para a saúde, sugere-se a repetição das análises em condições diferentes e a confirmação de todos os compostos detetados com padrões. É recomendável que se proceda à quantificação dos mesmos para avaliar se há riscos para a saúde dos colaboradores que estão expostos de forma contínua a estes componentes.

Nesse sentido, sugere-se que se efetue medições dos agentes químicos presentes no ar para garantir que estão abaixo dos valores limites de exposição. Para além da monitorização ambiental por parte da empresa, é fundamental respeitar todas as medidas de precaução na manipulação das resinas, tanto à temperatura ambiente como durante o processo de cura, para salvaguardar os colaboradores.

Na análise HPLC-MS efetuada, não foram detetados compostos com intensidade relevante na ionização negativa. Na ionização positiva as resinas V06, V10, V70 e V80 apresentaram perdas sucessivas de 58 Da. Este comportamento é comum quando o substituinte  $\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$  do composto (Q8M8(H)) é substituído por OH, formando o (Q8M8(OH)). Assim, sugere-se que as resinas possam ter na sua composição um composto do tipo (Q8M8(H)), no entanto para confirmar teriam de ser feitas mais análises.

Na resina V82 não se obteve um espetro com intensidades relevantes de iões, pelo que se rejeita a hipótese de ter (Q8M8(H)) na sua composição.

## *Capítulo 6* - Bibliografía

---

- [1] “Vishay - Company Info - About Vishay.” [Online]. Available: <https://www.vishay.com/company/about/>. [Accessed: 09-Nov-2018].
- [2] F. Wang and Y. Wang, “International Symposium on Environmental Science and Technology- Development and utilization of integral thin film capacitors,” *Procedia Environ. Sci.*, vol. 18, pp. 871–874, 2013.
- [3] D. Trias, “The Reliability of Components: A New Generation of Film Capacitors,” *Reliab. High-Power Mechatron. Syst. 2*, pp. 139–154, 2017.
- [4] Z. Wang *et al.*, “Optimal design of high temperature metalized thin-film polymer capacitors: A combined numerical and experimental method,” *J. Power Sources*, vol. 357, pp. 149–157, 2017.
- [5] KEMET, “Introduction to Capacitor Technologies What is a Capacitor?,” 2013.
- [6] D. D. L. Chung, “Development, design and applications of structural capacitors,” *Appl. Energy*, vol. 231, pp. 89–101, 2018.
- [7] Electroclube, “Capacitors Insulation Resistance Can Be Confusing a Electrical Design Bulletin.” [Online]. Available: <https://www.electrocube.com/details/capacitors-insulation-resistance>. [Accessed: 09-Nov-2018].
- [8] P. Jain and E. J. Rymaszewski, “Thin-Film Capacitors for Packaged Electronics: Introduction,” Springer US, 2004, pp. 1–25.
- [9] V. Roederstein, “General Technical Information Film Capacitors,” 2018.
- [10] D. Wang, “Processing of Polymeric Dielectrics for High Energy Density Capacitors,” *Dielectr. Polym. Mater. High-Density Energy Storage*, pp. 429–446, 2018.
- [11] IET Labs, “Application Note Measuring Insulation Resistance of Capacitors,” 2003.
- [12] M. Makdessi, A. Sari, and P. Venet, “Metallized polymer film capacitors ageing law based on capacitance degradation,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 54, pp. 1823–1827, 2014.
- [13] M. Makdessi, A. Sari, and P. Venet, “Lifetime estimation of high-temperature high-voltage polymer film capacitor based on capacitance loss,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 55, pp. 2012–2016, 2015.
- [14] M. Godec, D. Mandrino, and M. Gaberšček, “Investigation of performance degradation in metallized film capacitors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, pp. 465–471, 2013.
- [15] J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss, “Polymer surface modification for the attachment of bioactive

- compounds," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 698–725, 2007.
- [16] "Polybutylene terephthalate | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Polybutylene+terephthalate&interface=All&N=0&mode=match partialmax&lang=pt&region=PT&focus=product](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Polybutylene+terephthalate&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt&region=PT&focus=product). [Accessed: 09-Nov-2018].
- [17] A. Ramani and A. E. Dahoe, "On the performance and mechanism of brominated and halogen free flame retardants in formulations of glass fibre reinforced poly(butylene terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 104, pp. 71–86, 2014.
- [18] "Polybutylene Terephthalate (PBT) Plastic Material Guide." [Online]. Available: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polybutylene-terephthalate-pbt-plastic>. [Accessed: 09-Nov-2018].
- [19] J. D. Anka Bernnat, Eibeck Peter, "Polybutylene terephthalate," *Kunststoffe Int.*, pp. 67–70, 2013.
- [20] N. Anagreh, L. Dorn, and C. Bilke-Krause, "Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 28, pp. 16–22, 2007.
- [21] R. K. Goyal, K. R. Kambale, S. S. Nene, B. S. Selukar, S. Arbuj, and U. P. Mulik, "Fabrication, thermal and electrical properties of polyphenylene sulphide/copper composites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 128, pp. 114–120, 2011.
- [22] A. S. Rahate, K. R. Nemade, and S. A. Waghuley, "Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 6, pp. 471–489, 2013.
- [23] P. Zuo *et al.*, "Multi-scale analysis of the effect of loading conditions on monotonic and fatigue behavior of a glass fiber reinforced polyphenylene sulfide (PPS) composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 145, pp. 173–181, 2018.
- [24] Z. Shuidong, T. Lingcao, L. Jizhao, H. Hanxiong, and J. Guo, "Relationship between structure and properties of reprocessed glass fiber reinforced flame retardant poly(butylene terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 105, pp. 140–149, 2014.
- [25] L. Crema, M. Sorgato, F. Zanini, S. Carmignato, and G. Lucchetta, "Experimental analysis of mechanical properties and microstructure of long glass fiber reinforced polypropylene processed by rapid heat cycle injection molding," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 366–373, 2018.
- [26] H. Jiang, L. Sun, Y. Zhang, F. Meng, W. Zhang, and C. Zhao, "Estrogenic activity research of a novel fluorinated bisphenol and preparation of an epoxy resin as alternative to bisphenol A epoxy resin," *Eur. Polym. J.*, vol. 108, pp. 507–516, 2018.
- [27] C. Acebo, X. Fernández-Francos, S. de la Flor, X. Ramis, and À. Serra, "New anhydride/epoxy

- thermosets based on diglycidyl ether of bisphenol A and 10-undecenoyl modified poly(ethyleneimine) with improved impact resistance,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 85, pp. 52–59, 2015.
- [28] O. A. Amariutei, R. Ramsdale-Capper, M. Correa Álvarez, L. K. Y. Chan, and J. P. Foreman, “Modelling the properties of a difunctional epoxy resin cured with aromatic diamine isomers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 156, pp. 203–213, 2018.
- [29] A. Romo-Urbe, K. Santiago-Santiago, A. Reyes-Mayer, and M. Aguilar-Franco, “Functional PDMS enhanced strain at fracture and toughness of DGEBA epoxy resin,” *Eur. Polym. J.*, vol. 89, pp. 101–118, 2017.
- [30] “Product Name Polydimethylsiloxane | Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Polydimethylsiloxane&interface=Product Name&N=0+&mode=mode>. [Accessed: 03-Oct-2019].
- [31] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, “Synthesis and application of epoxy resins: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, 2015.
- [32] K. Wazarkar and A. Sabnis, “Cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 118, pp. 9–21, 2018.
- [33] X. Zhang, Y. Wu, H. Wen, G. Hu, Z. Yang, and J. Tao, “The influence of oxygen on thermal decomposition characteristics of epoxy resins cured by anhydride,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 156, pp. 125–131, 2018.
- [34] “PubChem Compound - NCBI.” [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound?term=bisphenol+a>. [Accessed: 09-Nov-2018].
- [35] C. P. Groshart and O. P.C., “Chemical study on Bisphenol A,” 2001.
- [36] “AEC-Q200 REV D STRESS TEST QUALIFICATION FOR PASSIVE COMPONENTS Component Technical Committee Automotive Electronics Council Component Technical Committee Automotive Electronics Council,” 2010.
- [37] H. Wang, D. A. Nielsen, and F. Blaabjerg, “Degradation testing and failure analysis of DC film capacitors under high humidity conditions,” *MR*, vol. 55, pp. 2007–2011, 2015.
- [38] S. Guruvenket, G. M. Rao, M. Komath, and A. M. Raichur, “Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, pp. 278–284, 2004.
- [39] D. G. Petlin, S. I. Tverdokhlebov, and Y. G. Anissimov, “Plasma treatment as an efficient tool for controlled drug release from polymeric materials: A review,” *J. Control. Release*, vol. 266, pp. 57–74, 2017.

- [40] Y. Chen *et al.*, “Enhancing adhesion performance of no-flow prepreg to form multilayer structure of printed circuit boards with plasma-induced surface modification,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 333, pp. 24–31, 2018.
- [41] I. Junkar, “Plasma Treatment-Promising Tool for Preparation of Disposable Monolithic Columns,” *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 6, no. 4, pp. 1–7, 2015.
- [42] GE Healthcare, “Ion Exchange Chromatography Principles and Methods,” pp. 11–36, 2010.
- [43] C. Eith, M. Kolb, A. Rumi, and A. Seubert, “Practical Ion Chromatography,” *Metrohm Monogr.*, pp. 1–144, 2007.
- [44] P. C. RESTEK, “Guide to GC Column Selection and Optimizing Separations,” 2013.
- [45] M. Vogel, “Katja Dettmer-Wilde and Werner Engewald (Eds): Practical gas chromatography: a comprehensive reference,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 29, pp. 8255–8256, 2016.
- [46] M. Swartz, “HPLC DETECTORS: A BRIEF REVIEW,” *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 33, pp. 1130–1150, 2010.
- [47] R. L. Grob and E. F. Barry, *Modern practice of gas chromatography*. 2004.
- [48] M. C. McMaster, *GC/MS: a practical user's guide*. Wiley-Interscience, 2008.
- [49] E. Stashenko and J. Ren, “Gas Chromatography-Mass Spectrometry,” in *Advances in Gas Chromatography*, InTech, 2014, pp. 1–38.
- [50] E. F. Barry, “Columns: Packed and Capillary; Column Selection in Gas Chromatography,” in *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., 2004, pp. 65–191.
- [51] D. Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, vol. 17. 2005.
- [52] J. Pawliszyn, *Handbook of solid phase microextraction*, Elsevier. 2011.
- [53] “Ionic Analysis of Circuit Boards, Ion Chromatography Method.” IPC - Association Connecting Electronics Industries, 2004.
- [54] “883J-5011- EVALUATION AND ACCEPTANCE PROCEDURES FOR POLYMERIC MATERIALS,” *Dep. Def. Test Method Stand. Microcircuits*, 2013.
- [55] F. Ribani, M.; Grespan Bottoli, C., B.; Collins, C., H.; Fontes Jardim, I., C., S.; Costa Melo, L., “Validation for chromatographic and electrophoretic methods,” *Quim. Nova*, vol. 27, pp. 771–780, 2004.
- [56] Guia Relacre 13, “Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química,” 2013.
- [57] D. Geraldo, “Apontamentos da Unidade Curricular Controlo de Qualidade e Métodos de Validação Analítica: Validação de Métodos Analíticos,” *Mestr. em Técnicas Caracter. em Análise Química*,

- Univ. do Minho*, 2018.
- [58] EURACHEM Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 2nd ed. 2014.
- [59] ISO/IEC 17025:2017, “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories,” 2017.
- [60] M. Tam Tran Nguyen and M. Tam Tran, “Reliability Assessment of Ion Contamination Residues on Printed Circuit Board,” *Univ. South Florida*, 2013.
- [61] T. Fouquet, “Mass spectrometry of synthetic polysiloxanes: From linear models to plasma polymer networks,” *ChemistryOpen*, vol. 3, no. 6, pp. 269–273, 2014.
- [62] M. Longhi, L. P. Zini, S. R. Kunst, and A. J. Zattera, “Influence of the Type of Epoxy Resin and Concentration of Glycidylisobutyl-POSS in the Properties of Nanocomposites,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 25, no. 8, pp. 593–602, 2017.
- [63] S. of C. University of Bristol, “Electrospray Ionization.” [Online]. Available: <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/esi-ionisation.xhtml>. [Accessed: 19-Jul-2019].

## Anexos

## Anexo 1 – Concentrações e áreas das curvas de calibração

Na **Tabela A1** encontram-se as concentrações usadas para cada solução, o respetivo erro associado e média das áreas obtidas para cada padrão, que posteriormente foram usadas para traçar as curvas de calibração.

**Tabela A1** - Concentração preparada para as soluções mãe, stock e padrões de cada ião com a respetiva incerteza associada e a média das áreas obtidas para cada padrão.

Padrões	Solução Mãe (µg/mL)	Solução Stock (µg/mL)	Padrões concentração ± incerteza (µg/mL)	Média da área obtida
Fluoreto	2,37 ± 0,09	0,47 ± 0,02	0,0033 ± 0,0002	0,01955
			0,0057 ± 0,0003	0,03729
			0,0142 ± 0,0008	0,09444
			0,033 ± 0,002	0,20114
			0,081 ± 0,004	0,6388
			0,166 ± 0,008	1,24199
			0,28 ± 0,02	2,09160
Ácido Fórmico	22 ± 1	0,22 ± 0,01	0,0115 ± 0,0008	0,00650
			0,0138 ± 0,0009	0,02369
			0,021 ± 0,001	0,07103
			0,032 ± 0,002	0,16314
			0,092 ± 0,006	0,67172
			0,21 ± 0,01	1,50667
Cloreto	4,4 ± 0,1	0,89 ± 0,03	0,0071 ± 0,0003	0,01244
			0,0106 ± 0,0004	0,05821
			0,027 ± 0,001	0,20061
			0,071 ± 0,003	0,68272
			0,106 ± 0,004	0,89779
			0,177 ± 0,007	1,63433
			0,239 ± 0,009	2,18793
			0,40 ± 0,01	3,81876
Ácido Succínico	29,0 ± 0,4	5,8 ± 0,1	0,0145 ± 0,0003	0,03040
			0,0290 ± 0,0005	0,09068
			0,058 ± 0,001	0,19304
			0,087 ± 0,002	0,31347
			0,232 ± 0,004	0,80786
			0,348 ± 0,006	1,29914
Ácido Adípico	18,0 ± 0,3	3,6 ± 0,1	0,0036 ± 0,0003	0,09690
			0,0180 ± 0,0005	0,31843
			0,0360 ± 0,0008	0,60026
			0,072 ± 0,002	1,19558
			0,108 ± 0,002	1,75114
Nitrato	7,8 ± 0,2	1,55 ± 0,04	0,0043 ± 0,0002	0,01962
			0,0054 ± 0,0002	0,02626

Anexos

			$0,0310 \pm 0,0008$	0,18386
			$0,062 \pm 0,002$	0,38069
			$0,078 \pm 0,002$	0,49582
			$0,140 \pm 0,004$	0,81653
			$0,217 \pm 0,006$	1,25351
			$0,310 \pm 0,008$	1,90814
Sulfato	$12,01 \pm 0,2$	$2,40 \pm 0,04$	$0,0216 \pm 0,0005$	0,01909
			$0,048 \pm 0,001$	0,33865
			$0,072 \pm 0,002$	0,64181
			$0,120 \pm 0,003$	1,09969
			$0,240 \pm 0,005$	2,26656
			$0,360 \pm 0,008$	3,86419
			$0,48 \pm 0,01$	5,48732
			$0,60 \pm 0,01$	6,31476
Lítio	$0,34 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,02$ $0,17 \pm 0,03$	$0,0009 \pm 0,0002$	0,01437
			$0,0017 \pm 0,0004$	0,06828
			$0,006 \pm 0,001$	0,35761
			$0,013 \pm 0,003$	0,88522
			$0,019 \pm 0,004$	1,31062
			$0,029 \pm 0,007$	1,98911
Sódio	$1,15 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,04$	$0,0040 \pm 0,0003$	0,20677
			$0,0115 \pm 0,0009$	0,49975
			$0,017 \pm 0,001$	0,77365
			$0,034 \pm 0,003$	1,80197
			$0,075 \pm 0,006$	3,49567
			$0,086 \pm 0,007$	4,14486
Amónio	$0,90 \pm 0,07$	$0,45 \pm 0,04$	$0,0045 \pm 0,0005$	0,14558
			$0,020 \pm 0,002$	0,49087
			$0,050 \pm 0,005$	1,26560
			$0,10 \pm 0,01$	2,47419
			$0,14 \pm 0,01$	3,29575
Potássio	$2,0 \pm 0,1$	$0,98 \pm 0,06$	$0,0029 \pm 0,0002$	0,11483
			$0,020 \pm 0,001$	0,42546
			$0,049 \pm 0,004$	1,14976
			$0,078 \pm 0,006$	1,63089
			$0,117 \pm 0,009$	2,47534
			$0,16 \pm 0,01$	3,26830



## Anexo 2 – Cálculo da concentração dos padrões

Exemplo do cálculo da concentração inicial usada na solução stock preparada para analisar o padrão fluoreto.

- Preparação da solução de NaF a 2,5 mM, cuja massa molecular é de 41,99 g/mol, num balão volumétrico de 50 mL.

$$C = \frac{n}{V} \Leftrightarrow 2,5 \times 10^{-3} = \frac{n}{50 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow n = 0,000125 \text{ mol/L}$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,000125 = \frac{m}{41,99} \Leftrightarrow m = 0,0053 \text{ g}$$

Pesou-se então 0,0053 g de NaF para um balão volumétrico de 50 mL e fez-se com água de forma a obter uma concentração de 2,5 mM.

No entanto o objetivo era trabalhar só com a concentração do ião em estudo. Nesse sentido, procedeu-se à conversão dos 2,5 mM para a concentração do ião em ug/mL.

Cálculo da concentração do ião fluoreto em  $\mu\text{g/mL}$ :

Massa molecular do ião fluoreto = 18,998 g/mol

$$\text{Concentração final (g/L)} = n \text{ (mol/L)} \times \text{Massa molar Fluoreto (g/mol)} \Leftrightarrow$$

$$\text{Concentração final (g/L)} = 0,000125 \times 18,998 \Leftrightarrow$$

$$\text{Concentração final (g/L)} = 0,002375$$

$$\text{Concentração final } (\mu\text{g/mL}) = 0,002375 \times 10^3 \Leftrightarrow$$

$$\text{Concentração final} = 2,37 \mu\text{g/mL}$$

### **Anexo 3 - Advertências de perigo e recomendações de precaução**

- **Advertências de perigo**

H225: Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H226: Líquido e vapor inflamáveis.

H302: Nocivo por ingestão.

H304: Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.

H315: Provoca irritação cutânea.

H317: Pode provocar uma reação alérgica cutânea.

H318: Provoca lesões oculares graves.

H319: Causa irritação ocular grave.

H332: Nocivo por inalação.

H334: Quando inalado, pode provocar sintomas de alergia ou de asma ou dificuldades respiratórias.

H335: Pode provocar irritação das vias respiratórias.

H336: Pode provocar sonolência ou vertigens.

H341: Suspeito de provocar anomalias genéticas.

H350: Pode provocar cancro.

H361: Suspeito de afetar o nascituro.

H373: Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida.

H410: Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

H411: Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

H412: Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

H413: Pode causar efeitos nocivos duradouros à vida aquática.

H312 + H332: Nocivo em contacto com a pele ou por inalação.

- **Recomendações de Precaução:**

P201: Pedir instruções específicas antes da utilização.

P202: Não manuseie o produto antes de ter lido e percebido todas as precauções de segurança.

P210: Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição.

Não fumar.

P233: Manter o recipiente bem fechado.

## Anexos

- P240: Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento recetor.
- P241: Utilizar equipamento elétrico/de ventilação/de iluminação/.../à prova de explosão.
- P242: Utilizar apenas ferramentas anti faiscantes.
- P243: Evitar acumulação de cargas electroestáticas.
- P260: Não respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
- P261: Evitar respirar os vapores.
- P264: Lavar cuidadosamente após manuseamento.
- P270: Não comer, beber ou fumar durante a utilização deste produto.
- P271: Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.
- P272: A roupa de trabalho contaminada não pode sair do local de trabalho.
- P273: Evitar a libertação para o ambiente.
- P280: Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial.
- P281: Usar o equipamento de proteção individual exigido.
- P285: Em caso de ventilação inadequada, usar proteção respiratória.
- P301 + P310: EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico.
- P301+P312: EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
- P301 + P310 + P331: EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. NÃO provocar o vômito.
- P302+P352: SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com sabonete e água.
- P303+P361+P353: SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): despir/retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche.
- P304+P312: EM CASO DE INALAÇÃO: Ligue para um CENTRO DE INFORMAÇÕES ANTIVENENOS ou consulte um médico.
- P304+P340: EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração.
- P304+P341: EM CASO DE INALAÇÃO: em caso de dificuldade respiratória, retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração.
- P305 + P351 + P338: SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal for possível. Continuar a enxaguar.

## Anexos

P308 + P313: Em caso de exposição ou suspeita de exposição: consulte um médico

P312: Caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

P321: Tratamento específico (ver no presente rótulo).

P331: NÃO provocar o vômito.

P332+P313: Em caso de irritação cutânea: consulte um médico

P333+P313: Em caso de irritação ou erupção cutânea: consulte um médico.

P337+P313: Caso a irritação ocular persista: consulte um médico.

P342 + P311: Em caso de sintomas respiratórios: contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

P362: Retirar a roupa contaminada e lavá-la antes de a voltar a usar.

P363: Lavar a roupa contaminada antes de a voltar a usar.

P370 + P378: Em caso de incêndio: para extinguir utilizar pó seco ou areia seca.

P391: Recolher o produto derramado.

P403+P233: Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.

P403 + P235: Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.

P405: Armazenar em local fechado à chave.

P501: Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.