



Instituto de Química

Grupo de Pesquisas em Química Analítica e Educação

**Desenvolvimento de equipamento de baixo custo para
instrumentalizar o método ASTM D 1209-00**

Dissertação de Mestrado

Luciana Foltram Martins

Prof. Dra. Adriana Vitorino Rossi
Orientadora

Prof. Dr. Matthieu Tubino
Co-orientador

Campinas - SP
Fevereiro / 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

M366d Martins, Luciana Foltram.
Desenvolvimento de equipamento de baixo custo para
instrumentalizar o método ASTM D 1209-00 / Luciana
Foltram Martins. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientadora: Adriana Vitorino Rossi.

Co-Orientador: Matthieu Tubino.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Método ASTM D 1209-00. 2. LED. 3. Instrumentação.
4. Colorimetria. I. Rossi, Adriana Vitorino. II. Tubino,
Matthieu. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
De Química. IV Título.

Título em inglês: Development of low-cost equipment to instrumentalize the ASTM D 1209-00 method

Palavras-chaves em inglês: ASTM D 1209-00 method, LED, Instrumentation, Colorimetry

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi (orientadora), Prof. Dr. Carlos Roberto Bellato (DQ-UFV), Prof. Dr. Dosil Pereira de Jesus (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 26/02/2008

*“A simplicidade é o último degrau da sabedoria.”
Vitor Hugo*

Aos meus pais, Silvio e Sandra,
pelos ensinamentos, dedicação e compreensão;

Aos meus irmãos, Silvio e Rodrigo,
pela amizade;

Ao Lineu,
pelo amor, carinho e incentivo.

DEDICO.

*“Eu aprendi...
...que são os pequenos acontecimentos diários que tornam a vida espetacular;
Eu aprendi...
...que ignorar os fatos não os altera;
Eu aprendi...
...que o AMOR, e não o TEMPO, é que cura todas as feridas;
Eu aprendi...
...que cada pessoa que a gente conhece deve ser saudada com um sorriso;
Eu aprendi...
...que ninguém é perfeito até que você se apaixone por essa pessoa;
Eu aprendi...
...que a vida é dura, mas eu sou mais ainda;
Eu aprendi...
...que as oportunidades nunca são perdidas; alguém vai aproveitar as que você perdeu.
Eu aprendi...
...que quando o ancoradouro se torna amargo a felicidade vai aportar em outro lugar;
Eu aprendi...
...que devemos sempre ter palavras doces e gentis pois amanhã talvez tenhamos que engoli-las;
Eu aprendi...
...que não posso escolher como me sinto, mas posso escolher o que fazer a respeito;
Eu aprendi...
...que todos querem viver no topo da montanha, mas toda felicidade e crescimento ocorrem quando você esta escalando-a;
Eu aprendi...
...que só se deve dar conselho em duas ocasiões: quando é pedido ou em caso de vida ou morte;
Eu aprendi...
...que quanto menos tempo tenho, mais coisas consigo fazer.”
William Shakespeare*

AGRADECIMENTOS

Reservo este espaço para agradecer a algumas pessoas que, de alguma maneira, participaram da elaboração desta dissertação de Mestrado.

À profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi, pela orientação, confiança e apoio.

Ao prof. Dr. Matthieu Tubino, pelas valiosas sugestões e incentivo.

A todos os colegas do GPQUAE, pela amizade e colaboração, especialmente à Acácia, por toda ajuda e eficiência.

Aos professores do Instituto de Química, especialmente ao prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder e ao prof. Dr. Dosil Pereira de Jesus, participantes da Banca de Qualificação, pelas correções e sugestões.

Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente ao Frazatto (Oficina Eletrônica), ao Mário (Mecânica Fina) e à Cláudia (UV-VIS).

À Rhodia Poliamida e Especialidades, pelo fornecimento das amostras e apoio ao trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

CURRÍCULO DA AUTORA

1. Formação Acadêmica

- 2002 - 2005 Graduação – Bacharelado em Química – Instituto de Química (IQ) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- 2005 - 2007 Graduação – Licenciatura em Química – Instituto de Química (IQ) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- 2006 - 2008. Mestrado em Química – Instituto de Química (IQ) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
Início em março de 2006.

2. Produção Científica

2.1. Participação em Projetos de Pesquisa

- | | | |
|---|---|--|
| <p>Agosto 2004
a Julho 2005</p> | <p>Iniciação Científica</p> <p>“Proposta de Baixo Custo para Identificação e Quantificação de Acetato de Medroxiprogesterona”</p> <p><u>Local:</u> Instituto de Química, Unicamp</p> | <p>Bolsa: CNPq</p> <p><u>Área:</u> Química Analítica</p> |
| <p>Março 2006 a
Fevereiro
2008</p> | <p>Mestrado</p> <p>“Desenvolvimento de equipamento de baixo custo para instrumentalizar o método ASTM D 1209-00”</p> <p><u>Local:</u> Instituto de Química, Unicamp</p> | <p>Bolsa: Capes</p> <p><u>Área:</u> Química Analítica</p> |

2.2. Trabalhos Científicos Apresentados em Congresso

ROSSI, A. V.; PINHEIRO, T. A. L.; MARTINS, L. F.. **Procedimento de Baixo Custo para Identificar e Quantificar Acetato de Medroxiprogesterona.** In: 13^o Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niterói. Modo de Divulgação: apresentação oral e painel.

ROSSI, A. V.; MARTINS, L. F.. **Proposta de Baixo Custo para Identificação e Quantificação de Acetato de Medroxiprogesterona.** In: XIII Congresso Interno de Iniciação Científica, 2005, Unicamp - Campinas. Modo de Divulgação: painel.

ROSSI, A. V.; MARTINS, L. F.. **Proposta de Baixo Custo para Identificação e Quantificação de Acetato de Medroxiprogesterona.** In: 58^a Reunião Anual da SBPC (Sociedade Brasileira de Progresso à Ciência), 2006, UFSC - Florianópolis. Modo de Divulgação: painel.

2.3. Premiação

Trabalho “Proposta de Baixo Custo para Identificação e Quantificação de Acetato de Medroxiprogesterona” premiado com Mérito Científico no XIII Congresso de Iniciação Científica da Unicamp (2005).

DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTO DE BAIXO CUSTO PARA INSTRUMENTALIZAR O MÉTODO ASTM D 1209-00

Aluna: Luciana Foltram Martins

Orientadora: Adriana Vitorino Rossi

RESUMO

O método ASTM D 1209-00 descreve o procedimento para a medida visual da coloração de líquidos levemente coloridos, que envolve a comparação visual entre a coloração de amostras com a coloração de padrões Pt-Co com concentração variando de 1 a 500 na escala do ASTM D 1209-00 (soluções obtidas pela mistura de cloroplatinato de potássio, com concentração na faixa de $1,5 \times 10^{-5}$ a $3,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e cloreto de cobalto hexahidratado nas concentrações de $1,7 \times 10^{-5}$ a $4,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Sabe-se e foi constatado em teste com voluntários, que há grandes dificuldades de aplicação para as soluções mais diluídas (soluções de concentração 1 a 25 unidades de Pt-Co), que são extremamente claras, de difícil distinção em observações visuais e, em muitos casos, representam as amostras de maior interesse em alguns setores de aplicação. Na tentativa de superar essas dificuldades, desenvolveu-se um equipamento robusto e de baixo custo para análises rápidas. Foi utilizado um diodo emissor de luz (LED) azul como fonte de radiação e um fotodiodo com CI S7183 (Hamamatsu) como detector num conjunto de celas de PVC preto com diferentes opções de caminho óptico e com a opção de uso de tubo de vidro interno para conter as soluções. Foram obtidas curvas analíticas com ajuste de segundo grau com as celas de 340 e 170 mm. Com cela de 85 mm foi obtida curva analítica linear com coeficiente de correlação = 0,9978 entre 25 e 500 unidades de Pt-Co. Com o uso de um tubo de vidro obtiveram-se curvas com ajuste polinomial de segunda ordem com as celas de 170 e 85 mm. Para testar o desempenho do dispositivo desenvolvido, foram utilizadas amostras de bisfenol epóxi, hidroperóxido de cumeno, ácido salicílico em etanol e em solução aquosa de carbonato de sódio 10 % m/v e ciclohexanol. Os resultados apresentaram desvios da ordem de ± 1 unidade de Pt-Co, mais precisos do que o método ASTM que apresenta desvios de até ± 4 unidades de Pt-Co; com relação à exatidão, houve diferença estatística ao nível de 95 %, o que pode remeter a problemas com o método de referência.

DEVELOPMENT OF LOW-COST EQUIPMENT TO INSTRUMENTALIZE THE ASTM D 1209-00 METHOD

Student: Luciana Foltram Martins

Adviser: Adriana Vitorino Rossi

ABSTRACT

The ASTM D 1209-00 method describes the procedure for the visual measurement of the color of essentially light colored liquids, which involves the visual comparison between the color of the samples with the color of Pt-Co standards solutions, with concentration from 1 to 500 unities of Pt-Co, the ASTM D 1209-00 scale (solutions obtained by mixing potassium chloroplatinate, from 1.5×10^{-5} to 3.6×10^{-3} mol L⁻¹ and cobalt chloride in the concentrations of 1.7×10^{-5} to 4.2×10^{-3} mol L⁻¹). It is known and was confirmed in tests with volunteers that there are serious difficulties with this method for very diluted solutions (concentration from 1 to 25 unities of Pt-Co), that are extremely clear, hardly distinguished by visual observation, whose in many cases represent the samples of most interest in some application sectors. In an attempt to overcome these difficulties, a robust and low cost device was developed for a rapid analysis. A blue *light emitting diode* (LED) was used as a radiation source and a *Photo IC Diode* S7183 (Hamamatsu) as the detector, in a set of black PVC cells with different options of optical path and with the option of using or not an internal glass tube to load the solutions. Analytical curves were obtained with second degree fitting for 340 and 170 mm cells. An 85 mm cell gives linear analytical curve with correlation coefficient = 0.9978, from 25 to 500 units of Pt-Co. With the use of the glass tube, curves with second order polynomial fitting were obtained for 170 and 85 mm cells. The performance of the device developed were tested with samples of epoxy bisfenol, cumene hidroperoxide, salicilic acid in ethanol and in aqueous solution of sodium carbonate 10 % w/v and cyclohexanol. The results presented deviations of the order of ± 1 units of Pt-Co, more precise than the ASTM method, which presents deviations up to ± 4 units of Pt-Co; with respect to the accuracy, there was statistic difference at the level of 95 %, which can be related to problems with the reference method.

SUMÁRIO

Lista de Abreviações.....	xii
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Figuras.....	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Método ASTM D 1209-00.....	2
1.2. Semicondutores	5
1.3. Diodo Emissor de Luz - <i>LED</i>	7
1.4. Fotodiodo	10
1.5. Fotômetros baseados em diodos emissores de luz.....	12
1.6. Amostras Comerciais	14
1.6.1. Bisfenol Epoxi.....	14
1.6.2. Hidroperóxido de Cumeno	15
1.6.3. Ciclohexanol.....	15
1.6.4. Ácido Salicílico.....	16
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	17
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1. Reagentes e Soluções	20
3.2. Materiais e Equipamentos.....	21
3.3. Montagem do Sistema	22
3.3.1. Circuito contendo o LED.....	27
3.3.2. Circuito contendo o sensor	27
3.4. Adaptação do Equipamento	28
3.5. Procedimentos de Medidas.....	28
3.5.1. Medidas espectrofotométricas dos padrões de Pt-Co.....	28
3.5.2. Teste com voluntários da análise realizada pelo método ASTM D 1209-00	29
3.5.3. Obtenção do espectro do LED	30
3.5.4. Medidas no sistema desenvolvido.....	31
3.5.4.1. Medidas dos padrões de Pt-Co	32
3.5.4.1.1. Variação da alimentação do LED	32
3.5.4.1.2. Variação da cela de medidas	32
3.5.4.2. Teste de estabilidade das medidas	33
3.5.4.3. Medidas de amostras-teste.....	33
3.5.4.4. Medidas de amostras da linha de produção	33
3.5.4.4.1 Bisfenol Epoxi.....	33
3.5.4.4.2. Hidroperóxido de Cumeno	34
3.5.4.4.3. Ácido Salicílico em Etanol.....	34
3.5.4.4.4. Ácido Salicílico em Solução Aquosa de Carbonato de Sódio 10 % (m/v).....	34
3.5.4.4.5. Ciclohexanol.....	35
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1. Medidas espectrofotométricas das soluções-padrão de Pt-Co	37
4.2. Resultados do método ASTM D 1209-00 com voluntários	38
4.3. Espectro de emissão do LED.....	41
4.4. Medidas das soluções no sistema desenvolvido	42
4.4.1. Variação da alimentação do LED	42
4.4.2. Variação da cela de medidas	43
4.4.2.1. Cela de 340 mm.....	43
4.4.2.2. Cela de 170 mm.....	46
4.4.2.3. Cela de 85 mm.....	49

4.4.3. Teste de estabilidade das medidas.....	52
4.4.4. Medidas de amostras-teste.....	54
4.4.4.1. Cella de 340 mm.....	54
4.4.4.2. Cella de 170 mm.....	54
4.4.4.3. Cella de 85 mm.....	55
4.4.5. Medidas de amostras de linha de produção.....	57
4.4.5.1. Cella de 340 mm.....	57
4.4.5.2. Cella 170 mm.....	58
4.4.5.3. Cella de 85 mm.....	60
4.4.5.4. Comparação entre o uso das diferentes celas de medidas.....	63
4.5. Adaptação do Equipamento.....	63
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	65
CAPÍTULO 6 – TRATAMENTO DE RESÍDUOS.....	68
CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS.....	70
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS.....	72
Anexo 1.....	78
Anexo 2.....	79

LISTA DE ABREVIACÕES

ASCS	Ácido Salicílico em solução aquosa de Carbonato de Sódio 10 % m/v
ASE	Ácido Salicílico em Etanol
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPA	Bisfenol Epoxi
C	Concentração
CHL	Ciclohexanol
DCA	Departamento de Controle Analítico
HPOC	Hidroperóxido de Cumeno
IC	<i>Integrated Circuit</i> (Circuito Integrado)
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
mcd	Milicandela
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (Diodo Orgânico Emissor de Luz)
Pt-Co	Platina-Colbalto
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon)
PVC	Policloreto de vinila

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações de K_2PtCl_2 nas soluções de Pt-Co	21
Tabela 2. Solução de Pt-Co correspondente a cada amostra	30
Tabela 3. Absorbância das soluções de Pt-Co, obtidas no espectrofotômetro HP e cela de 5,0 cm	38
Tabela 4. Absorbância das soluções de Pt-Co no espectrofotômetro Pharmacia e cela de 1,0 cm	38
Tabela 5. Leituras em unidades de Pt-Co obtidas no teste com voluntários para análise realizada pelo método ASTM D 1209-00, realizado na Rhodia	39
Tabela 6. Leituras (média±estimativa de desvio-padrão) em unidades de Pt-Co, obtidos com voluntários experientes (E), não experientes (N) e com todos os voluntários	40
Tabela 7. Leituras dos voluntários para triplicatas de cada concentração, em unidades de Pt-Co	41
Tabela 8. Absorbâncias médias das soluções de Pt-Co, em celas de 170 mm	42
Tabela 9. Leituras das soluções de Pt-Co, na cela de 340 mm, com as soluções em tubo de vidro	44
Tabela 10. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 340 mm sem tubo de vidro	45
Tabela 11. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 170 mm com tubo de vidro	46
Tabela 12. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 170 mm sem tubo de vidro	48
Tabela 13. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 85 mm com tubo de vidro	50
Tabela 14. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 85 mm sem tubo de vidro	51
Tabela 15. Absorbâncias das soluções de Pt-Co obtidas intervalos de 3h (A_1 a A_8), absorbância média de todas as medidas e desvio relativo.	53
Tabela 16. Absorbância média e desvio relativo das soluções de Pt-Co obtidas ao longo de cada dia	53
Tabela 17. Concentrações obtidas com cela de 170 mm sem de tubo de vidro ^a e pelo método ASTM ^b	55
Tabela 18. Concentrações obtidas com cela de 85 mm com de tubo de vidro e pelo método ASTM.	56
Tabela 19. Concentrações obtidas com cela de 85 mm sem de tubo de vidro e pelo método ASTM.	57
Tabela 20. Concentrações obtidas com cela de 340 mm sem de tubo de vidro e pelo método ASTM.	58
Tabela 21. Concentrações obtidas com cela de 170 mm com tubo de vidro e pelo método ASTM.	58
Tabela 22. Concentrações obtidas com cela de 170 mm sem tubo de vidro e pelo método ASTM.	59
Tabela 23. Concentrações obtidas com cela de 85 mm com tubo de vidro e pelo método ASTM.	60
Tabela 24. Concentrações obtidas com cela de 85 mm sem tubo de vidro e pelo método ASTM	61
Tabela 25. Valores de incerteza utilizados pela empresa, para cada material analisado	62
Tabela 26. Concentrações das amostras de linha de produção, com as diferentes celas de medida	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tubo de vidro de Nessler utilizado no método ASTM D 1209-00.....	3
Figura 2. Esquema descritivo de um suporte para comparação de cor.....	4
Figura 3. Estrutura da banda em (a) semicondutor do tipo n e (b) semicondutor do tipo p.....	6
Figura 4. Fórmula estrutural do bisfenol epóxi	14
Figura 5. Fórmula estrutural do hidroperóxido de cumeno	15
Figura 6. Fórmula estrutural do ciclohexanol	15
Figura 7. Fórmula estrutural do ácido salicílico	16
Figura 8. LED azul (Toyoda Gosei Co. Ltd.) utilizado como fonte de radiação	22
Figura 9. <i>Photo IC Diode S7183</i> (Hamamatsu) utilizado como detector	23
Figura 10. Variação da sensibilidade relativa do <i>Photo IC Diode S7183</i> com comprimento de onda.....	23
Figura 11. Esquema do equipamento desenvolvido, mostrando o caminho percorrido pela radiação	24
Figura 12. Celas de medida confeccionadas com tubo de PVC preto rígido de 12,5 mm de diâmetro.	25
Figura 13. Tubos de vidro de diferentes comprimentos utilizados para conter as soluções.	25
Figura 14. Tampa inferior, contendo uma placa de Teflon branco como superfície refletora difusa.	26
Figura 15. Tampa superior, contendo um compartimento com o circuito contendo o LED e outro com o circuito sensor	26
Figura 16. Sistema contendo o equipamento desenvolvido.....	27
Figura 17. Esquema do circuito do sensor.	27
Figura 18. Detalhes da tampa superior.	28
Figura 19. Espectros médios das soluções de Pt-Co em diferentes concentrações, obtidos no espectrofotômetro HP Agilent, em cubeta de quartzo de 5 cm de caminho óptico.	37
Figura 20. Espectro de emissão do LED azul de 3 mm de diâmetro (Toyoda Gosei Co. Ltd.)	41
Figura 21. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas	45
Figura 22. Curva analítica para soluções até 25 unidades de Pt-Co, com a equação: Absorvância = $6,1 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-3} C - 2,7 \times 10^{-4} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9974.	46
Figura 23. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas.	47
Figura 24. Curva analítica para soluções de 50 a 200 unidades de Pt-Co, com a equação: Absorvância = $1,8 \times 10^{-1} + 3,8 \times 10^{-3} C - 5,0 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9991	47

Figura 25. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas	48
Figura 26. Curva analítica para soluções até 250 unidades de Pt-Co, com a equação: Absorvância = $1,0 \times 10^{-3} + 6,6 \times 10^{-3} C - 8,7 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9996	49
Figura 27. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas	50
Figura 28. Curva analítica até 500 unidades de Pt-Co, com a equação: Absorvância = $3,7 \times 10^{-3} + 3,3 \times 10^{-3} C - 2,3 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9984	51
Figura 29. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas.	52
Figura 30. Curva analítica para soluções de 25 a 500 unidades de Pt-Co, com a equação: Absorvância = $3,1 \times 10^{-2} + 2,86 \times 10^{-3} C$, coeficiente de correlação = 0,9978	52
Figura 31. Curva analítica até 500 unidades de Pt-Co, com a equação: Absorvância = $1,8 \times 10^{-2} + 7,4 \times 10^{-3} C - 4,3 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9977	64

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho vem sendo desenvolvido com apoio da Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda. (Paulínia-SP), que usualmente aplica o método ASTM D 1209-00 em suas linhas de produção. Algumas dificuldades de execução do método com amostras pouco coloridas inspiraram esta parceria universidade-indústria, concretizada na presente dissertação.

1.1. Método ASTM D 1209-00

O método ASTM D 1209-00 descreve o procedimento para a medida visual da coloração de líquidos levemente coloridos. É aplicável a materiais que possuem cor com características de absorção quase idênticas às das soluções de padrão de Platina-Cobalto¹ utilizados¹. Como aplicações deste método incluem-se análise de aditivos poliméricos, água, efluentes, e solventes, como hexano, glicerol, metanol e óleos minerais.

Este método padrão foi publicado originalmente em 1952, sob a designação D 1209. A versão corrente foi aprovada no mês de maio do ano de 2000 e publicada em julho deste mesmo ano. No entanto, este método já havia sido republicado em 1997.

Para ilustrar exemplo de aplicação do D 1209-00, pode ser citada a determinação visual da cor em amostras nas etapas intermediárias e final de produção dos seguintes produtos: acetato de etila, acetato de butila, ácido salicílico, fenol, bisfenol epóxi e bisfenol policarbonato (2-2-Bis-(4-Hidroxifenil)-Propano), além de hidroperóxido de cumeno (α - α -dimetilbenzilhidroperóxido), a fim de se verificar a pureza de tais amostras².

Este método utiliza tubos de Nessler (**Figura 1**) com diâmetro externo de 24 mm e altura de 350 mm, aferidos para 100 mL, sendo que a marca de aferição deve estar entre 275 e 295 mm do fundo do tubo. Tanto as amostras quanto os padrões de Platina-Cobalto (Pt-Co) devem ser colocados nestes tubos, até atingir o volume de 100 mL. Um comparador de cor deve ser utilizado para permitir a comparação visual da luz transmitida através dos

¹ No texto, para efeitos de simplificação, a partir deste ponto, estas soluções de padrões serão representadas por “padrões Pt-Co”.

tubos de Nessler preenchidos pelas soluções, procedendo-se a comparação visual da cor das amostras com os padrões. O comparador deve permitir que a luz branca proveniente de uma lâmpada fluorescente F15T8-D *light-day* de 15 W percorra os tubos com igual intensidade¹⁻⁴. A norma ASTM não descreve este comparador, mas na **Figura 2** está ilustrado o esquema do comparador de cor utilizado na Rhodia, com detalhes apresentados no **Anexo 1**.



Figura 1. Tubo de vidro de Nessler utilizado no método ASTM D 1209-00.

Os padrões Pt-Co são identificados em termos de unidades de cor, denominadas unidades de Pt-Co, de 1 a 500, que são associadas à cor da solução. Trata-se de um conjunto de soluções de cloroplatinato de potássio, com concentração na faixa de $1,5 \times 10^{-5}$ a $3,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, e cloreto de cobalto hexahidratado nas concentrações de $1,7 \times 10^{-5}$ a $4,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Estes padrões diferem entre si em 1 unidade de Pt-Co até o padrão de concentração de 15 unidades de Pt-Co e, para concentrações maiores, são diferenciados em 5 unidades de Pt-Co.

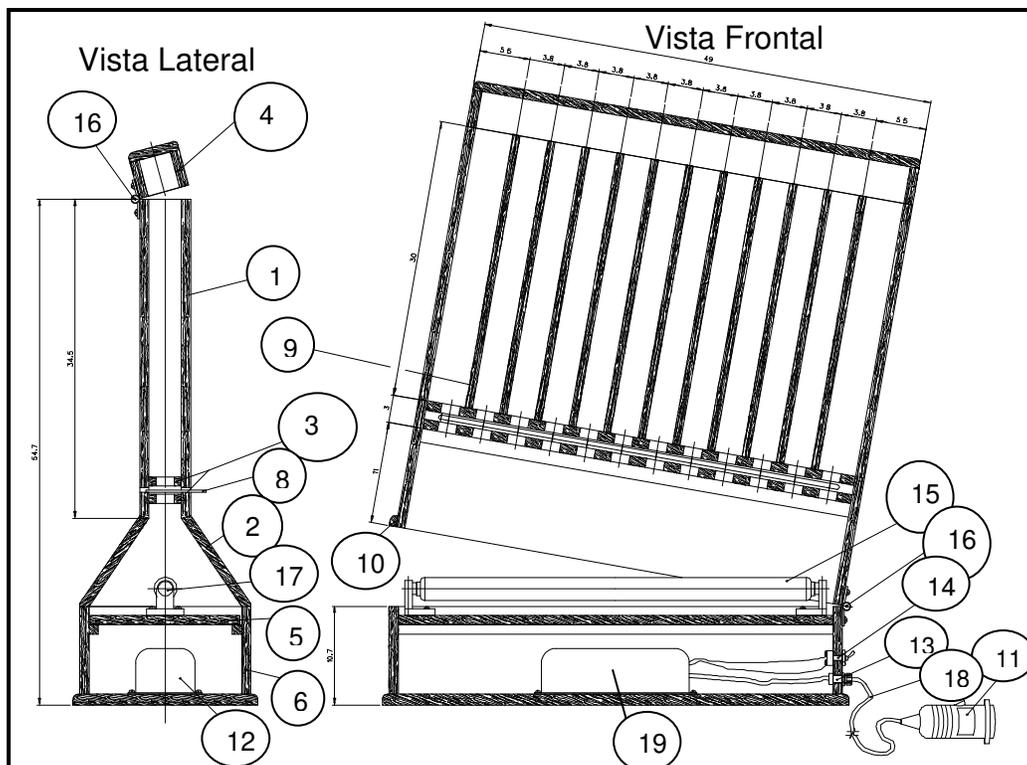


Figura 2. Esquema descritivo de um suporte para comparação de cor ²⁻⁴, sendo: 1) Frontal superior; 2) Frontal inferior; 3) Suporte de tubos; 4) Tampa; 5) Suporte de iluminação; 6) Base; 7) Face lateral; 8) Vidro (jateado em uma face); 9) Placa divisória; 10) Puxador; 11) Tomada polarizada (3 pinos); 12) Reator para lâmpada fluorescente; 13) Prensa cabo; 14) Chave on-off metálica; 15) Lâmpada fluorescente 15 W; 16) Dobradiça metálica 60×42 mm; 17) Soquete para lâmpada fluorescente e 18) Cabo de alimentação; 19) Reator da lâmpada.

Como o procedimento ASTM é baseado em comparação visual das soluções com os padrões Pt-Co, surgem dificuldades que podem representar limitações, principalmente para as soluções mais diluídas (soluções na faixa de 1 a 25 unidades de Pt-Co). Por exemplo, 3 químicos de nosso grupo de pesquisa não conseguiram chegar a resultados concordantes entre si, nem entre suas próprias replicatas, a partir de leituras de uma solução 30 unidades de Pt-Co realizadas no comparador de cor em uso numa indústria. Isso ocorreu porque nessa ordem de concentração, os padrões são quase incolores e praticamente indistinguíveis mediante observação visual. Vale ressaltar que, nessa indústria, é usual trabalhar com amostras com concentração na faixa de 1 a 50 unidades de Pt-Co.

Não foram encontrados dados, na literatura, a respeito de alternativas a este método ASTM e nem propostas para modificações do mesmo.

Esta dificuldade inspirou a proposta deste trabalho, como tentativa de instrumentalizar este método ASTM com o desenvolvimento de um equipamento robusto e de baixo custo, adequado para medidas das concentrações mais baixas. Optou-se pela adaptação de um procedimento colorimétrico instrumental, com fonte de radiação e sensor devidamente escolhidos e adaptados para a aplicação desejada. Na seqüência, apresentam-se algumas considerações sobre estes dispositivos eletrônicos.

1.2. Semicondutores

Os elementos do grupo 14, como carbono (na forma de diamante), silício, germânio e estanho, cristalizam em uma estrutura de diamante, mas diferem entre propriedades de metais e isolantes. Carbono na forma diamante comporta-se preferencialmente como isolante, enquanto estanho, ao contrário, tem comportamento metálico. Entre eles, há dois semicondutores típicos: silício e germânio. É bem conhecido que silício é o material preferencialmente utilizado em microeletrônica e, com isso, é um dos materiais de maior importância na tecnologia moderna ⁵.

A propriedade física característica de um semicondutor é que sua condutividade elétrica aumenta com a elevação da temperatura. À temperatura ambiente, as condutividades dos semicondutores são tipicamente intermediárias às dos metais e às dos isolantes ^{5,6}. De acordo com sua natureza química, a maioria dos semicondutores são materiais inorgânicos ⁵.

Semicondutores podem ser classificados em intrínsecos e extrínsecos. Em um semicondutor intrínseco, a separação de energia entre as bandas é tão pequena que resulta em alguns elétrons povoando a banda vazia superior. Esta ocupação da banda de condução introduz transportadores negativos no nível superior e vacâncias positivas (também chamadas de buracos ou lacunas) no inferior, assim o sólido é condutor. Este tipo de semicondutor praticamente não contém impurezas, sendo a condutividade dependente da temperatura. Já os semicondutores extrínsecos possuem uma grande variação da condutividade quando sofrem a introdução intencional de impurezas, em um processo chamado dopagem, que consiste na introdução de átomos com número de elétrons maior ou menor do que o elemento original, podendo ser do tipo p ou do tipo n, conforme comentado na seqüência ^{5,6}.

Materiais semicondutores extrínsecos, como o silício, podem ter um aumento do número de transportadores eletrônicos caso átomos com mais elétrons do que o elemento original sejam introduzidos na dopagem. Como o Si possui 4 elétrons na camada de valência, adicionando-se um outro material com 5 elétrons, um elétron adicional ficará disponível para cada átomo dopante inserido e haverá a formação de uma banda doadora com estes dopantes. Os níveis de energia dos átomos dopantes se encontrarão com maior energia do que os elétrons de valência dos átomos de Si. A banda cheia do dopante normalmente está próxima da banda vazia. A excitação permite a transferência de um elétron de um átomo do dopante para os orbitais vazios de um átomo de Si vizinho. Esse processo caracteriza a dopagem do tipo n (**Figura 3 (a)**). Por outro lado, adicionando-se um material com 3 elétrons na camada de valência haverá a formação de vacância eletrônica no sólido, ou seja, os átomos dopantes formam uma banda receptora vazia, que se encontra acima da banda cheia do Si. Com a excitação, a banda receptora pode receber elétrons da banda de valência do Si, introduzindo vacâncias nesta e permitindo que os elétrons remanescentes na banda tornem-se móveis. Este é o processo de dopagem tipo p (**Figura 3 (b)**)⁶.

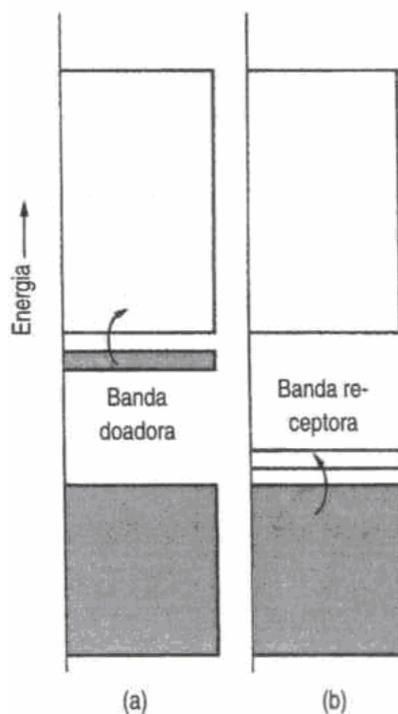


Figura 3. Estrutura da banda em (a) semicondutor do tipo n e (b) semicondutor do tipo p⁶.

Quando se conecta material p a material n, devido à diferença de concentração de portadores de carga de ambos os lados da junção, inicialmente haverá uma difusão de elétrons livres do lado n em direção ao lado p e ao mesmo tempo vacâncias se difundirão do lado p para o lado n. Como consequência, no lado n aparecerão íons positivos e no lado p, íons negativos, fazendo surgir uma região que não tem cargas livres, por isso chamada de região de depleção. É a partir dessa junção que se constrói o diodo ⁷.

Junções pn são fabricadas de maneira que a superfície de uma amostra homogênea com dopagem do tipo n (ou p) seja dopada por um material com dopagem tipo p (ou n), por meio de difusão ou implantação de íon, ou pela deposição de uma camada do tipo p (ou n) num substrato do tipo n (ou p) ^{7,8}.

A operação dos dispositivos semicondutores é bastante dependente dos efeitos que ocorrem em suas junções. Uma junção é entendida como uma estrutura composta por duas camadas interconectadas, das quais pelo menos uma é de um material semicondutor. Em uma junção pn, as duas camadas são constituídas pelo mesmo material semicondutor, por exemplo silício, mas uma das camadas possui dopagem do tipo p e a outra é dopada com o tipo n ⁸.

Com os diodos usuais, é possível utilizar dois modos de operação: polarização direta ou reversa. Na polarização direta, o material do tipo p é ligado ao terminal positivo de uma bateria e o material do tipo n conectado ao terminal negativo da mesma bateria. Na polarização reversa, estas conexões são invertidas. A operação direta é o único modo de operação possível nos LED (*Light Emitting Diode*). Neste modo, os elétrons livres do material semicondutor do tipo n e as lacunas do material do tipo p movimentam-se em direção à junção pn. Devido à maior mobilidade, os elétrons livres ultrapassam a junção e recombinam-se com as vacâncias do material do tipo p. Essa recombinação pode ser acompanhada pela emissão de luz (eletroluminescência) ou calor, dependendo dos substratos e dopantes que foram utilizados na confecção dos dispositivos ⁹.

1.3. Diodo Emissor de Luz - LED

Segundo Bagnato¹¹, o desenvolvimento da luz elétrica a partir dos trabalhos de Thomas Edson em meados do século XIX, representou a primeira grande revolução da

iluminação. Na década de 1960, outra fonte de luz representou a segunda grande revolução: o *laser* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), dando origem à “era da fotônica”, na qual a luz passou a ser usada para transmissão de informações, forçando a mudança dos cabos elétricos para fibras ópticas.

Recentemente, teve início a terceira grande revolução na óptica, com o desenvolvimento dos LED de potência, que funcionam por um processo diferente da emissão de luz, em comparação com a luz comum obtida de fontes incandescentes. Em um material semicondutor devidamente preparado, a passagem de corrente elétrica produz a recombinação de elétrons nas chamadas vacâncias e como resultado ocorre emissão de luz ¹¹.

Fontes de radiação são definidas como os dispositivos que produzem radiação eletromagnética ^{12,13}. O LED é um diodo (junção pn) que, quando energizado, emite luz visível numa faixa estreita do espectro. Em geral, os LED operam com nível de tensão entre 1,6 e 3,3 V, sendo compatíveis com circuitos em estado sólido. A potência necessária está na faixa típica de 10 a 150 mW ¹³.

Atualmente, é possível produzir LED capazes de emitir luz totalmente branca, pela combinação das emissões nas cores vermelha, verde e azul em um LED ^{14,15}. Recentemente, foram desenvolvidos LED bicolores, que emitem usualmente no verde e no vermelho, e tricolores, emitindo no verde, vermelho e azul ^{10,16}. Neste tipo de LED, os materiais semicondutores que proporcionam as emissões em diferentes comprimentos de onda são dispostos em um único corpo e podem ser acionados selecionando-se o par de terminais adequado para produzir a emissão desejada. Apesar de apresentarem vantagens em relação a um arranjo de LED devido à facilidade de manipulação, já que não é necessária a troca do LED, os comprimentos de onda destes LED bi ou tricolores ainda são limitados.

O processo de emissão da radiação nos LED é muito mais eficiente do que nas lâmpadas comuns, sendo que até 80 % da energia elétrica empregada é convertida em energia luminosa, possibilitando o desenvolvimento de iluminação com uma economia superior a 50 % ^{11,17}.

Fontes que empregam emissores LED são tão eficientes quanto as melhores lâmpadas fluorescentes e apresentam vantagens porque são muito mais práticas e baratas, duram muito mais e são menos poluentes, já que não usam vapores metálicos, como mercúrio. Além disso, os LED podem ser produzidos com dimensões reduzidas, da ordem de milímetros, o que favorece seu uso em equipamentos ou dispositivos analíticos em miniatura e portáteis, possibilitando seu uso em campo. Por outro lado, LED também podem ser utilizados em conjunto, produzindo fontes de grandes dimensões^{10,11,13,17-22}.

Outra característica interessante dos LED é que são transdutores bidirecionais, ou seja, podem ser utilizados como fonte ou detector de radiação. Contudo, são muito mais eficientes como emissores do que como sensores, neste caso respondendo apenas para comprimentos de onda abaixo do qual normalmente emitem^{9,18}.

Os LED foram introduzidos em aplicações para análise química há três décadas e vêm sendo utilizados em diversos estudos. No entanto, apenas mais recentemente passaram a ser usados em sistemas analíticos comerciais e em detectores dedicados^{9,19}.

A maioria das aplicações analíticas de LED baseia-se em medidas de absorbância em celas em fluxo. Fotômetros baseados em LED além de apresentarem tamanho reduzido, são simples, estáveis, possuem baixo custo e reduzido consumo de energia, têm alto desempenho em absorção óptica e fornecem resultados comparáveis a qualquer outra alternativa comercial^{9,11,17-20}.

A forma de conexão dos LED num circuito é de fundamental importância para a relação sinal/ruído e estabilidade da resposta a longo prazo. A pior opção de montagem é alimentar diretamente um LED sem resistor com uma fonte de voltagem constante ajustável que possui uma relação sinal/ruído mensurável⁹.

Nos LED, quando os carregadores de carga são injetados na junção pn em que o semicondutor do tipo p está ligado ao terminal positivo de uma bateria e o semicondutor do tipo n é conectado ao terminal negativo da bateria, a corrente é amplificada devido à recombinação vacância-elétron na região de transição e nas regiões neutras próximas da junção. Em um semicondutor que permite a recombinação direta, uma quantidade considerável de energia é liberada como luz, sendo este efeito conhecido como eletroluminescência. O comprimento de onda da radiação emitida relaciona-se com o *gap* da banda do semicondutor, que é a quantidade de energia necessária para que o elétron efetue

a transição entre as bandas doadora e receptora. Alguns materiais semicondutores comuns são listados a seguir, com o comprimento de onda do fóton em nanômetros indicado entre parênteses: ZnS (345), SiC (434), ZnSe (460), AlPn (507), CdS (513), GaP (550), AlAs (575), CdSe (718), GaAs (868), Si (1120), Ge (1850), PbSe (4600) e InSb (6900) ¹⁰.

O tempo de vida útil esperado para os LED é de ordens de magnitude maior do que para fontes incandescentes ou de descarga; o tempo médio de vida útil a 25 °C é, tipicamente, de 50.000 horas para um LED típico ¹¹, enquanto para uma lâmpada incandescente halógena a vida útil varia entre 2.000 e 4.000 horas.

Além dos LED à base de semicondutores, há hoje um grande avanço com os chamados OLED (*Organic Light Emitting Diode* ou diodo orgânico emissor de luz), que são emissores de luz à base de substâncias orgânicas, como polímeros, que possibilitam a fabricação de emissores de luz maleáveis e transparentes. Os OLED vêm sendo utilizados na confecção de telas planas, finas e leves, o que viabiliza seu uso em celulares, computadores e televisores ¹¹.

1.4. Fotodiodo

Quando se usa LED como fonte de radiação, podem ser utilizados detectores do tipo fotodiodo ou fototransistor. A diferença é que o último fornece *output* de corrente com ordem de grandeza 1,5 a 2 vezes maior, embora a resposta seja mais lenta. Isso não significa, necessariamente, que o uso de fototransistor melhore a relação sinal/ruído. Se a cela de medidas e os cabos conectores forem apropriadamente blindados, o ruído instantâneo pode ser minimizado ⁴².

Um fotodiodo é basicamente um diodo com larga área de junção pn, sendo que esta está exposta à luz ⁴². A corrente reversa de um fotodiodo aumenta linearmente com a intensidade de luz incidente. No escuro, a corrente reversa é muito pequena, geralmente da ordem de nA. Os fotodiodos são úteis como sensores de radiação visível e infravermelha ⁴³.

Fotodiodos possuem dimensão reduzida, oferecem resposta rápida e linear e apresentam baixo ruído, sendo adequados para a detecção de sinais luminosos ^{44,45}.

Os fotodiodos são utilizados como detectores, sendo muitas vezes utilizado um arranjo de diodos (*diode array*), que consiste em uma série de fotodiodos posicionados lado a lado em uma base de silício. Num espectrômetro com arranjo de diodos, cada unidade do arranjo ao ser atingida por radiação em cada faixa de comprimento de onda difratada por uma grade atua como um detector. Cada diodo tem um capacitor dedicado e está conectado por um interruptor tipo transistor para uma linha de saída comum a todos. Deste modo, a radiação que atravessa a amostra é integral e instantaneamente detectada, determinando-se, portanto, a absorbância em todos os comprimentos de onda de modo simultâneo. Características do instrumento, em termos de sua resolução espectral, dependem do tipo e do número de diodos que compõe o arranjo, sendo que atualmente o número mais comum de elementos de detectores de diodos é de 1024 ⁴⁶.

Photo IC diodes ou fotodiodos em circuito integrado são a combinação de um fotodiodo com um processador eletrônico de sinal em um circuito integrado. Eles possuem *design* simplificado, tamanho reduzido e baixo custo de produção ⁴⁷.

Em fotodiodos, o tempo de resposta é usualmente dependente do tamanho da área ativa ou da constante de tempo (τ) do circuito RC², de acordo com a **Equação 1**. Assim, τ é o produto da capacitância (C) pelo valor da resistência (R) usualmente de um pequeno resistor colocado em paralelo com o detector ou o pequeno sinal da resistência do próprio dispositivo fotodetector. O tempo de resposta também é dependente do tempo necessário para o transporte de um elétron fotogerado da área ativa para um dos terminais de *output*; então, quanto maior a área ativa de fotodetecção, maior será o tempo de resposta. Portanto, o tempo de resposta é limitado pela etapa mais lenta no processo de fotodetecção ⁴⁸.

$$\tau = R \times C$$

Equação 1

onde R = valor da resistência do circuito RC (em ohm, Ω), C = valor da capacitância do circuito RC (em Farad, F) e τ em segundos.

² Um circuito RC é constituído por um resistor e um capacitor que podem estar ligados tanto em série ou em paralelo, sendo alimentado por uma fonte de tensão.

Fotodiodos são fotodetectores bastante utilizados porque possuem baixo custo, fácil uso, são facilmente miniaturizados, e podem ser empregados em arranjos ^{48,49}.

1.5. Fotômetros baseados em diodos emissores de luz

Alguns pesquisadores já desenvolveram, com sucesso, equipamentos para aplicações analíticas utilizando LED como fonte de radiação, sendo que alguns empregaram arranjos de LED ^{19,20,25-29} a fim de selecionar diferentes comprimentos de onda e realizar análises multicomponentes, enquanto outros utilizaram apenas um LED, para aplicações nas quais apenas um comprimento de onda era necessário ³⁰⁻⁴¹.

Em 2005, Gaião e colaboradores ²⁵ desenvolveram um fotômetro portátil e de baixo custo, utilizando 6 LEDs como fonte de radiação, um fototransistor como detector e um microcontrolador, dispensando o uso de microcomputador, o que torna o equipamento portátil e possibilita a realização de análises químicas de campo. O fotômetro apresentou desempenho satisfatório, quando comparado com espectrofotômetros comerciais, para a análise de íon ferroso em amostras de xarope e de sete parâmetros clínicos bioquímicos. Além disso, o fotômetro possui manutenção simples e barata, já que utiliza componentes facilmente encontrados no comércio.

Um fotômetro constituído por um arranjo de LED infravermelho, vermelho, laranja, verde, azul e ultravioleta, além de um LED infravermelho sendo utilizado como detector, foi construído por Lau e colaboradores, em 2005, para medidas colorimétricas de corantes e misturas de até 3 corantes ²⁶. O uso deste arranjo, com a escolha adequada do LED a ser utilizado, possibilitou a quantificação simultânea de amostras contendo mistura dos corantes.

Fonseca e Raimundo Jr. ^{19,20} publicaram, em 2004, o trabalho de desenvolvimento de um fotômetro multicanal baseado em um arranjo de oito LED como fonte de radiação. Foram utilizados feixes de fibra óptica para guiar a radiação do LED para a cela de medida, e da cela para o fotodiodo detector. O instrumento foi projetado para realizar medidas contínuas num único comprimento de onda ou de maneira seqüencial em diversos comprimentos de

onda (470, 500, 562, 590, 612, 636 e 654 nm), permitindo sua aplicação para análise multivariada. Este instrumento foi testado para a determinação simultânea de Zn (II) e Cu(II) em amostras de latão, medicamentos e águas minerais comerciais, com a diluição das amostras em ácido nítrico e adição do agente complexante alaranjado de xilenol. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles determinados por espectrometria de absorção atômica (FAAS) e não foram encontradas diferenças significativas ao nível de 95 % de confiança.

Também em 2004, Rocha e colaboradores²⁸ propuseram um sistema em fluxo para determinação da concentração simultânea de PO_4^{3-} e NH_4^+ . Para a determinação de PO_4^{3-} , foram empregadas soluções de molibdato de amônio, ácido nítrico, cloreto de estanho e ácido clorídrico, enquanto para a determinação de NH_4^+ utilizaram-se salicilato de sódio, sódio EDTA, nitroprussiato de sódio e cloreto de sódio. Foram empregadas resinas de troca iônica e os sinais foram medidos com dois fotômetros construídos empregando LED vermelhos como fontes de radiação e fotodiodos como detectores. Foram encontrados limites de detecção de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para PO_4^{3-} e $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para NH_4^+ . Os resultados obtidos para amostras de água foram concordantes com os obtidos pelos procedimentos de referência da APHA (*American Public Health Association*) com 95 % de confiança.

Um sistema de injeção em fluxo para a determinação de conteúdos insolúveis em amostras de óleos lubrificantes foi desenvolvido por Pignosa e colaboradores em 2007³⁹. Este sistema baseia-se na injeção de uma alíquota da amostra em um fluxo de solvente orgânico no qual a amostra é dispersa, seguindo-se a medida da radiação espalhada em 640 nm, utilizando-se o fotômetro construído com um LED como fonte de radiação e um fotodiodo como detector. Com este sistema, foi obtida uma curva analítica linear com coeficientes de correlação de 0,9995 e o método foi validado com a análise de 25 amostras, sendo que na comparação de resultados com o método de espectroscopia no infravermelho médio não foram observadas diferenças significativas entre os métodos com a aplicação do teste F ao nível de 95 %.

Um fotômetro de baixo custo para análises clínicas em fluxo, baseado em um LED bicolor e utilizando um fototransistor como detector, foi construído por Araújo e colaboradores²⁴. Comparado a um fotômetro clássico, o fotômetro desenvolvido é mais

simples e possui as vantagens de um sistema em fluxo, como necessidade de menores volumes de reagentes e amostras, menores níveis de contaminação, menor tempo de análise e menor custo da análise. O instrumento foi utilizado na determinação de constituintes de amostras de sangue, sendo que os resultados obtidos foram concordantes com aqueles obtidos em um fotômetro clássico, e apresentaram melhor precisão.

1.6. Amostras Estudadas

1.6.1. Bisfenol Epoxi

Bisfenol A, ou epóxi difenilol-propano, ou 2-2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, ou 4-4-isopropilideno-difenol, ou DPP epóxi, ou BPA epóxi, ou bisfenol A (**Figura 4**) são diferentes denominações para o composto que à temperatura ambiente apresenta-se no estado sólido sob a forma de micro pérolas, branco a levemente amarelado, com ligeiro odor fenólico. É solúvel em álcoois, cetonas e éter, sendo muito pouco solúvel em água e tetracloreto de carbono ⁵⁰.

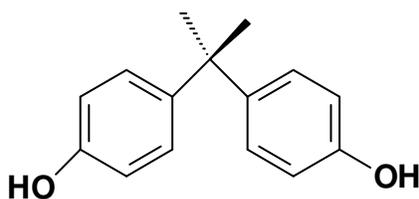


Figura 4. Fórmula estrutural do bisfenol epóxi.

Bisfenol A Epoxi é utilizado na fabricação de resinas epóxi, resinas fenólicas e resinas poliéster. Também é usado como aditivo nas seguintes aplicações: antioxidante e estabilizante de cor para fluidos hidráulicos, PVC, borracha e polietileno, fungicida na indústria têxtil, bactericida, papel termo reativo e auxiliar de tingimento.

Pode-se medir sua concentração em solução metanólica, inclusive em etapas de produção industrial, utilizando-se o método ASTM D 1209-00, sendo que sua faixa de concentração está entre 1 e 500 unidades de Pt-Co ⁵⁰.

1.6.2. Hidroperóxido de Cumeno

Hidroperóxido de cumeno (HPOC), ou alfa-alfa-dimetilbenzilhidroperóxido, ou hidroperóxido de cumila (**Figura 5**) é um líquido límpido e incolor, tóxico, corrosivo, inflamável, insolúvel em água ⁵¹.

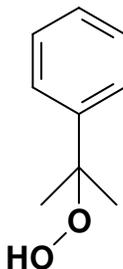


Figura 5. Fórmula estrutural do hidroperóxido de cumeno.

Este composto é utilizado na preparação de iniciadores de reação de polimerização de resinas e borrachas sintéticas.

HPOC possui uma coloração amarela, o que permite sua análise por meio do método ASTM D 1209-00, sendo que a concentração da solução, em cumeno, deve estar entre 1 e 500 unidades de Pt-Co ⁵¹.

1.6.3. Ciclohexanol

Ciclohexanol (CHL), ou hexahidrofenol, ou hidroxicicloexano, ou álcool cicloexílico, ou hexalina, ou hidrofenol, ou adronal, ou anol (**Figura 6**) é um líquido incolor, inflamável, irritante para os olhos, pele e vias respiratórias, que é solúvel em água ⁵².

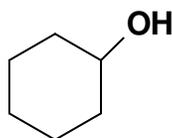


Figura 6. Fórmula estrutural do ciclohexanol.

Este composto é obtido a partir da hidrogenação catalítica do fenol e tem como principais aplicações a fabricação de ácido adípico e outras sínteses orgânicas, sendo intermediário na fabricação de plastificantes e defensivos agrícolas. É utilizado como

solvente para óleos, borrachas e resinas, além de intermediário em processo de indústrias têxteis.

A determinação da cor pode ser realizada pelo método ASTM D 1209-00, sendo que a coloração desta solução, em água, está entre 1 e 50 unidades de Pt-Co.

1.6.4. Ácido Salicílico

Ácido salicílico, ou ácido orto-hidrobenzóico, ou ácido 2-hidroxibenzoico (**Figura 7**) é um sólido cristalino, de incolor a branco, levemente solúvel em água, solúvel em éter dietílico, acetona, etanol e clorofórmio ⁵³.

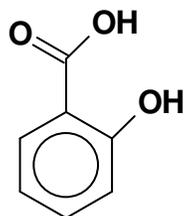


Figura 7. Fórmula estrutural do ácido salicílico.

O ácido salicílico possui diversas aplicações, sendo mais conhecido como matéria-prima para a produção de ácido acetilsalicílico, princípio ativo dos analgésicos mais comercializados no mundo. Também é utilizado na produção de salicilatos na indústria química, como iniciador e agente solubilizante na manufatura de colorantes e pastas de impressão na indústria têxtil, como preservante na indústria alimentar (dependendo da legislação) e como ingrediente em numerosas preparações medicinais e cosméticas.

Para a determinação da cor, pode-se utilizar o método ASTM D 1209-00, tanto para o ácido salicílico em solução etanólica, quanto em solução aquosa de carbonato de sódio, sendo que a cor da solução deve estar entre 1 e 50 unidades de Pt-Co para ambos os casos ^{53,54}.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- ✓ Aplicar o método ASTM D 1209-00 para análise de amostras de concentrações variadas, com especial atenção para os resultados obtidos para amostras muito diluídas, incluindo-se medidas realizadas por voluntários sem prática no teste a fim de se verificar seu desempenho.
- ✓ Desenvolver um equipamento robusto e de baixo custo, adequado para aplicações em rotina industrial, para facilitar a análise de cor de amostras muito diluídas, a partir da adaptação do método ASTM D 1209-00.
- ✓ Comparar o desempenho do equipamento com os resultados do método oficial, obtidos a partir de medidas realizadas por voluntários treinados e não treinados, utilizando-se amostras sintéticas e amostras de bisfenol epóxi, hidroperóxido de cumeno, ciclohexanol e ácido salicílico de linha de produção de uma indústria.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

- Cloroplatinato de potássio PA (Vetec);
- Cloreto de cobalto hexahidratado PA (Mallinckrodt);
- Ácido clorídrico (Merck);
- Água destilada (destilador de vidro);
- Amostra de linha de produção de bisfenol epóxi (Rhodia – Plataforma Paulínia);
- Amostra de linha de produção de hidroperóxido de cumeno (Rhodia – Plataforma Paulínia);
- Amostra de linha de produção de ciclohexanol (Rhodia – Plataforma Paulínia);
- Amostra de linha de produção de ácido salicílico (Rhodia – Plataforma Paulínia);
- Metanol grau HPLC (J. T. Baker);
- Carbonato de sódio anidro (Nuclear);
- Etanol absoluto PA (Synth) mínimo 99,5 %.

A solução de concentração 500 unidades de cor de Pt-Co foi preparada pela dissolução de 1,245 g ($2,562 \times 10^{-3}$ mol) de cloroplatinato de potássio e de 1,000 g ($4,20 \times 10^{-3}$ mol) de cloreto de cobalto hexahidratado em cerca de 100 mL de água destilada, com a adição de 100 mL de ácido clorídrico concentrado (Merck) e diluição para 1 L com água destilada. Os demais padrões de referência de Pt-Co foram preparados pela diluição adequada desta solução em água destilada.

As concentrações de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6) e cloreto de cobalto ($CoCl_2$) nas soluções de Pt-Co utilizadas para as medidas são apresentadas na **Tabela 1**.

Optou-se pela expressão das concentrações das soluções de Pt-Co em unidade de cor (em unidades de Pt-Co), analogamente ao que ocorre com as soluções utilizadas no método ASTM D 1209-00.

Tabela 1. Concentrações de K_2PtCl_6 e $CoCl_2$ nas soluções de Pt-Co.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Concentração de K_2PtCl_6 (mol L ⁻¹)	Concentração de $CoCl_2$ (mol L ⁻¹)
2	$1,025 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-5}$
5	$2,562 \times 10^{-5}$	$4,20 \times 10^{-5}$
10	$5,124 \times 10^{-5}$	$8,40 \times 10^{-5}$
25	$1,281 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-4}$
50	$2,562 \times 10^{-4}$	$4,20 \times 10^{-4}$
70	$3,586 \times 10^{-4}$	$5,88 \times 10^{-4}$
100	$5,124 \times 10^{-4}$	$8,40 \times 10^{-4}$
150	$7,685 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-3}$
200	$1,025 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$
250	$1,281 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$
400	$2,049 \times 10^{-3}$	$3,36 \times 10^{-3}$
500	$2,562 \times 10^{-3}$	$4,20 \times 10^{-3}$

3.2. Materiais e Equipamentos

- LED azul de 3 mm de diâmetro, Toyoda Gosei Co. Ltd.;
- *Photo IC Diode S7183*, Hamamatsu;
- Tubos de PVC preto rígido com diâmetro interno = 25 mm e comprimentos de 340, 170 e 85 mm;
- Tubo de vidro Nessler de 340 mm;
- Tubos de vidro de fundo chato com diâmetro interno = 20 mm e comprimentos 170 e 85 mm;
- Tarugo de Teflon grafitado com diâmetro = 70 mm e comprimento = 200 mm;
- Tarugo de Teflon com diâmetro = 40 mm e comprimento = 80 mm;
- Resistor de 150 Ω ;
- Bateria de 9,5 V, Sony;
- Capacitor de 0,1 μF ;
- Resistor de 10 k Ω ;
- Conectores SMA;
- Cabos blindados;
- Fonte de corrente contínua 0,01 A, Instrutherm FA-3003;

- Multímetro Minipa ET-2609;
- Espectrofotômetro Pharmacia Biotech Ultrospec 2000;
- Espectrofotômetro HP Agilent 8453;
- Espectrofotômetro HP 8452 A *Diode Array*;
- Cubetas de quartzo de 5,0 cm de caminho óptico;
- Cubetas de acrílico de 1,0 cm de caminho óptico;
- Agitador magnético Quimis Q-261-22.

3.3. Montagem do Sistema

Como as soluções de interesse têm absorção máxima em 458 nm, para fonte de radiação optou-se pelo uso de um LED azul de 3 mm de diâmetro, com 15° de ângulo de emissão, com máximo em 470 nm, potência dissipada de 120 mW e intensidade de 1300 mcd⁵⁵, ilustrado na **Figura 8**. Foi obtido o espectro de emissão do LED, com auxílio de espectrofotômetro (HP 8452 Diode Array) que foi usado como sistema monocromador e detector da radiação emitida pelo LED.



Figura 8. LED azul (Toyoda Gosei Co. Ltd.) utilizado como fonte de radiação⁵⁵.

Para funcionar como detector, foi escolhido o *Photo IC Diode S7183* (**Figura 9**), que consiste em um fotodiodo e um circuito processador de sinal, que amplifica a fotocorrente gerada no fotodiodo em até 1300 vezes. Apesar de possuir uma área pequena (2,3 mm²), este dispositivo fornece *output* comparável aos fotodiodos com área ativa de 400 mm². Possui sensibilidade máxima em 650 nm e temperatura de operação de -30 a 85 °C. Este diodo foi escolhido para a montagem do equipamento devido a características interessantes

de desempenho, como boa sensibilidade em 458 nm, conforme mostrado no espectro fornecido pelo fabricante (**Figura 10**)⁵⁶.

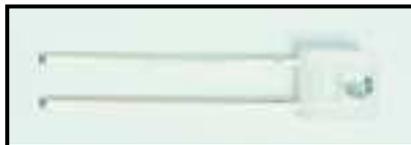


Figura 9. *Photo IC Diode S7183* (Hamamatsu) utilizado como detector⁵⁶.

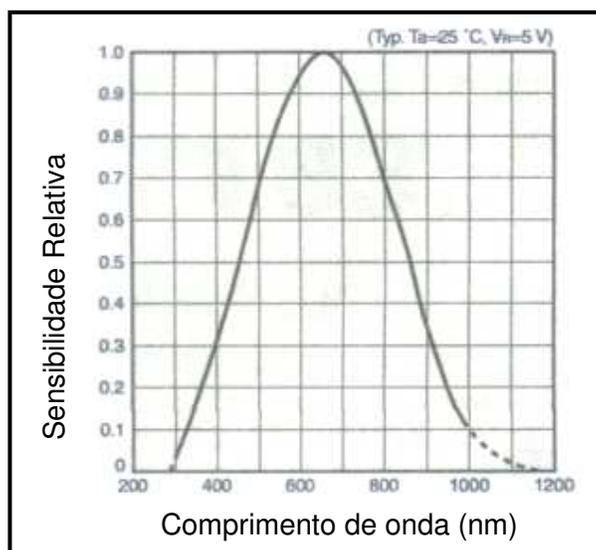


Figura 10. Variação da sensibilidade relativa do *Photo IC Diode S7183* com comprimento de onda⁵⁶.

O sistema foi construído conforme esquema da **Figura 11**, onde é possível observar o caminho percorrido pela radiação a partir da fonte de radiação (LED). A luz emitida pelo LED atravessa toda a solução contida na cela, sofre reflexão difusa na placa de Teflon branco colocada na tampa inferior da cela e, então, percorre novamente a solução analisada e atinge o detector, que se encontra em um compartimento ao lado do compartimento do LED. Numa tampa de Teflon grafitado, colocada na parte superior da cela, foram posicionados os circuitos do LED e do detector, tendo sido mantidos em compartimentos individuais. Vale observar que os orifícios onde estão colocados o LED e o fotodiodo possuem angulação de cerca de $1,5^\circ$ em relação à cela, de maneira a evitar que a radiação atinja o detector antes de percorrer a solução.

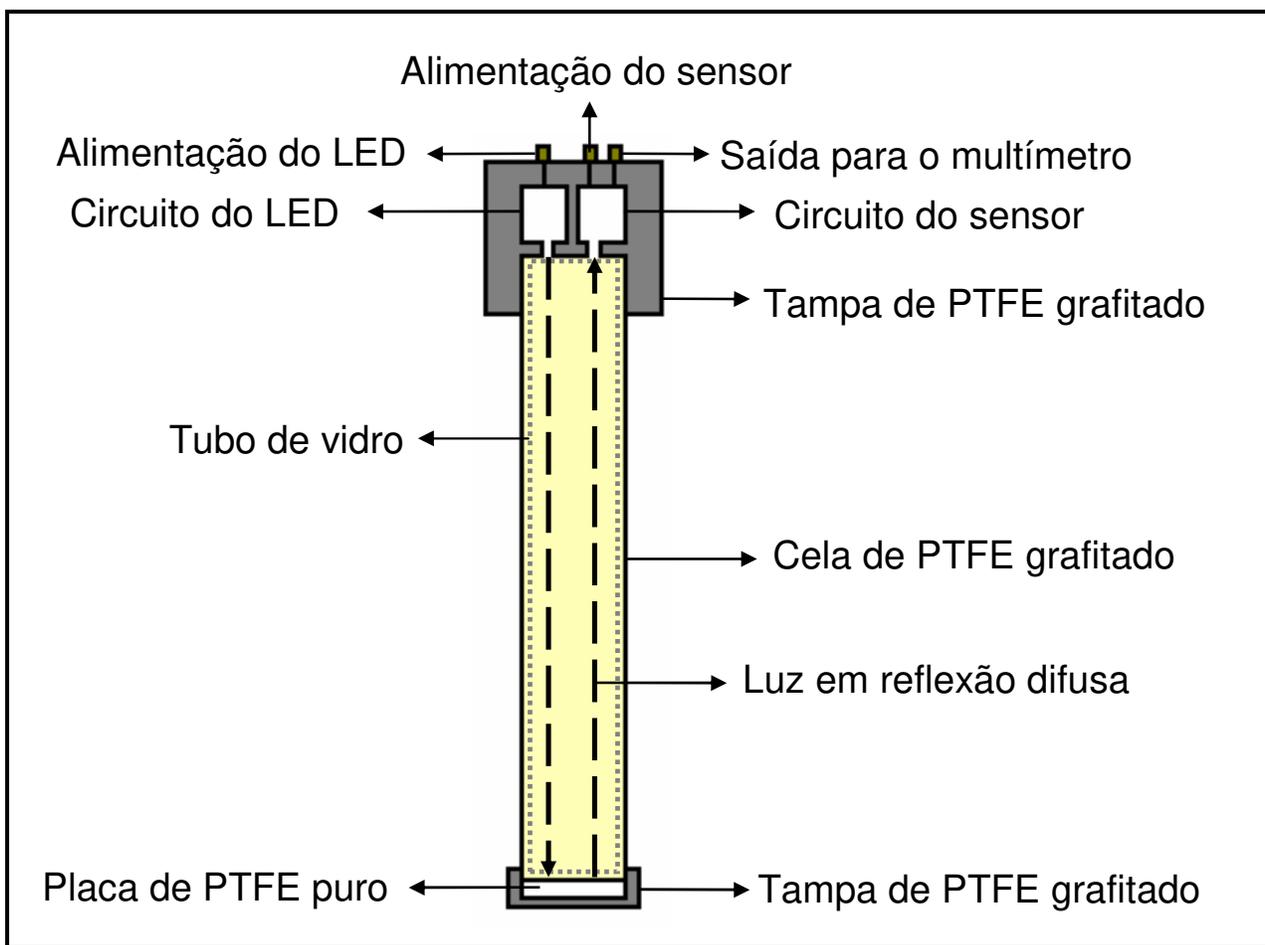


Figura 11. Esquema do equipamento desenvolvido, mostrando o caminho percorrido pela radiação.

Para montagem da cela de medidas, foi utilizado um tubo de PVC preto rígido de 12,5 mm de diâmetro (Tigre), para confecção de 3 celas de medida, com alturas de 85, 170 e 340 mm (**Figura 12**). Primeiramente, optou-se pelo uso da cela de 340 mm que permitiria utilizar os tubos de Nessler com essa altura, que é indicado pelo método ASTM D 1209-00. As celas menores foram construídas ao longo do estudo de otimização dos resultados.

Como opção para conter as soluções, foram utilizados inicialmente tubos de vidro preenchidos pelas soluções a serem medidas e inseridos na cela de PVC. Foram testados tubos de Nessler de 340 mm de altura (mesmo utilizado no método ASTM D 1209-00) e tubos de vidro de fundo chato de altura 170 mm e 85 mm (**Figura 13**). Na seqüência de estudos também foi testada a introdução das soluções diretamente na cela de PVC para comparação dos resultados.



Figura 12. Celas de medida confeccionadas com tubo de PVC preto rígido de 12,5 mm de diâmetro.



Figura 13. Tubos de vidro de diferentes comprimentos utilizados para conter as soluções.

Na parte inferior da cela, foi colocada uma tampa feita de Teflon grafitado, apresentada na **Figura 14**, contendo uma placa de Teflon branco em seu fundo, para servir como superfície refletora difusa e maximizar o caminho óptico.



Figura 14. Tampa inferior, contendo uma placa de Teflon branco como superfície refletora difusa.

Para fechar a cela, foi construída uma tampa em Teflon grafitado com 2 compartimentos separados (**Figura 15**); num deles inseriu-se o circuito contendo o LED e no outro compartimento foi colocado o circuito contendo o fotodiodo. Estes compartimentos foram fechados com uma placa de Teflon grafitado e as ligações foram feitas com conectores SMA.



Figura 15. Tampa superior, contendo um compartimento com o circuito contendo o LED e outro com o circuito sensor.

Todas as conexões foram feitas com cabos blindados, a fim de minimizar possíveis interferências eletromagnéticas do meio. O sistema completo, contendo a fonte de alimentação do LED, a cela de medidas e o multímetro, é apresentado na **Figura 16**.

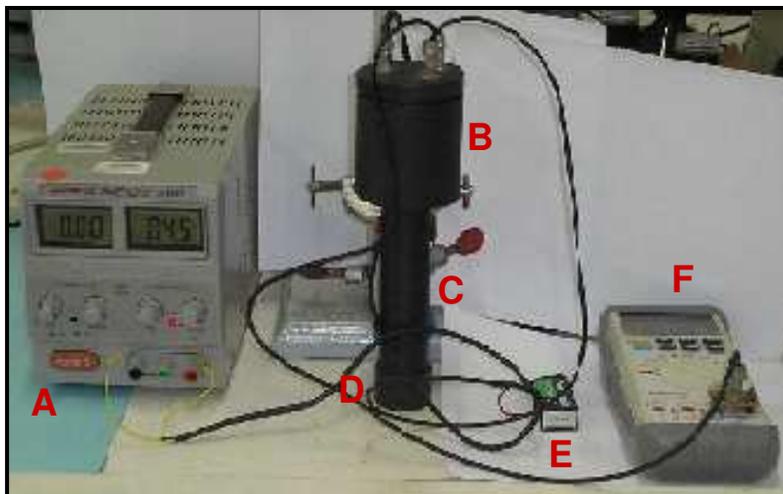


Figura 16. Sistema contendo o equipamento desenvolvido, sendo: **A** a fonte que alimenta o LED, **B** a tampa superior da cela, contendo o circuito sensor e o circuito com o LED, **C** a cela de medidas, **D** a tampa inferior da cela, **E** uma bateria de 9V que alimenta o circuito sensor, e **F** o multímetro.

3.3.1. Circuito contendo o LED

Este circuito é essencialmente uma placa contendo o LED montado em série com um resistor de $150\ \Omega$, alimentado por uma fonte de corrente contínua de $0,1\ \text{A}$, com $4,5\ \text{V}$.

3.3.2. Circuito contendo o sensor

O circuito contendo o fotodiodo (sistema sensor) foi montado utilizando-se uma bateria de $9,5\ \text{V}$, um capacitor de $0,1\ \mu\text{F}$ e um resistor de $10\ \text{k}\Omega$, conforme esquema da **Figura 17**. Este circuito foi ligado a um multímetro, entre A e B, para medidas da voltagem V_0 .

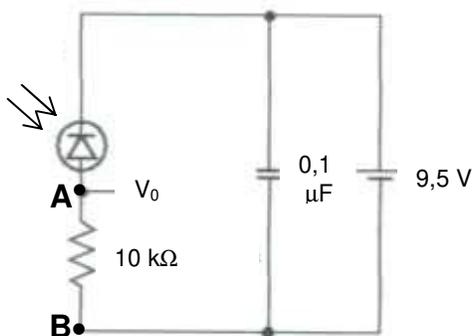


Figura 17. Esquema do circuito do sensor.

3.4. Adaptação do Equipamento

A fim de se verificar possíveis interferências da radiação espúria nas medidas, construiu-se um adaptador em Teflon grafitado entre os orifícios contendo o LED e o fotodiodo, prolongado até a superfície da solução a ser analisada, conforme mostrado na **Figura 18**. Desta forma, seriam minimizados efeitos de detecção da radiação emitida pelo LED e refletida na superfície da solução.

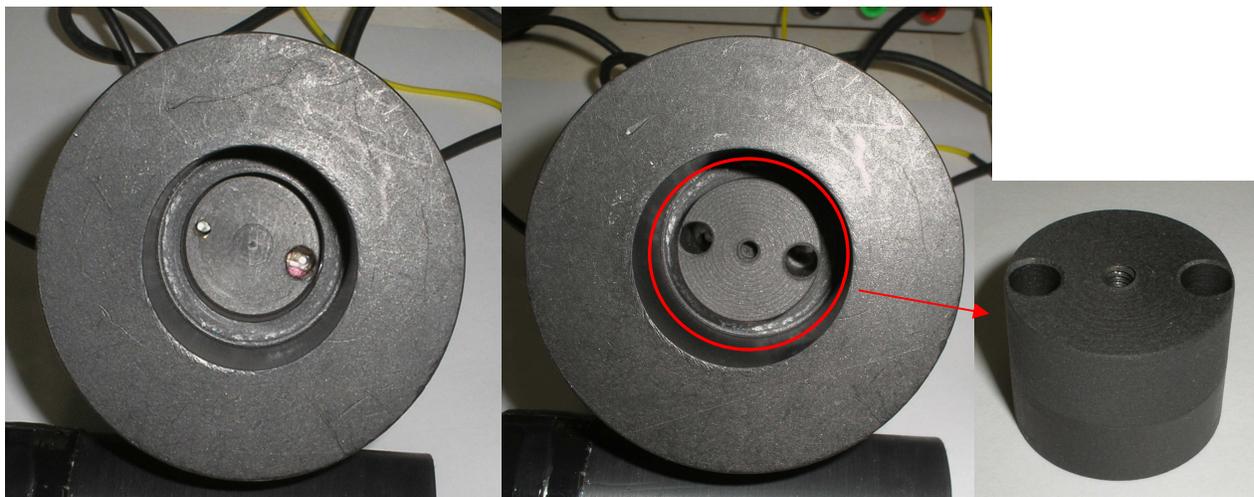


Figura 18. Detalhes da tampa superior: em (A) observa-se a tampa na ausência do adaptador e em (B) aparece a tampa com o adaptador, mostrado em detalhe à direita.

3.5. Procedimentos de Medidas

3.5.1. Medidas espectrofotométricas dos padrões de Pt-Co

Foram obtidos os espectros eletrônicos das soluções de Pt-Co de concentração 5, 100, 250, 350 e 500 unidades de Pt-Co, na faixa de comprimento de onda de 350 a 850 nm, utilizando-se:

- a) Espectrofotômetro Pharmacia com cubetas de acrílico de 1,0 cm de caminho óptico.
- b) Espectrofotômetro HP Agilent foi usado para medidas com cubetas de quartzo de 5,0 cm de caminho óptico.

Realizaram-se medidas com 10 replicatas para cada solução.

3.5.2. Teste com voluntários da análise realizada pelo método ASTM D 1209-00

Este teste visou à obtenção de resultados de análise de cor pelo método ASTM D 1209-00 a partir de medidas realizadas por diversos voluntários, inclusive sem prática neste tipo de leitura, para comparação estatística com os resultados obtidos no equipamento proposto, a fim de se verificar seu desempenho utilizando-se padrões de referência.

Primeiramente, foram preparadas triplicatas de 5 soluções de Pt-Co de diferentes concentrações (soluções de concentração 5, 10, 25, 250 e 500 unidades de Pt-Co).

A etapa de preparo das amostras foi realizada por uma única pessoa, com prática nesta técnica, seguindo-se o procedimento do método ASTM que recomenda o uso de provetas para a medida dos volumes de solvente. Os voluntários realizaram apenas a etapa de comparação visual das amostras para fornecimento dos resultados.

Foram escolhidas 3 soluções de Pt-Co de concentrações mais baixas (5, 10 e 25 unidades de Pt-Co) e apenas 2 de concentrações mais elevadas (250 e 500 unidades de Pt-Co), devido à maior dificuldade de análise das soluções mais diluídas, que são bastante claras e possuem colorações muito parecidas entre si, além de serem de uso freqüente na rotina da empresa.

As soluções de Pt-Co utilizadas para a comparação estavam identificadas com os números do padrão de cor (concentração 1 a 500 unidades de Pt-Co), sendo que estas são os padrões de referência utilizados nas análises realizadas na indústria.

Cada voluntário recebeu 15 amostras, triplicatas de 5 concentrações diferentes de Pt-Co distribuídas aleatoriamente. Cada amostra foi identificada com uma letra de A até O, conforme descrito na **Tabela 2**.

Os voluntários receberam uma tabela impressa (**Anexo 2**) para ser preenchida com os resultados da comparação visual das amostras com os padrões. Para isso, foram orientados a anotar os números correspondentes às concentrações das soluções de Pt-Co que eles consideravam apresentar coloração mais próxima das amostras. Os voluntários realizaram as 15 leituras no comparador, aleatoriamente.

Tabela 2. Solução de Pt-Co correspondente a cada amostra.

Amostra	Concentração (unidade de Pt-Co)
A	5
B	25
C	10
D	500
E	250
F	25
G	10
H	5
I	250
J	500
K	5
L	250
M	500
N	25
O	10

Para se estabelecer o número de voluntários envolvidos, consideraram-se os argumentos de Miller & Miller⁵⁷, que indicam que em testes interlaboratoriais o número de laboratórios participantes não deve ser muito pequeno, pois neste caso os resultados são pouco representativos. Na prática, a maioria dos estudos é conduzida satisfatoriamente com 10 a 20 laboratórios, sendo que a qualidade dos laboratórios deve variar de excelente a ruim. Assim, pode-se realizar uma analogia entre estudos interlaboratoriais e o estudo realizado, sendo que enquanto no primeiro varia-se o laboratório, presentemente foi realizada uma variação no operador. Desta forma, participaram 10 voluntários, sendo 5 experientes e 5 sem prática neste tipo de leitura. Vale ressaltar que os voluntários sem prática eram todos técnicos químicos ou estagiários graduandos em Química, da equipe da empresa.

O teste foi realizado nas instalações da empresa, utilizando-se o comparador de cor existente no laboratório do Departamento de Controle Analítico (DCA).

Todas as etapas do teste foram executadas no mesmo dia, sendo que todos os voluntários utilizaram as mesmas amostras.

3.5.3. Obtenção do espectro do LED

Foi obtido o espectro de emissão do LED azul de 3 mm de diâmetro no espectrofotômetro HP 8452 A *Diode Array*.

3.5.4. Medidas no sistema desenvolvido

Foram realizadas medidas com as soluções contidas nos tubos de vidro e introduzidas diretamente na cela de PVC. Foram variados os tamanhos dos tubos e das celas em diferentes arranjos para avaliação dos resultados. Também foi testada a alimentação do LED com 4,0 e 4,5 V, e o uso de um adaptador a fim de minimizar o efeito da radiação refletida na superfície da solução.

Para leituras no equipamento desenvolvido, as soluções eram introduzidas na cela de medidas. Com o circuito do LED alimentado, após a introdução da solução na cela, colocava-se a tampa superior e a medida da voltagem do circuito detector era obtida no multímetro.

Utilizava-se água destilada para medida do “branco”.

Todas as medidas foram feitas com 5 replicatas, tendo sido utilizadas as soluções-padrão de Pt-Co, as amostras-teste utilizadas no teste com voluntários (amostras A a O) e amostras de bisfenol epóxi, hidroperóxido de cumeno, ácido salicílico em etanol e em solução aquosa de carbonato de sódio 10 % m/v e ciclohexanol, de linha de produção.

Para relacionar as medidas de voltagem do sistema detector com a concentração das soluções, considerou-se que a concentração da espécie colorida é proporcional ao decréscimo da voltagem a partir de um valor inicial tomado para a voltagem do sistema quando exposto a uma solução não absorvente, considerada como o branco, em analogia a medidas espectrofotométricas. Definiu-se assim, pela Equação 2, a transmitância (T), que posteriormente é convertida em absorbância (A) por relação logarítmica na Equação 3.

$$T = \frac{V - V_d}{V_0 - V_d} \quad \text{Equação 2}$$

onde V = valor de voltagem obtido no multímetro para a solução medida,
 V_0 = valor da voltagem obtido para o branco,
 V_d = valor da voltagem obtido com o LED desligado³.

$$A = -\log T \quad \text{Equação 3}$$

Sob as mesmas condições, soluções muito coloridas levam a medidas de voltagem baixa, que correspondem a valores altos de absorbância, enquanto que para soluções

³ Valores de V_d variaram entre 0,001 e 0,006 mV.

fracamente coloridas, são registrados altos valores de voltagem, correspondentes a valores baixos de absorbância.

3.5.4.1. Medidas dos padrões de Pt-Co

Realizaram-se leituras dos padrões no equipamento desenvolvido tanto com as soluções introduzidas diretamente na cela de medidas, quanto com as soluções contidas em tubo de vidro colocado internamente à cela. Utilizaram-se as celas de 340, 170 e 85 mm.

Foram utilizadas as soluções de concentração 2, 5, 10, 25, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 350, 400 e 500 unidades de Pt-Co.

A alimentação do LED foi mantida em 4,5 V.

3.5.4.1.1. Variação da alimentação do LED

Testou-se a alimentação do LED com 4,0 e 4,5 V, a fim de se verificar possíveis variações nos resultados.

Foram utilizadas as soluções de concentração 2, 5, 10, 25, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 350, 400 e 500 unidades de Pt-Co, sendo estas medidas realizadas diretamente na cela PVC de 170 mm.

3.5.4.1.2. Variação da cela de medidas

Foram utilizadas celas de diferentes comprimentos (85, 170 e 340 mm), para se observar o efeito da variação do caminho óptico na medida. Realizaram-se testes com as soluções contidas em tubos de vidros inseridos na cela de PVC, para manter a analogia com o procedimento ASTM 1209-0. Também se testou o uso direto das soluções nos tubos de PVC. Em ambos os casos foram utilizadas as celas e os tubos nos 3 comprimentos.

Realizaram-se medidas para as soluções de concentração 2, 5, 10, 25, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 350, 400 e 500 unidades de Pt-Co, com o LED alimentado com 4,5 V.

3.5.4.2. Teste de estabilidade das medidas

Durante o período de aproximadamente 33 horas, foram realizadas medidas dos padrões de Pt-Co de concentração 5, 10, 25, 50, 100, 250 e 500 unidades de Pt-Co, tendo sido obtida uma curva analítica a cada 3 horas, a fim de se verificar a estabilidade das medidas realizadas no equipamento desenvolvido. Este teste foi executado durante dois dias, sendo as medidas realizadas às 8h00min, às 11h00min, às 14h00min e às 17h00min. O equipamento foi ligado, em ambos os dias, às 07h00min, e foi desligado após o fim das medidas no primeiro dia.

A alimentação do LED foi mantida em 4,5 V.

3.5.4.3. Medidas de amostras-teste

Foram realizadas medidas das amostras-teste utilizadas no Teste com Voluntários (amostras A a O da **Tabela 1**). Para isso, utilizaram-se as celas de 340, 170 e 85 mm, sendo as medidas realizadas diretamente na cela e também com o uso do tubo de vidro internamente à cela, nos 3 tamanhos de cela.

A alimentação do LED foi mantida em 4,5 V para a realização destas medidas.

3.5.4.4. Medidas de amostras da linha de produção utilizadas na empresa

Para todas as amostras da linha de produção utilizadas, foram realizadas medidas nas 3 celas de medidas (340, 170 e 85 mm), com e sem o uso de um tubo de vidro internamente a estas celas para conter as soluções. Todas estas medidas foram realizadas mantendo-se a alimentação do LED em 4,5 V.

3.5.4.4.1. Bisfenol Epoxi

Foi utilizada uma amostra de concentração dada pela empresa como sendo entre 50 e 60 unidades de Pt-Co. Para realização das medidas a amostra foi preparada de acordo com o procedimento descrito a seguir, executado em cinco replicatas para cada concentração.

Colocaram-se 50,0000 g da amostra em um béquer de 250 mL, juntaram-se 90,0 mL de metanol, agitando-se (barra magnética) até a completa solubilização da amostra. A

amostra solubilizada foi transferida para a cela de medidas e aguardou-se 60 minutos para a realização da medida no equipamento desenvolvido.

3.5.4.4.2. Hidroperóxido de Cumeno

Foi utilizada diretamente uma solução de hidroperóxido de cumeno 70 % m/m em cumeno (coloração fornecida pela empresa como 160 unidades de Pt-Co) para as medidas no equipamento desenvolvido, tendo sido realizadas medidas com 5 replicatas.

3.5.4.4.3. Ácido Salicílico em Etanol

Para a realização destas medidas, utilizou-se uma amostra de ácido salicílico de concentração 5 unidades de Pt-Co (fornecida pela empresa). As medidas foram realizadas no equipamento desenvolvido após a preparação da amostra, em 5 replicatas, segundo procedimento descrito abaixo.

Em um erlenmeyer de 250 mL, colocaram-se 5,0000 g da amostra e adicionaram-se 100,0 mL de etanol. A solução foi homogeneizada até a completa dissolução e, então, transferida para a cela de medidas e realização da leitura.

3.5.4.4.4. Ácido Salicílico em Solução Aquosa de Carbonato de Sódio 10 % m/v

Foi usada uma amostra de ácido salicílico de concentração 8 unidades de Pt-Co (fornecida pela empresa). Foram preparadas 5 replicatas da amostra, de acordo com o procedimento descrito a seguir.

Foram colocados 10,0000 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL e, então, adicionaram-se 100,0 mL de solução de carbonato de sódio 10 % (m/V), lentamente a fim de evitar o transbordamento da solução devido à efervescência. Após a completa dissolução da amostra, a solução obtida foi transferida para a cela de medidas e realizava-se a leitura no equipamento desenvolvido.

3.5.4.4.5. Ciclohexanol

Utilizou-se uma solução aquosa de ciclohexanol de concentração 6 unidades de Pt-Co, conforme fornecido pela empresa. Esta solução foi medida diretamente no equipamento desenvolvido, tendo sido realizadas 5 replicatas.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Medidas espectrofotométricas das soluções-padrão de Pt-Co

Os espectros eletrônicos das soluções de concentração 5, 100, 250, 350 e 500 unidades de Pt-Co, obtidos em cubeta de quartzo de 5 cm de caminho óptico e espectrofotômetro HP Agilent 8453, são mostrados na **Figura 19**, onde se observa o comprimento de onda de absorbância máxima em 458 nm (λ_{\max}). As medidas no espectrofotômetro Pharmacia também evidenciaram a máxima absorbância em 458 nm.

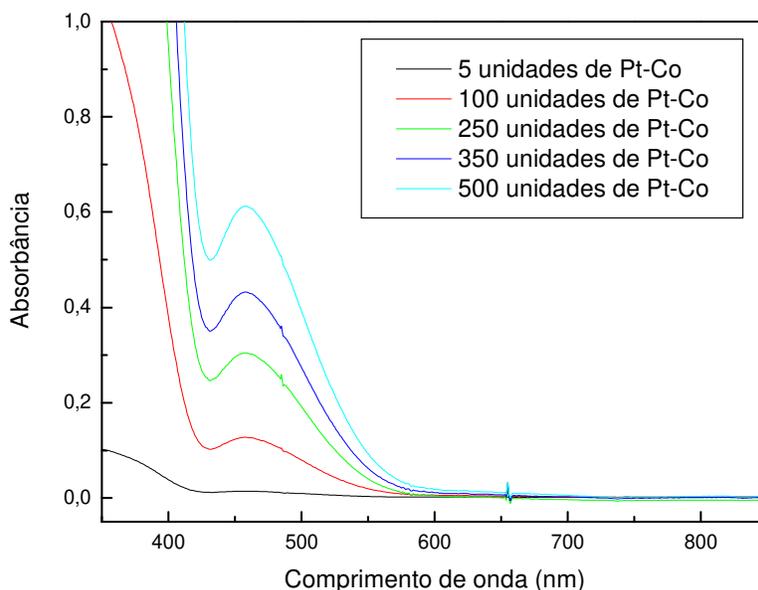


Figura 19. Espectros médios das soluções de Pt-Co em diferentes concentrações, obtidos no espectrofotômetro HP Agilent, em cubeta de quartzo de 5 cm de caminho óptico. Branco: água destilada.

Destaca-se o valor de absorbância da solução mais concentrada (500 unidades de Pt-Co) de apenas 0,6, em cubeta de 5,0 cm para ilustrar a baixíssima intensidade de coloração das soluções, ou seja, apenas foram obtidos valores aceitáveis de absorbância para as soluções mais concentradas. Isto é um problema, visto que as soluções mais diluídas são de grande interesse na indústria e apresentam maior dificuldade de análise. A **Tabela 3** traz os dados médios de leituras em λ_{\max} .

Tabela 3. Absorbância das soluções de Pt-Co , obtidas no espectrofotômetro HP e cela de 5,0 cm.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Absorbância média em 458 nm \pm s*
5	0,015 \pm 0,001
100	0,126 \pm 0,004
250	0,310 \pm 0,002
350	0,435 \pm 0,003
500	0,618 \pm 0,005

* s = estimativa de desvio padrão a partir de 10 replicatas

Com a utilização de cubetas de acrílico de 1 cm de caminho óptico no espectrofotômetro Pharmacia, os valores de absorbância obtidos foram, obviamente, ainda mais baixos e estão apresentados na **Tabela 4**, onde se pode notar que a absorbância da solução de 5 unidades de Pt-Co a absorbância é da ordem de 0,002. Estes resultados indicam a inadequação das medidas espectrofotométricas usuais para estas soluções de Pt-Co, justificando o desenvolvimento de proposta que viabilize este tipo de análise a partir de medidas instrumentais com exatidão e precisão.

Tabela 4. Absorbância das soluções de Pt-Co no espectrofotômetro Pharmacia e cela de 1,0 cm.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Absorbância média em 458 nm \pm s *
5	0,002 \pm 0,001
100	0,021 \pm 0,001
250	0,059 \pm 0,001
350	0,084 \pm 0,002
500	0,122 \pm 0,002

* s = estimativa de desvio padrão a partir de 10 replicatas

4.2. Resultados do método ASTM D 1209-00 com voluntários

A **Tabela 5** traz os resultados obtidos no teste realizado pelos voluntários. Vale ressaltar que os resultados com a solução de 25 unidades de Pt-Co fugiram do esperado, já que a maioria das medidas indicou a solução de 20 unidades de Pt-Co, sendo a solução de concentração 25 citada apenas 3 vezes e só pelos voluntários não experientes. Para tentar explicar isso, cita-se a observação de que durante as medidas, a maioria dos voluntários experientes sequer escolhia a solução de 25 unidades de Pt-Co para comparação de cores, o que pode ter ocorrido por se tratarem de soluções pouco utilizadas nas análises de rotina da empresa, sugerindo algum “vício” nas medidas e um possível erro de pré-julgamento.

Tabela 5. Leituras em unidades de Pt-Co obtidas no teste com voluntários para análise realizada pelo método ASTM D 1209-00, na Rhodia.

Amostra	Voluntário com experiência					Voluntários sem experiência					Solução preparada
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
A	5	2	2	5	1	6	2	1	5	3	5
B	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	25
C	10	10	5	8	10	5	2	5	7	11	10
D	500	500	450	450	500	450	450	500	500	500	500
E	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	250
F	20	20	20	20	20	15	20	20	20	20	25
G	5	5	5	7	10	3	7	3	6	6	10
H	5	2	2	4	1	2	5	1	2	4	5
I	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	250
J	500	450	450	500	500	450	450	450	500	500	500
K	5	5	7	5	2	4	3	2	5	2	5
L	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225	250
M	500	500	450	500	500	450	450	450	500	450	500
N	20	20	20	20	20	25	20	25	20	25	25
O	5	9	7	9	10	9	7	7	6	9	10

Não se descarta possibilidade de deterioração ou contaminação dos padrões, já que eles são fechados apenas por rolhas, removidas a cada comparação de cor. Além disso, observou-se que, durante as medidas, muitos voluntários retiravam as rolhas de mais de um tubo simultaneamente, antes da comparação visual, e algumas vezes houve troca de tampas no fechamento dos tubos, aumentando o risco de contaminação.

A **Tabela 6** mostra os valores de média e desvio padrão para os voluntários experientes, não experientes, e para todos os voluntários.

Aplicando-se o teste F, foi possível observar que só houve diferença significativa de precisão, com grau de 95 % de confiança, entre as medidas realizadas pelos voluntários treinados e não-treinados, para a amostra N (solução de 25 unidades de Pt-Co). Para todas as demais soluções não houve diferença significativa entre as medidas realizadas por voluntários treinados e não-treinados.

Para as soluções de baixa concentração, os desvios obtidos foram altos, tanto para os voluntários experientes quanto para os não experientes. Os desvios diminuiram relativamente para as soluções mais concentradas, o que reforça a dificuldade na realização

das medidas com as soluções mais diluídas. Isto é bastante preocupante, já que são estas as soluções que precisam ser utilizadas nas medidas realizadas na indústria.

Tabela 6. Leituras (média±estimativa de desvio padrão) em unidades de Pt-Co, obtidas pelos voluntários experientes (E), não experientes (N) e por todos os voluntários (T).

Concentração (unidades de Pt-Co)		E	N	T
5	A	3±2	3±2	3±2
	H	3±2	3±2	3±2
	K	5±2	3±1	4±2
10	C	9±2	6±3	7±3
	G	6±2	5±2	6±2
	O	8±2	8±1	8±2
25	B	20±0	20±0	20±0
	F	20±0	19±2	20±2
	N	20±0	23±3	22±2
250	E	225±0	225±0	225±0
	I	225±0	225±0	225±0
	L	225±0	225±0	225±0
500	D	480±27	480±27	480±26
	J	480±27	470±27	475±26
	M	490±22	460±22	475±26

Quanto à exatidão das medidas, foi possível observar que, pela aplicação do teste *t* ao nível de 95 %, a média dos valores obtidos pelos voluntários diferiu estatisticamente da concentração das soluções preparadas a partir do método ASTM D 1209-00 para as amostras A, B, D, E, F, G, H, I, J, L, N e O, demonstrando a falta de exatidão do método ou problemas relacionados com a preparação e manutenção dos padrões.

A fim de se obter a repetibilidade do método ASTM, foram calculados os desvios obtidos pelo mesmo voluntário na medida das triplicatas de cada concentração (**Tabela 7**).

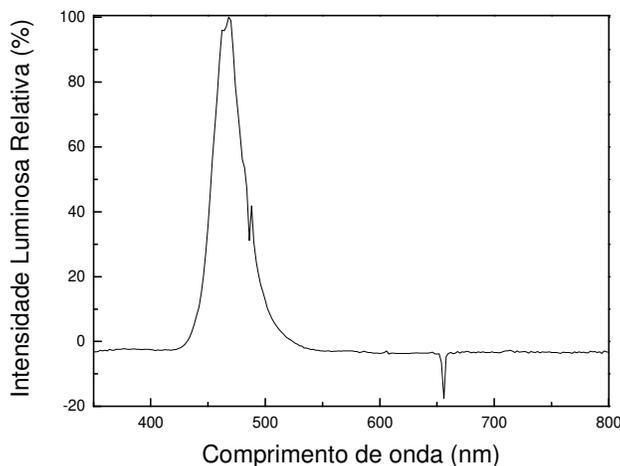
Pode-se observar que o desvio-padrão obtido a partir das medidas dos voluntários foi maior do que 1 unidade de Pt-Co para algumas soluções, o que é muito relevante e desfavorável para a aplicação deste método, já que resultados com diferença de apenas 1 unidade de Pt-Co muitas vezes podem levar ao descarte de um lote de produto em linha. Vale ressaltar que os valores de incerteza apresentados pela empresa para produtos de linha de produção variam entre 0,5 e 4 unidades de Pt-Co.

Tabela 7. Leituras dos voluntários para triplicatas de cada concentração, em unidades de Pt-Co.

Conc.	Amostra	Voluntário com experiência					Voluntários sem experiência				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	A	5	2	2	5	1	6	2	1	5	3
	H	5	2	2	4	1	2	5	1	2	4
	K	5	5	7	5	2	4	3	2	5	2
	±Desvio	0	2	3	0,6	0,6	2	2	0,6	2	1
10	C	10	10	5	8	10	5	2	5	7	11
	G	5	5	5	7	10	3	7	3	6	6
	O	5	9	7	9	10	9	7	7	6	9
	±Desvio	3	3	3	0,6	0,6	3	2	0,6	2	3
25	B	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	F	20	20	20	20	20	15	20	20	20	20
	N	20	20	20	20	20	25	20	25	20	25
	±Desvio	0	0	3	0,6	0,6	5	2	0,6	2	3
250	E	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225
	I	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225
	L	225	225	225	225	225	225	225	225	225	225
	±Desvio	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500	D	500	500	450	450	500	450	450	500	500	500
	J	500	450	450	500	500	450	450	450	500	500
	M	500	500	450	500	500	450	450	450	500	450
	±Desvio	0	29	0	29	0	0	0	29	0	29

4.3. Espectro de emissão do LED

A **Figura 20** traz o espectro de emissão do LED azul de 3 mm de diâmetro (Toyoda Gosei Co. Ltd.). É possível observar a boa intensidade relativa no comprimento de onda de interesse (458 nm), ~ 75,6 %, justificando seu uso no equipamento desenvolvido.

**Figura 20.** Espectro de emissão do LED azul de 3 mm de diâmetro (Toyoda Gosei Co. Ltd.).

4.4. Medidas das soluções no sistema desenvolvido

4.4.1. Variação da alimentação do LED

Testou-se o efeito da variação da tensão de alimentação do LED das medidas, alimentando-se o LED com 4,0 e 4,5 V, sendo os resultados apresentados na **Tabela 8**. Optou-se pelo uso da tensão de 4,5 V devido ao fato da máxima tensão suportada pelo LED utilizado ser de 5,0 V; a tensão de 4,0 V foi utilizada a fim de se verificar as variações ocorridas com a redução da tensão de alimentação do LED. Foram realizadas 5 medidas de cada solução e utilizou-se a cela de 170 mm, sem o uso de um tubo de vidro para conter as soluções.

Estes dados indicaram que a absorvância média das soluções mais diluídas (até concentração de 25 unidades de Pt-Co) é maior quando se utiliza uma maior tensão de alimentação no LED. Para as soluções mais concentradas, maiores absorvâncias foram obtidas com alimentação de 4,0 V. Assim, optou-se por utilizar a tensão de 4,5 V para alimentar o LED, já que esta fornece valores de absorvância mais elevados e possibilita uma melhor diferenciação das soluções mais diluídas, que são o objeto de maior interesse neste trabalho.

Tabela 8. Absorvâncias médias das soluções de Pt-Co, em cela de 170 mm.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Absorvâncias_{médias} Alimentação com 4,0 V	Absorvâncias_{médias} Alimentação de 4,5 V
2	0,011±0,002	0,030±0,002
5	0,017±0,002	0,0547±0,0005
10	0,049±0,004	0,0716±0,0007
25	0,180±0,002	0,163±0,003
50	0,336±0,003	0,309±0,001
70	0,434±0,002	0,4381±0,0006
100	0,584±0,002	0,582±0,001
150	0,787±0,002	0,8112±0,0009
200	1,108±0,003	0,975±0,001
250	1,126±0,002	1,118±0,006
400	1,274±0,004	1,183±0,001
500	1,288±0,004	1,242±0,002

4.4.2. Variação da cela de medidas

Foram realizadas medidas com e sem o uso de um tubo de vidro para conter as soluções na cela de medida. Usar o tubo de vidro é vantajoso, pois facilita a limpeza e a manipulação das soluções, minimizando contaminação dos padrões, mas apresenta como desvantagem favorecer a ocorrência de reflexões internas, que podem afetar o sinal obtido.

Na parte inferior da cela de medidas, utilizou-se uma tampa confeccionada em Teflon grafitado, contendo uma placa de Teflon branco em seu interior para atuar como superfície refletora difusa. Optou-se por reflexão difusa, em lugar da especular, para evitar, por um lado, dificuldades relacionadas com o alinhamento do sistema óptico (emissor/detector) e, por outro lado, contornar possíveis reflexões preferenciais inconvenientes que pudessem ocorrer no fundo do tubo de vidro ou mesmo na superfície refletora na base do tubo de PVC.

4.4.2.1. Cela de 340 mm

❖ Dados com soluções em tubo de vidro

Os valores médios obtidos de 5 replicatas de medidas com o uso de cela de 340 mm de comprimento são mostrados na **Tabela 9**, tendo sido os maiores valores de voltagem registrados no estudo e praticamente independentes da concentração da solução usada. Além disso, o valor do “branco” foi menor do que o de algumas soluções, o que é incoerente visto que esta solução do branco deveria permitir máxima quantidade de radiação atingindo o detector, em relação às soluções contendo material colorido ainda que em baixa concentração. Por isso não foram calculados os valores de absorbância com esses dados.

Uma possível explicação para este fato é que o tubo de vidro pode atuar como um guia de luz, desviando a radiação de interesse. Além disso, ocorrem múltiplas reflexões nas paredes do tubo, elevando o sinal captado pelo fotodiodo, sendo que o sinal devido à reflexão na tampa inferior da cela de medidas é dependente da concentração da solução seria muito pequeno em relação ao sinal gerado pela reflexão nas paredes do tubo. Desta forma, os sinais obtidos no multímetro não seriam proporcionais à concentração da solução.

Tabela 9. Leituras das soluções de Pt-Co, na cela de 340 mm, com as soluções em tubo de vidro.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Voltagem média \pm s* (V)
0	0,32 \pm 0,01
2	0,512 \pm 0,005
5	0,42 \pm 0,02
10	0,341 \pm 0,009
25	0,28 \pm 0,01
50	0,358 \pm 0,002
70	0,261 \pm 0,002
100	0,23 \pm 0,01
150	0,37 \pm 0,06
200	0,29 \pm 0,01
250	0,23 \pm 0,03
350	0,209 \pm 0,007
400	0,30 \pm 0,02
500	0,30 \pm 0,03

* s = estimativa de desvio padrão para 5 replicatas

❖ *Dados com soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

Os valores médios obtidos com 5 replicatas, que apontam proporcionalidade dos sinais medidos com a concentração das soluções, são mostrados na **Tabela 10**. Com estes dados, foram construídos os gráficos mostrados nas **Figuras 21 e 22**.

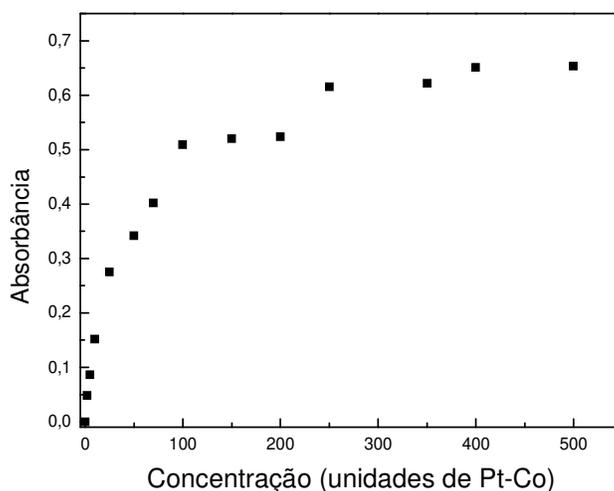
Na **Figura 21**, é possível perceber que, nesta condição, as soluções de concentração entre 100 e 200 unidades de Pt-Co apresentaram valores de absorbância bastante próximos, assim como as soluções de concentração entre 250 e 500 unidades de Pt-Co. Isto indica que este arranjo do equipamento não permite a distinção das soluções de concentração superior a 100 unidades de Pt-Co. Com o uso deste tubo longo, os valores detectados para a radiação transmitida por estas soluções são inferiores a 0,400 mV, provavelmente porque no caminho óptico muito grande ocorram atenuações significativas da radiação ao detector. Por isso, construiu-se o gráfico da **Figura 22**, contendo apenas as soluções de concentração até 25 unidades de Pt-Co, que podem ser nitidamente distinguidas e apresentam um ajuste polinomial de segunda ordem para uma curva de calibração.

Tabela 10. Voltagem e absorvância das soluções de Pt-Co, na cela de 340 mm sem tubo de vidro.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Voltagem média* \pm s ** (mV)	Absorvância média \pm s **
0	1,33 \pm 0,04	0
2	1,186 \pm 0,007	0,049 \pm 0,003
5	0,82 \pm 0,09	0,086 \pm 0,005
10	0,94 \pm 0,01	0,152 \pm 0,002
25	0,705 \pm 0,003	0,275 \pm 0,002
50	0,605 \pm 0,003	0,342 \pm 0,002
70	0,527 \pm 0,004	0,402 \pm 0,003
100	0,413 \pm 0,005	0,509 \pm 0,005
150	0,402 \pm 0,003	0,520 \pm 0,003
200	0,399 \pm 0,002	0,524 \pm 0,002
250	0,324 \pm 0,001	0,616 \pm 0,002
350	0,32 \pm 0,02	0,620 \pm 0,006
400	0,299 \pm 0,005	0,651 \pm 0,007
500	0,297 \pm 0,006	0,653 \pm 0,008

* Média de 5 replicatas.

** s = estimativa de desvio padrão

**Figura 21.** Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas.

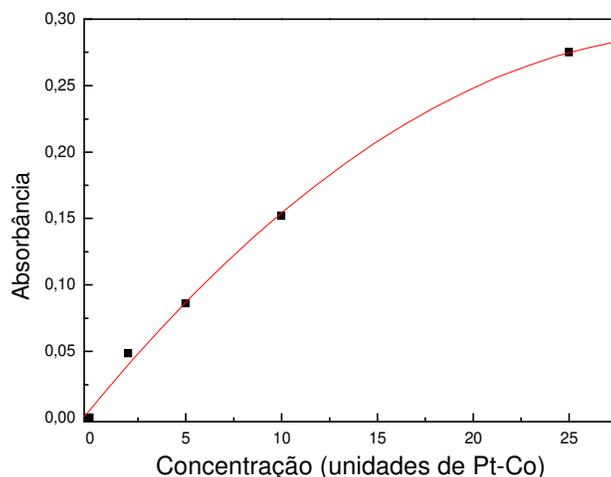


Figura 22. Curva analítica para soluções até 25 unidades de Pt-Co, com a equação: $Absorbância = 6,1 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-3} C - 2,7 \times 10^{-4} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9974.

4.4.2.2. Cella de 170 mm

❖ Dados com soluções em tubo de vidro

Para a cela de 170 mm, com as soluções contidas em tubo de vidro, obtiveram-se os resultados da **Tabela 11**. Então, com estes dados, construíram-se os gráficos mostrados nas **Figuras 23 e 24**, onde aparece a média de 5 replicatas para cada concentração.

Tabela 11. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 170 mm com tubo de vidro.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Voltagem média* \pm s ** (mV)	Absorbância média \pm s **
0	67,2 \pm 0,4	0
2	57,1 \pm 0,5	0,071 \pm 0,003
5	52,1 \pm 0,3	0,111 \pm 0,002
10	47,0 \pm 0,4	0,155 \pm 0,003
25	40,2 \pm 0,8	0,223 \pm 0,008
50	29,6 \pm 0,6	0,356 \pm 0,009
70	25,5 \pm 0,1	0,420 \pm 0,002
100	21,2 \pm 0,2	0,501 \pm 0,003
150	15,3 \pm 0,2	0,643 \pm 0,005
200	12,3 \pm 0,3	0,74 \pm 0,01
250	11,4 \pm 0,2	0,769 \pm 0,009
350	9,77 \pm 0,08	0,838 \pm 0,004
400	8,5 \pm 0,1	0,900 \pm 0,006
500	8,4 \pm 0,1	0,910 \pm 0,005

* Média de 5 replicatas.

** s = estimativa de desvio padrão do valor

Na **Figura 23**, nota-se que os valores de absorvância para as soluções de concentração entre 400 e 500 unidades de Pt-Co foram muito próximos. Além disso, só houve ajuste polinomial de segunda ordem para a faixa de concentração (C) entre 50 e 200 unidades de Pt-Co (**Figura 24**).

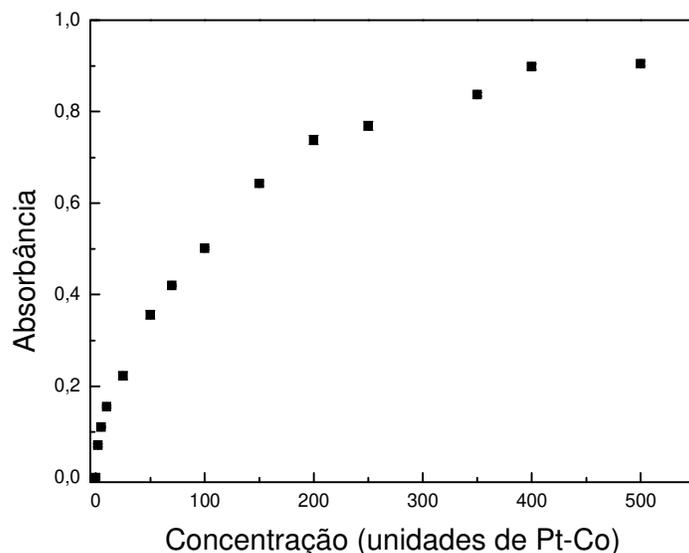


Figura 23. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas.

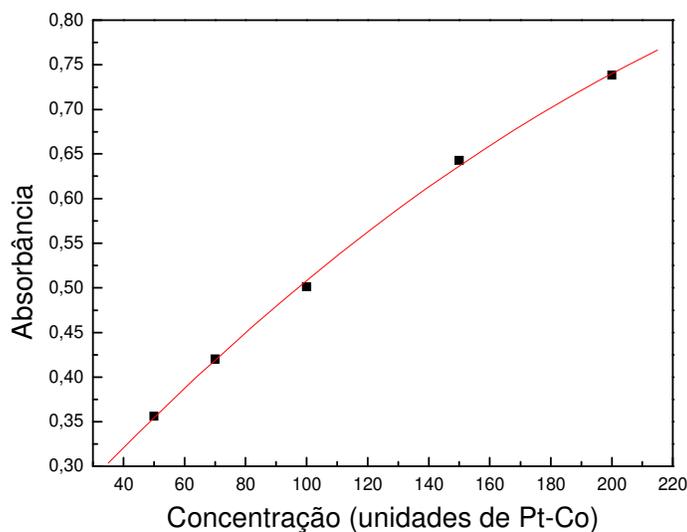


Figura 24. Curva analítica para soluções de 50 a 200 unidades de Pt-Co, com a equação: $\text{Absorvância} = 1,8 \times 10^{-1} + 3,8 \times 10^{-3} C - 5,0 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9991.

É provável considerar que a redução do tamanho do tubo de vidro utilizado diminuiu a superfície para reflexão em suas paredes, fato evidenciado pela redução dos valores de voltagem medidos. Assim, foi possível obter valores de absorvância coerentes.

❖ *Dados com soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

Os valores de voltagem e absorvância médios obtidos são mostrados na **Tabela 12**. Utilizando-se os valores de absorvância média de 5 replicatas, obtidos com o uso da cela de 170 mm, foram construídos os gráficos das **Figuras 25 e 26**.

Na **Figura 25**, nota-se que o sistema respondeu de forma proporcional à concentração de até 250 unidades de Pt-Co, com coeficiente de correlação = 0,9996 em ajuste polinomial de segunda ordem (**Figura 26**).

Tabela 12. Voltagem e absorvância das soluções de Pt-Co, na cela de 170 mm sem tubo de vidro.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Voltagem média* \pm s ** (mV)	Absorvância média \pm s **
0	4,833 \pm 0,006	0
2	4,51 \pm 0,02	0,030 \pm 0,002
5	4,264 \pm 0,005	0,055 \pm 0,001
10	4,101 \pm 0,007	0,072 \pm 0,001
25	3,32 \pm 0,03	0,163 \pm 0,003
50	2,376 \pm 0,007	0,309 \pm 0,001
70	1,765 \pm 0,004	0,438 \pm 0,001
100	1,268 \pm 0,003	0,582 \pm 0,001
150	0,748 \pm 0,003	0,811 \pm 0,001
200	0,512 \pm 0,003	0,975 \pm 0,001
250	0,371 \pm 0,005	1,121 \pm 0,006
400	0,318 \pm 0,001	1,182 \pm 0,001
500	0,279 \pm 0,001	1,240 \pm 0,002

* Média de 5 replicatas.

** s = estimativa de desvio padrão do valor

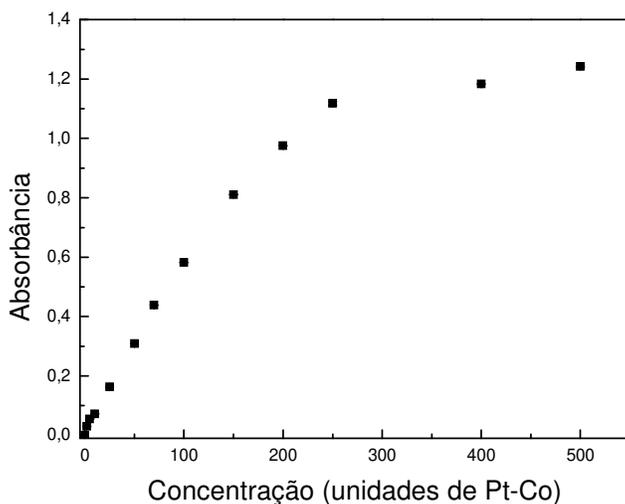


Figura 25. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas.

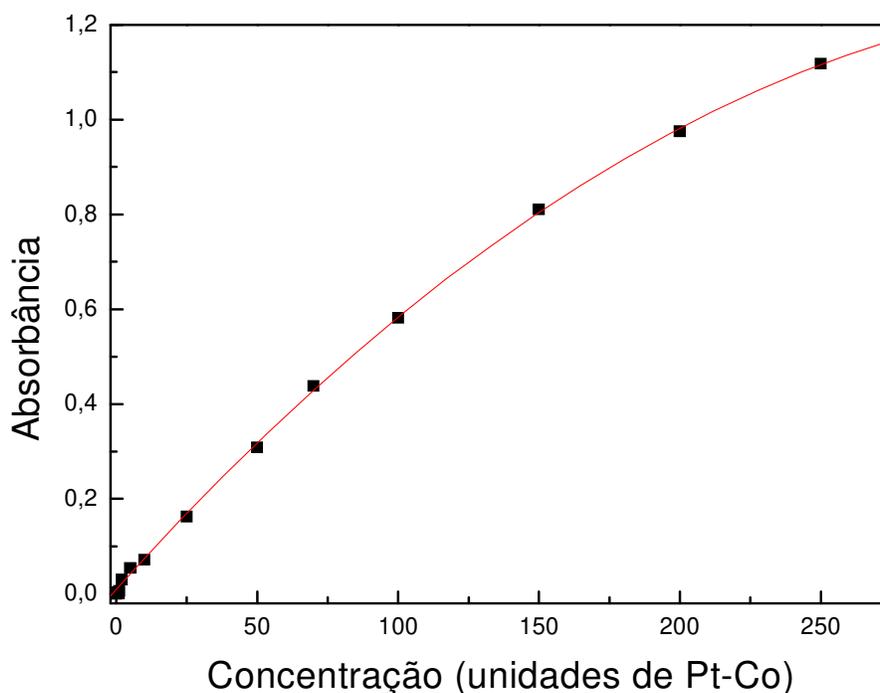


Figura 26. Curva analítica para soluções até 250 unidades de Pt-Co, com a equação: $Absorbância = 1,0 \times 10^{-3} + 6,6 \times 10^{-3} C - 8,7 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9996.

4.4.2.3. Cella de 85 mm

❖ *Dados com soluções em tubo de vidro*

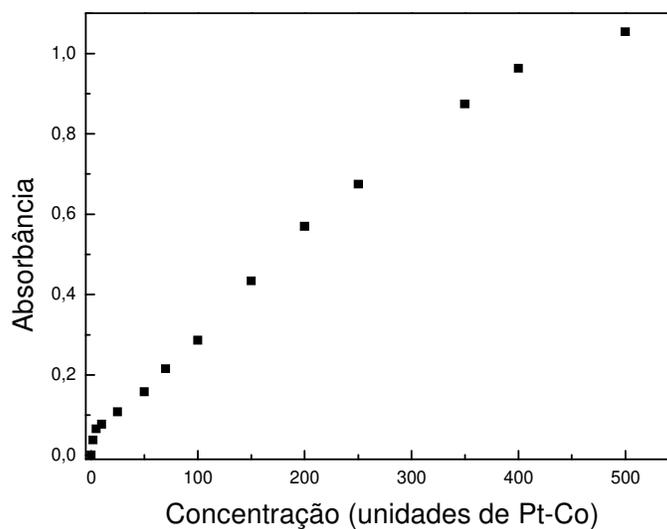
Os valores obtidos com o uso da cela de 85 mm e com as soluções contidas em tubo de vidro são mostrados na **Tabela 13**. Os gráficos de absorbância média de 5 replicatas em função da concentração da solução (em unidades de Pt-Co) encontram-se nas **Figuras 27 e 28**. É possível perceber, na **Figuras 27**, que as soluções mais diluídas, de até 10 unidades de Pt-Co, apresentaram comportamento distinto das demais. Por este motivo, construiu-se o gráfico com as soluções de concentração de 10 a 500 unidades de Pt-Co (**Figuras 28**), sendo obtido um ajuste polinomial de segunda ordem com coeficiente de correlação igual a 0,9984.

Tabela 13. Voltagem e absorbância das soluções de Pt-Co, na cela de 85 mm com tubo de vidro.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Voltagem média* \pm s ** (mV)	Absorbância média \pm s **
0	97,43 \pm 0,04	0
2	89,4 \pm 0,3	0,037 \pm 0,001
5	83,83 \pm 0,06	0,065 \pm 0,002
10	81,7 \pm 0,2	0,077 \pm 0,001
25	75,97 \pm 0,09	0,108 \pm 0,003
50	67,8 \pm 0,2	0,157 \pm 0,004
70	59,4 \pm 0,1	0,215 \pm 0,002
100	50,43 \pm 0,09	0,286 \pm 0,002
150	35,90 \pm 0,05	0,434 \pm 0,002
200	26,3 \pm 0,1	0,570 \pm 0,003
250	20,63 \pm 0,06	0,674 \pm 0,003
350	13,03 \pm 0,05	0,874 \pm 0,004
400	10,62 \pm 0,01	0,963 \pm 0,004
500	8,61 \pm 0,02	1,051 \pm 0,003

* Média de 5 replicatas.

** s = estimativa de desvio padrão do valor

**Figura 27.** Variação da absorbância com a concentração de todas as soluções medidas.

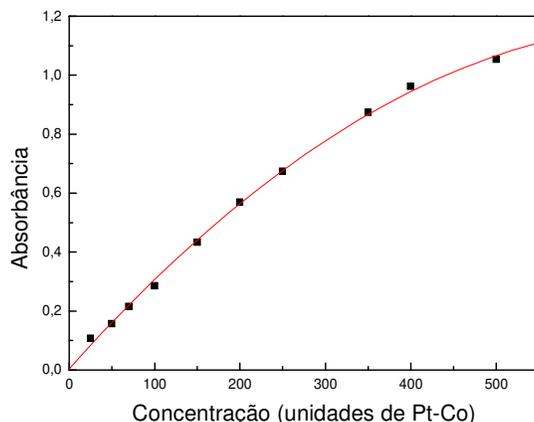


Figura 28. Curva analítica para soluções de 25 a 500 unidades de Pt-Co, com a equação:
 $Absorvância = 3,7 \times 10^{-3} + 3,3 \times 10^{-3} C - 2,3 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9984.

❖ *Dados com soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

Os resultados obtidos com o uso da cela de 85 mm são mostrados na **Tabela 14**. As **Figuras 29** e **30** mostram os gráficos de absorvância média de 5 replicatas em função da concentração da solução em unidades de Pt-Co. Na **Figura 29**, nota-se que as soluções de concentração até 25 unidades de Pt-Co apresentaram um comportamento distinto das demais soluções. Por isso, construiu-se o gráfico mostrado na **Figura 30**, no qual é possível observar o ajuste linear obtido para as soluções de 25 a 500 unidades de Pt-Co. Vale ressaltar que este foi o único arranjo do sistema que permitiu ajuste linear dos dados obtidos.

Tabela 14. Voltagem e absorvância das soluções de Pt-Co, na cela de 85 mm sem tubo de vidro.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Voltagem média* \pm s ** (mV)	Absorvância média \pm s **
0	25,66 \pm 0,05	0
2	24,62 \pm 0,04	0,018 \pm 0,001
5	23,67 \pm 0,02	0,035 \pm 0,001
10	22,72 \pm 0,03	0,053 \pm 0,001
25	21,74 \pm 0,01	0,072 \pm 0,002
50	17,67 \pm 0,03	0,170 \pm 0,001
70	14,45 \pm 0,09	0,249 \pm 0,003
100	12,12 \pm 0,02	0,326 \pm 0,001
150	9,13 \pm 0,06	0,449 \pm 0,003
200	6,72 \pm 0,05	0,582 \pm 0,003
250	4,048 \pm 0,004	0,802 \pm 0,001
350	2,322 \pm 0,008	1,043 \pm 0,003
400	1,576 \pm 0,005	1,213 \pm 0,003
500	0,974 \pm 0,005	1,422 \pm 0,003

* Média de 5 replicatas.

** s = estimativa de desvio padrão

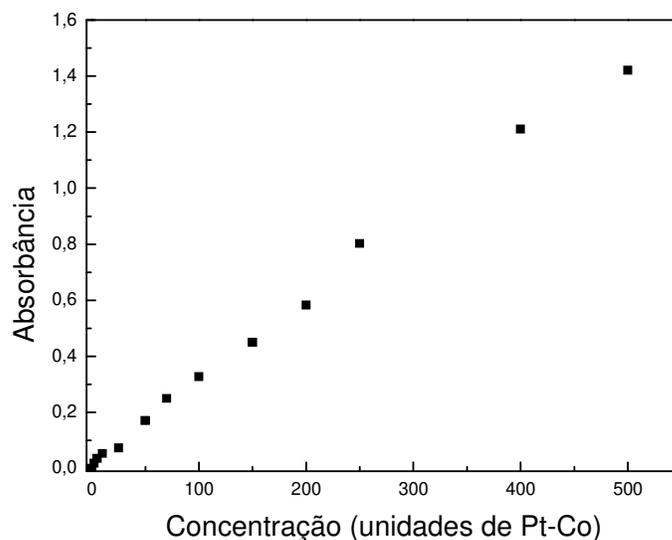


Figura 29. Variação da absorvância com a concentração de todas as soluções medidas.

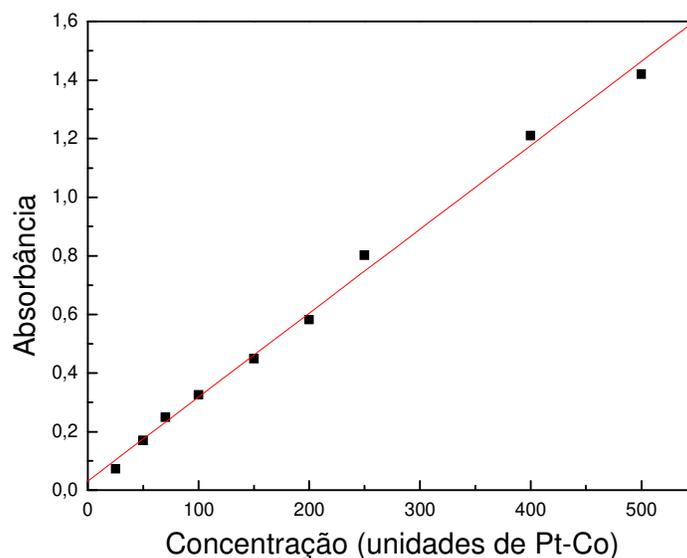


Figura 30. Curva analítica para soluções de 25 a 500 unidades de Pt-Co, com a equação: $\text{Absorvância} = 3,1 \times 10^{-2} + 2,86 \times 10^{-3} C$, coeficiente de correlação = 0,9978.

É provável que esta tenha sido a única configuração que levou a variações lineares do sinal analítico devido ao menor tamanho desta cela, que minimiza a interação com a radiação, e à ausência do tubo de vidro contendo as soluções, em cujas paredes podem ocorrer reflexões difusas que afetam os sinais e comprometem a linearidade da curva analítica.

4.4.3. Teste de estabilidade das medidas

Os resultados das absorvâncias em cada medida, realizadas a cada 3 horas, para as diferentes concentrações, são mostrados na **Tabela 15**. Nota-se que, no período de 33 horas, ocorreu um desvio relativo máximo de 25 %, para a solução de 5 unidades de Pt-Co, sendo este desvio menor para as soluções de maior concentração.

Tabela 15. Absorvâncias das soluções de Pt-Co obtidas intervalos de 3h (A_1 a A_8)*, absorvância média de todas as medidas e desvio relativo.

Conc. (un. Pt-Co)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	$A_{\text{média}} \pm s^{\#}$	s (%)
5	0,032	0,042	0,062	0,061	0,039	0,048	0,033	0,028	$0,04 \pm 0,01$	25
10	0,055	0,070	0,085	0,087	0,056	0,062	0,064	0,055	$0,07 \pm 0,01$	14
25	0,127	0,130	0,141	0,147	0,124	0,131	0,136	0,124	$0,132 \pm 0,008$	6
50	0,265	0,231	0,279	0,272	0,246	0,259	0,266	0,251	$0,26 \pm 0,01$	4
100	0,464	0,453	0,473	0,475	0,431	0,479	0,477	0,458	$0,46 \pm 0,02$	4
250	0,751	0,731	0,803	0,763	0,742	0,763	0,759	0,753	$0,76 \pm 0,02$	3

[#] s = estimativa de desvio padrão

- * A_1 : valor de absorvância medido às 8h00min do primeiro dia;
 A_2 : valor de absorvância medido às 11h00min do primeiro dia;
 A_3 : valor de absorvância medido às 14h00min do primeiro dia;
 A_4 : valor de absorvância medido às 17h00min do primeiro dia;
 A_5 : valor de absorvância medido às 8h00min do segundo dia;
 A_6 : valor de absorvância medido às 11h00min do segundo dia;
 A_7 : valor de absorvância medido às 14h00min do segundo dia;
 A_8 : valor de absorvância medido às 17h00min do segundo dia.

Foram calculadas as absorvâncias médias e estimativas de desvio padrão das medidas ao longo de um dia, ou seja, entre A_1 a A_4 e entre A_5 a A_8 , sendo estes valores apresentados na **Tabela 16**. A variação das medidas ao longo de cada dia foi da ordem de ± 5 % para as soluções mais concentradas e $\sim \pm 22$ % para as soluções mais diluídas.

Tabela 16. Absorvância média e desvio relativo das soluções de Pt-Co obtidas ao longo de cada dia.

Conc. (unid. de Pt-Co)	A_1 a A_4		A_5 a A_8	
	$A_{\text{média}} \pm s^{\#}$	s (%)	$A_{\text{média}} \pm s^{\#}$	s (%)
5	$0,05 \pm 0,01$	± 20	$0,037 \pm 0,009$	± 24
10	$0,07 \pm 0,01$	± 14	$0,059 \pm 0,004$	± 7
25	$0,136 \pm 0,009$	± 7	$0,126 \pm 0,006$	± 5
50	$0,26 \pm 0,02$	± 8	$0,255 \pm 0,009$	± 3
100	$0,47 \pm 0,01$	± 2	$0,46 \pm 0,02$	± 4
250	$0,76 \pm 0,03$	± 4	$0,754 \pm 0,009$	± 1

[#] s = estimativa de desvio padrão

Isto reforça a dificuldade de trabalhar com soluções muito diluídas, cujas leituras variaram muito ao longo de cada dia. Como opção para minimizar este problema, sugere-se leitura paralela de um padrão de Pt-Co diluído, para checar o desvio e recomendar a obtenção de nova curva de calibração. Isto poderia dificultar a aplicação do método em rotina industrial, mas por viabilizar a leitura dessas soluções diluídas tão problemáticas em termos de exatidão e precisão pelo método ASTM, há fortes argumentos para justificar a opção.

As variações observadas podem ser decorrentes de flutuações na rede elétrica e variações de posicionamento da cela de medidas e da tampa superior do equipamento. Para minimizar estas variações, sugere-se a confecção de uma tampa com encaixe único.

4.4.4. Medidas de amostras-teste

Para todos os testes, foram construídas, quando possível, curvas analíticas, dentro de determinadas faixas de concentração, utilizando-se soluções padrão de referência. Para comparação do desempenho do método, foram utilizadas como amostras as mesmas soluções utilizadas no teste com voluntários (amostras-teste).

4.4.4.1. Cela de 340 mm

Não foram realizadas as medidas das amostras-teste na cela de 340 mm porque com o tubo de vidro não foi obtida uma curva analítica e a quantidade de solução disponível (100 mL preparados para o teste com voluntários) era insuficiente para o preenchimento da cela.

4.4.4.2. Cela de 170 mm

❖ Soluções em tubo de vidro

Não foi possível realizar as medidas amostras-teste, pois estas estavam fora da faixa da curva analítica obtida (50 a 200 unidades de Pt-Co).

❖ Soluções diretamente na cela de PVC, sem tubo de vidro

Os resultados das medidas das amostras-teste são apresentados na **Tabela 17**, sendo obtidos resultados apenas para a faixa de concentração da curva analítica obtida.

A precisão dos resultados obtidos com o uso do equipamento desenvolvido diferiu estatisticamente dos obtidos no teste com voluntários para as amostras A, C, F, G, H, K, N e O, com o uso do teste F ao nível de 95 %. Para todas as demais amostras, aplicando-se o teste t ao nível de 95 %, houve diferença significativa de exatidão.

Comparando-se a concentração obtida para cada amostra-teste com o equipamento desenvolvido, com a concentração esperada a partir dos dados da preparação, não houve diferença significativa (teste t ao nível de 95 %) para as amostras B, C, G e N, indicando que esta cela pode ser utilizada para amostras de concentração de 10 a 25 unidades de Pt-Co.

Tabela 17. Concentrações obtidas com cela de 170 mm sem de tubo de vidro^a e pelo método ASTM^b.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Amostra	C ^{a*} medida (unidades Pt-Co)	C ^{b*} voluntários (unidades Pt-Co)	C esperada** (unidades Pt-Co)
5	A	6,6±0,1	3±2	5,00±0,03
	H	7,0±0,3	3±2	5,00±0,03
	K	6,8±0,2	4±2	5,00±0,03
10	C	10,0±0,2	7±3	10,00±0,03
	G	9,9±0,1	6±2	10,00±0,03
	O	9,5±0,1	8±2	10,00±0,03
25	B	24,9±0,2	20±0	25,00±0,05
	F	23,1±0,5	20±2	25,00±0,05
	N	25,5±0,4	22±2	25,00±0,05
250	E	255±1	225±0	250,0±0,5
	I	277±2	225±0	250,0±0,5
	L	254,2±0,4	225±0	250,0±0,5
500	D	-	480±26	500,0±0,5
	J	-	475±26	500,0±0,5
	M	-	475±26	500,0±0,5

* Concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

**Concentração esperada a partir dos dados da preparação.

– indica amostra fora da faixa da curva analítica.

4.4.4.3. Cela de 85 mm

❖ Soluções em tubo de vidro

Os resultados obtidos para as amostras-teste, com o uso da cela de 85 mm e soluções contidas em tubo de vidro, são mostrados na **Tabela 18**.

Comparando-se a precisão dos resultados obtidos pelos voluntários e aqueles do equipamento, nota-se que houve diferença significativa para as amostras D, F, J, M e N (teste F ao nível de 95 %). Em relação à exatidão das medidas (teste t ao nível de 95 %), foram diferentes as amostras B, E, F, I, J, L, M e N. Isto indica que os métodos oferecem resultados distintos em termos de precisão e exatidão.

Quanto à concentração da solução preparada, observaram-se diferenças significativas pelo teste t ao nível de 95 % em relação ao valor obtido pelo equipamento para todas as amostras, exceto a I. Nota-se que houve uma boa aproximação dos resultados para as soluções de concentração 250 unidades de Pt-Co.

Tabela 18. Concentrações obtidas com cela de 85 mm com de tubo de vidro^a e pelo método ASTM^b.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Amostra	C ^{a*} medida (unidades Pt-Co)	C ^{b*} voluntários (unidades Pt-Co)	C esperada ^{**} (unidades Pt-Co)
5	A	-	3±2	5,00±0,03
	H	-	3±2	5,00±0,03
	K	-	4±2	5,00±0,03
10	C	-	7±3	10,00±0,03
	G	-	6±2	10,00±0,03
	O	-	8±2	10,00±0,03
25	B	33,5±0,2	20±0	25,00±0,05
	F	34,1±0,3	20±2	25,00±0,05
	N	29,3±0,3	22±2	25,00±0,05
250	E	252,1±0,5	225±0	250,0±0,5
	I	249±1	225±0	250,0±0,5
	L	251,2±0,3	225±0	250,0±0,5
500	D	451±4	480±26	500,0±0,5
	J	536±5	475±26	500,0±0,5
	M	518±2	475±26	500,0±0,5

* Concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

**Concentração esperada a partir dos dados da preparação. – indica amostra fora da faixa da curva analítica.

❖ *Soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

Os dados obtidos sem o uso do tubo de vidro estão apresentados na **Tabela 19**.

As medidas obtidas no equipamento proposto diferiram em precisão daquelas obtidas pelos voluntários para as amostras D, F, J, M e N, com o uso do teste F ao nível de 95 %. Já a exatidão destas medidas é distinta, com a aplicação do teste t ao nível de 95 %, para as

amostras B, D, E, F, I, L, M e N. Assim, tanto a precisão quanto a exatidão das medidas apresentam diferenças significativas na maioria das amostras.

Houve diferença significativa entre o valor medido com o uso do equipamento e o preparado para todas as amostras. No entanto, nota-se que o uso deste tubo é o que oferece melhores resultados para as amostras de concentração de 500 unidades de Pt-Co.

Tabela 19. Concentrações obtidas com cela de 85 mm sem tubo de vidro^a e pelo método ASTM^b.

Concentração (unidades de Pt-Co)	Amostra	C ^{a*} medida (unidades Pt-Co)	C ^{b*} voluntários (unidades Pt-Co)	C esperada ^{**} (unidades Pt-Co)
5	A	-	3±2	5,00±0,03
	H	-	3±2	5,00±0,03
	K	-	4±2	5,00±0,03
10	C	-	7±3	10,00±0,03
	G	-	6±2	10,00±0,03
	O	-	8±2	10,00±0,03
25	B	22,5±0,7	20±0	25,00±0,05
	F	24,3±0,7	20±2	25,00±0,05
	N	20,5±0,2	22±2	25,00±0,05
250	E	269,2±0,5	225±0	250,0±0,5
	I	269,9±0,2	225±0	250,0±0,5
	L	269,4±0,2	225±0	250,0±0,5
500	D	490±1	480±26	500,0±0,5
	J	487±2	475±26	500,0±0,5
	M	485,7±0,7	475±26	500,0±0,5

* Concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

**Concentração esperada a partir dos dados da preparação.– indica amostra fora da faixa da curva analítica.

4.4.5. Medidas de amostras da linha de produção

4.4.5.1. Cela de 340 mm

❖ Soluções em tubo de vidro

Não foram realizadas medidas com esta configuração do sistema, já que não se obteve uma curva de calibração com seu uso.

❖ *Soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

Os resultados obtidos para as amostras de linha de produção são mostrados na **Tabela 20**. A concentração pelo método ASTM foi obtida pela realização das medidas das amostras na empresa, utilizando o comparador de cor do laboratório do DCA.

Não foi possível obter resultados para as amostras de hidroperóxido de cumeno (HPOC) e de ciclohexanol (CHL) com o uso do equipamento. No caso do HPOC, o valor de absorvância obtido encontra-se fora da faixa da curva de calibração (até 25 unidades de Pt-Co). Para o CHL, os valores de voltagem obtidos superaram o valor do branco, inviabilizando a medida, o que pode ter ocorrido devido a variações do índice de refração.

Tabela 20. Concentrações obtidas com cela de 340 mm sem tubo de vidro e pelo método ASTM.

Amostra	Concentração pelo Equipamento* (unidades de Pt-Co)	Concentração pelo Método ASTM** (unidades de Pt-Co)
BPA	21,5±0,4	46 a 64
HPOC	-	160±0,5
ASE	18±1	5±1
ASCS	24±1	8±3
CHL	-	6±1

* concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

** concentração fornecida pela empresa - representa amostras para as quais não foram obtidos resultados.

Pela aplicação do teste t, ao nível de 95 %, observa-se que houve diferença significativa de exatidão entre os valores de concentração obtidos com o uso do equipamento e pelo método ASTM para todas as amostras testadas.

Vale ressaltar que esta configuração do sistema demonstrou ser a mais adequada para soluções até 25 unidades de Pt-Co, pois permitiu a obtenção de maiores valores de absorvância para esta faixa de concentração, conforme mostrado na Figura 22, p. 45.

4.4.5.2. Cela de 170 mm

❖ *Soluções em tubo de vidro*

Os valores de concentração obtidos para as amostras de linha de produção, com o uso da cela de 170 mm e com as soluções contidas em tubo de vidro são mostrados na **Tabela 21**.

Tabela 21. Concentrações obtidas com cela de 170 mm com tubo de vidro e pelo método ASTM.

Amostra	Concentração pelo Equipamento* (unidades de Pt-Co)	Concentração pelo Método ASTM** (unidades de Pt-Co)
BPA	82,8±0,4	46 a 64
HPOC	128±2	160±0,5
ASE	82±2	5±1
ASCS	65±1	8±3
CHL	20±1	6±1

* concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

** concentração fornecida pela empresa

Observa-se que houve diferença significativa de exatidão (teste t ao nível de 95 %) entre as concentrações obtidas no equipamento e com o uso do teste ASTM para todas as amostras utilizadas.

❖ *Soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

Os resultados obtidos no equipamento desenvolvido para as amostras de linha de produção, com o uso da cela de 170 mm, e com o método ASTM, são mostrados na **Tabela 22**. Para a amostra de CHL, os valores de voltagem obtidos foram maiores do que o valor obtido para o branco, inviabilizando o cálculo de sua concentração.

Tabela 22. Concentrações obtidas com cela de 170 mm sem tubo de vidro e pelo método ASTM.

Amostra	Concentração pelo Equipamento* (unidades de Pt-Co)	Concentração pelo Método ASTM** (unidades de Pt-Co)
BPA	62±1	46 a 64
HPOC	184,8±0,7	160±0,5
ASE	12±1	5±1
ASCS	31±2	8±3
CHL	-	6±1

* concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

** concentração fornecida pela empresa - representa amostras para as quais não foram obtidos resultados.

Pela aplicação do teste t ao nível de 95 %, nota-se que há diferença significativa de exatidão entre os valores obtidos com medidas no equipamento e os valores obtidos pelo teste ASTM para todas as amostras de linha de produção testadas.

Pode-se observar, conforme mostrado no item 4.4.4.2. (p. 53) nas medidas das amostras-teste, que com este tipo de cela foram obtidos os melhores resultados para as

soluções de concentração 10 e 25 unidades de Pt-Co. Assim, é provável que os resultados obtidos para o ácido salicílico, tanto em etanol quanto em carbonato de sódio sejam os mais próximos do real.

Além disso, o uso da cela de 170 mm no equipamento permitiu a obtenção de uma concentração mais próxima da obtida com o método ASTM para a amostra de BPA.

4.4.5.3. Cela de 85 mm

❖ *Soluções em tubo de vidro*

Os valores de concentração obtidos para as amostras de linha de produção, com o uso da cela de 85 mm e com as soluções contidas em tubo de vidro, são mostrados na **Tabela 23**, juntamente com os valores de concentração obtidos pelo método ASTM.

Tabela 23. Concentrações obtidas com cela de 85 mm com tubo de vidro e pelo método ASTM.

Amostra	Concentração pelo Equipamento* (unidades de Pt-Co)	Concentração pelo Método ASTM** (unidades de Pt-Co)
BPA	45±1	46 a 64
HPOC	178±1	160±0,5
ASE	35,4±0,9	5±1
ASCS	45±1	8±3
CHL	9±1	6±1

* concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

** concentração fornecida pela empresa

Novamente, é possível observar que há diferença significativa de exatidão (teste t ao nível de 95 %) entre as concentrações obtidas pelas medidas no equipamento e com o uso do método ASTM para todas as amostras de linha de produção testadas.

O uso da cela de 85 mm, com o tubo de vidro para conter as soluções, permitiu a obtenção de um valor de concentração mais próximo do obtido no método ASTM para a amostra de HPOC.

❖ *Soluções diretamente na cela de PVC, sem o tubo de vidro*

A **Tabela 24** mostra os valores obtidos para as amostras de linha de produção, com o uso da cela de 85 mm. Nota-se que não foram obtidos resultados para as amostras de

HPOC e CHL com o uso desta configuração do equipamento pois, para HPOC, o valor de absorvância obtido encontra-se fora da curva de calibração. No caso de CHL, os valores de voltagem obtidos foram maiores do que o valor obtido para o branco, inviabilizando sua análise.

Tabela 24. Concentrações obtidas com cela de 85 mm sem tubo de vidro e pelo método ASTM.

Amostra	Concentração pelo Equipamento* (unidades de Pt-Co)	Concentração pelo Método ASTM** (unidades de Pt-Co)
BPA	97,5±0,6	46 a 64
HPOC	-	160±0,5
ASE	17±1	5±1
ASCS	22,5±0,9	8±3
CHL	-	6±1

* concentração média de 5 replicatas±estimativa de desvio padrão.

** concentração fornecida pela empresa

- representa amostras para as quais não foram obtidos resultados.

Aplicando-se o teste t, ao nível de 95 %, observa-se que os valores obtidos com o uso do equipamento e com o método ASTM são diferentes significativamente para todas as amostras testadas.

Nota-se que o equipamento desenvolvido proporcionou a obtenção de resultados distintos dos obtidos com o uso do método ASTM. Além disso, os diversos tamanhos de cela também geraram resultados diferentes. Desta forma, devem-se considerar os resultados obtidos para as amostras-teste, item 4.4.4., que indicam que o uso da cela de 170 mm, sem o tubo de vidro, deve ser a configuração mais adequada para a medida das soluções de ácido salicílico, pois forneceu os melhores resultados para as soluções de concentração 10 e 25 unidades de Pt-Co. O uso da cela de 85 mm incluindo o tubo de vidro forneceu os melhores resultados para as soluções de concentração 250 unidades de Pt-Co, enquanto que a cela de 85 mm, sem o tubo de vidro, forneceu os melhores resultados para as soluções de concentração 500 unidades de Pt-Co. Apesar de não terem sido realizadas análises das amostras-teste na cela de 340 mm, devido à falta de amostra em quantidade suficiente, acredita-se que esta ofereceria a melhor configuração para análises das soluções mais diluídas (concentração menor do que 10 unidades de Pt-Co). Desta forma, deve-se

levar em consideração, para a escolha da cela a ser utilizada, a faixa de concentração de cada produto.

O equipamento desenvolvido forneceu boa precisão, com desvio-padrão máximo de ± 2 unidades de Pt-Co, sendo mais preciso que o método ASTM.

De acordo com o método ASTM ¹, o desvio (r) relacionado com a repetibilidade deve ser calculado pela Equação 4. Sendo assim, o desvio para uma solução de concentração 5 unidades de Pt-Co seria de ± 3 unidades de Pt-Co, ou seja $\pm 60\%$, que é um valor muito superior ao obtido com o equipamento desenvolvido.

$$r = 0,027(X + 92) \quad \text{Equação 4}$$

onde: r = repetibilidade e X = média de 2 resultados obtidos pelo método ASTM.

Para medidas realizadas em dois analistas diferentes, tem-se o desvio (R) relacionado com a reprodutibilidade, indicado na Equação 5 ¹. Neste caso, uma solução de concentração 5 unidades de Pt-Co apresentaria desvio de ± 8 unidades de Pt-Co, evidenciando a baixíssima precisão do método.

$$R = 0,087(X + 92) \quad \text{Equação 5}$$

onde: R = reprodutibilidade e X = média de 2 resultados obtidos pelo método ASTM.

As normas analíticas da empresa indicam valores de incerteza das medidas para cada material analisado, apresentados na **Tabela 25** e incluem a forma de expressão do resultado ⁴.

Tabela 25. Valores de incerteza utilizados pela empresa, para cada material analisado.

Amostra	Incerteza (unidades de Pt-Co)
HPOC	0,5
ASE	1
CHL	1
ASCS	3
BPA	4

⁴ O resultado analítico obtido (x) deve ser fornecido acompanhado do valor da incerteza (I), na seguinte forma: $x \pm I$ ²⁻⁴.

A falta de concordância com resultados do ASTM remete ao questionamento dos valores considerados como referência para a comparação, já que podem incluir erros consideráveis, pois são obtidos com a realização de uma única leitura segundo a norma da empresa, embora o método ASTM considere a média de 2 resultados para o cálculo dos desvios de repetibilidade e reprodutibilidade conforme comentado acima.

4.4.5.4. Comparação entre o uso das diferentes celas de medidas

Os resultados obtidos para todas as amostras de linha de produção, com o uso das diferentes celas de medida, são mostrados na **Tabela 26**.

Tabela 26. Concentrações das amostras de linha de produção, com as diferentes celas de medida.

Amostra	Cela 340 mm Sem tubo de vidro	Cela 170 mm Com tubo de vidro	Cela 170 mm Sem tubo de vidro	Cela 85 mm Com tubo de vidro	Cela 85 mm Sem tubo de vidro
BPA	21,5±0,4	82,8±0,4	62±1	45±1	97,5±0,6
HPOC	-	128±2	184,8±0,7	178±1	-
ASE	18±1	82±2	12±1	35,4±0,9	17±1
ASCS	24±1	65±1	31±2	45±1	22,5±0,9
CHL	-	20±1	-	9±1	-

Nota-se que o uso das diferentes celas gera resultados distintos. Uma das causas pode ser a variação das medidas ao longo do dia, que já se verificou ser significativa, conforme discutido no item 4.4.3, p. 52. Outra possível explicação seria a variação do comportamento óptico do sistema, discutido no item 4.4.2., como, por exemplo, as diferenças na reflexão causadas pelo uso do tubo de vidro. Também é possível que mudanças no posicionamento da cela em relação à tampa superior tenham causado estes resultados.

Isto remete para uma perspectiva futura de novos estudos com a realização de ajustes no equipamento, visando reduzir estas variações devidas às celas e minimizar a variação dos resultados, principalmente para as soluções de menor concentração.

4.5. Adaptação do Equipamento

Como uma tentativa de obter uma curva com ajuste linear, testou-se o uso de um adaptador entre o LED e o fotodiodo, a fim de se evitar que a radiação refletida na superfície da solução atingisse o detector.

Os resultados obtidos com o uso da cela de 170 mm e com o LED alimentado com 4,5 V são mostrados na **Figura 31**. Foi possível observar que o uso do adaptador aumentou a linearidade da curva, porém não tornou possível a obtenção de uma curva analítica com ajuste linear. Isso mostra que a radiação refletida na superfície da solução não é a única causa da não-linearidade das curvas obtidas no equipamento e outros aspectos devem ser considerados.

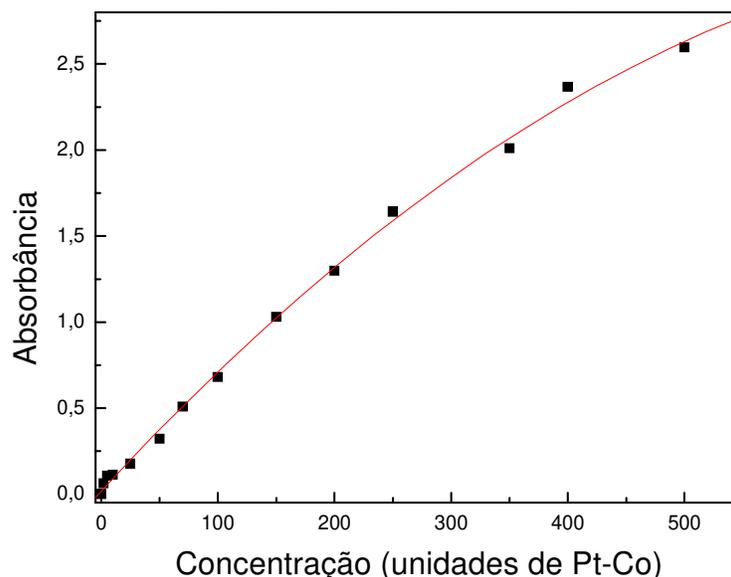


Figura 31. Curva analítica até 500 unidades de Pt-Co, com a equação: $\text{Absorbância} = 1,8 \times 10^{-2} + 7,4 \times 10^{-3} C - 4,3 \times 10^{-6} C^2$, coeficiente de correlação = 0,9977.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

O método ASTM D 1209-00 nas condições investigadas apresenta alguns problemas, como forte tendência de erro pessoal de pré-julgamento, além da possibilidade de deterioração ou contaminação dos padrões utilizados, devido à forma de manipulação e armazenamento dos mesmos, os quais são fechados apenas com rolhas, que são removidas a cada medida, e encontram-se em um laboratório onde há o uso de diversos reagentes, o que pode ocasionar contaminação. Em testes com voluntários foi constatada falta de precisão e exatidão do método para medidas de cores de soluções muito diluídas.

A proposta do equipamento desenvolvido tem características de robustez, facilidade de montagem e de manipulação.

Com relação aos ajustes testados, observou-se maior adequação na alimentação do LED com 4,5 V devido ao registro de valores mais altos de voltagem do detector, o que facilita medidas de soluções mais diluídas.

O estudo de celas de diferentes tamanhos mostrou a inadequação da cela de 340 mm com as soluções contidas em um tubo de vidro, que permitiria a medida instrumental nas mesmas condições do método ASTM. Já com a introdução direta da solução na cela de 340 mm foi possível a construção de uma curva analítica para soluções de concentração até 25 unidades de Pt-Co, sendo aparentemente a melhor opção para a medida das soluções de concentração até 10 unidades de Pt-Co. Com soluções em tubo de vidro na cela de 170 mm, obteve-se correlação com ajuste polinomial de segunda ordem entre 50 e 200 unidades de Pt-Co. Já com as soluções diretamente na cela de PVC esse ajuste chegou até 250 unidades de Pt-Co, indicando tratar-se de boa opção para a medida das amostras de concentração 10 e 25 unidades de Pt-Co. Com soluções em tubo de vidro na cela de 85 mm, obteve-se curva analítica com ajuste polinomial de segunda ordem de 25 a 500 unidades de Pt-Co, tendo gerado os melhores resultados para as amostras de concentração 250 unidades de Pt-Co. Com as medidas realizadas diretamente na cela de PVC de 85 mm, obteve-se curva analítica linear de 25 a 500 unidades de Pt-Co, com os melhores resultados para as amostras de concentração 500 unidades de Pt-Co. Estes resultados indicam a relevância de se adequar a cela de medida à faixa de concentração esperada, levando-se em consideração a quantidade de solução disponível e a necessidade de uma limpeza fácil.

Um teste de adaptação realizado no sistema mostrou que a não-linearidade das curvas analíticas não se deve à radiação refletida na superfície da solução.

Os resultados obtidos no equipamento desenvolvido apresentaram boa precisão, apresentando desvio-padrão da ordem de 1 unidade de Pt-Co, desempenho superior ao do método ASTM, que forneceu resultados com desvios de até 26 unidades de Pt-Co.

No teste de estabilidade de medidas ao longo de 11 horas de uso do equipamento, encontrou-se variação máxima de ± 24 % para medidas da solução padrão de 5 unidades de Pt-Co. Vale destacar que o método ASTM apresenta desvios de ± 60 % em termos de repetibilidade e ± 160 % considerando-se a reprodutibilidade para essa concentração. O uso dos diferentes tipos de cela também forneceu resultados distintos, evidenciando-se a possibilidade de posterior adaptação do sistema a fim de minimizar estas variações.

Para as amostras de linha de produção, foram obtidos no equipamento desenvolvido resultados distintos estatisticamente (teste t ao nível de 95 %) dos obtidos com o uso do método ASTM, remetendo possivelmente a problemas com os valores tomados como referência conforme discutido no texto.

CAPÍTULO 6 – TRATAMENTO DE RESÍDUOS

6. TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Todos os resíduos gerados durante a realização das etapas experimentais foram encaminhados à empresa Rhodia Poliamida e Especialidades – Plataforma Paulínia.

A forma de descarte desse material será avaliada tecnicamente pela empresa, para posterior encaminhamento adequado para tratamento ou incineração em instalações autorizadas de acordo com a legislação e regulamentações ambientais vigentes.

CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS

7. PERSPECTIVAS

O equipamento desenvolvido pode ser testado na linha de produção, com manipulação por parte dos analistas responsáveis pelas medidas, a fim de se verificar se eventuais erros de aplicação do Método ASTM D 1209-00 serão minimizados. Acredita-se que, devido ao baixo custo e à facilidade de manipulação do sistema, a sua aplicação na empresa não deve representar dificuldade adicional e a subjetividade nas medidas com avaliação visual podem vir a ser reduzida.

Deve-se considerar a possibilidade de aplicar este equipamento com outros compostos, que possuam absorção em comprimento de onda compatível com o LED utilizado ou que adquiram esta coloração após reação colorimétrica, vislumbrando sua aplicação com efeitos de simplificação e redução de custo para medidas em procedimentos analíticos.

Considerando-se a montagem geral, pode-se testar o sistema com LED de outras colorações, que emitem em comprimentos de onda distintos, podendo-se ampliar a gama de amostras a serem analisadas com medidas envolvendo o uso do equipamento.

CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS

8. REFERÊNCIAS

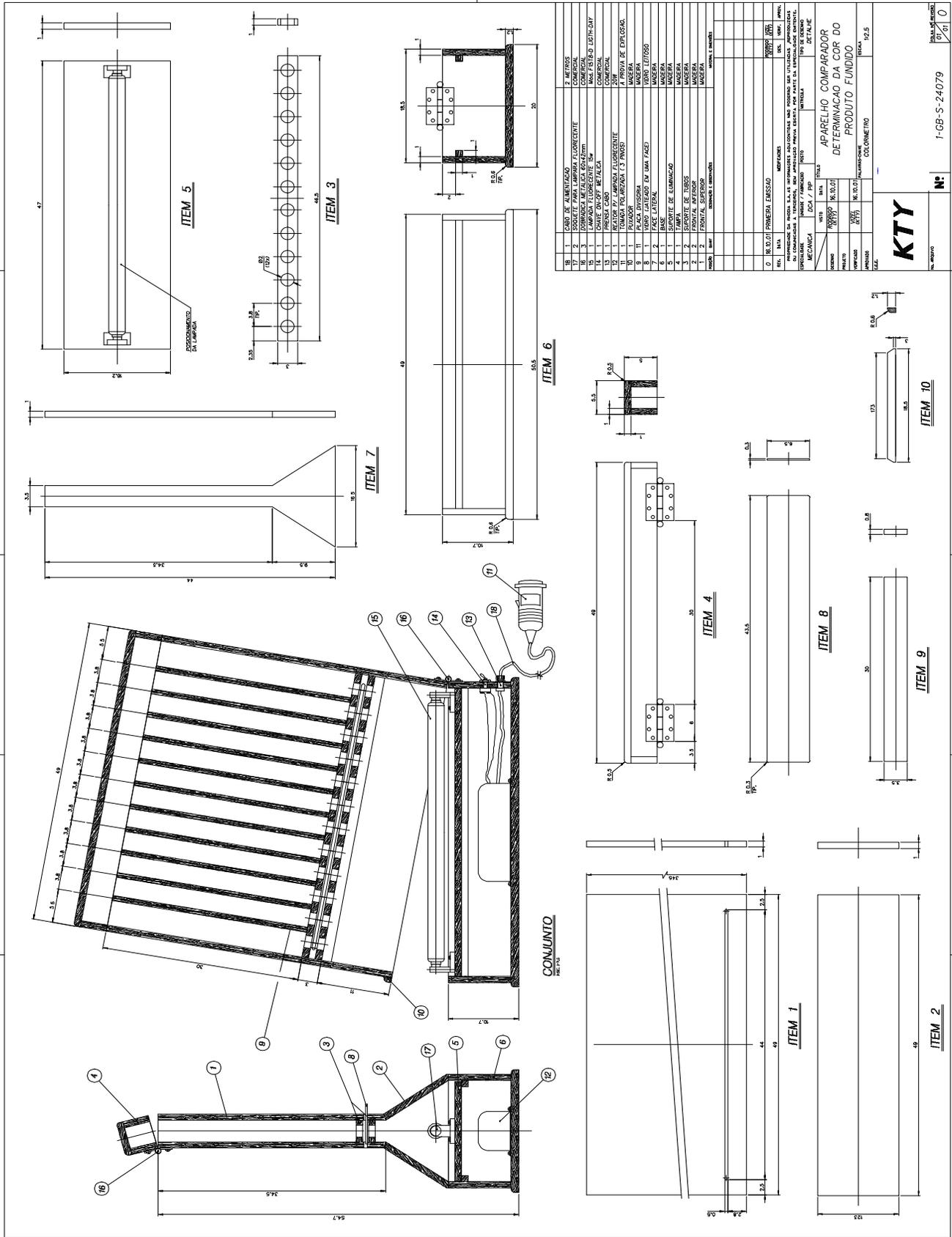
1. *Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)*, ASTM D 1209-00, American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, **2005**.
2. Rhodia, plataforma Paulínia; *Solvente – Determinação da Cor*, Norma Analítica PIP-DCA-NA-0235, versão 7, aplicação em agosto de 2005.
3. Rhodia, plataforma Paulínia; *Bisfenol Epoxi – Determinação da Cor Metálica*, Norma Analítica PIP-DCA-NA-0316, versão 5, aplicação em janeiro de 2005.
4. Rhodia, plataforma Paulínia; *Hidroperóxido de Cumeno – Determinação da Cor*, Norma Analítica PIP-DCA-NA-0313, versão 3, aplicação em agosto de 2005.
5. Ederlein, R.; Horing, N.J.M.; *Fundamentals of Semiconductor Devices*, Word Scientific: Singapura, **1997**.
6. Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *Química Inorgânica*, 3ª edição, Bookman: Porto Alegre, **2003**.
7. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Diodo>, acesso em 28/11/2007.
8. Shur, M.; *Physics of Semiconductor Devices*, Prentice-Hall Internacional: Englewood Cliffs, **1990**.
9. Dasgupta, K.D.; Eom, I.Y.; Morris, K.J.; Li, J; Light emitting diode-based detectors. Absorbance, fluorescence and spectroelectrochemical measurements in a planar flow-through cell, *Analytica Chimica Acta* **2003**, 500, 337.
10. Dasgupta, K.D.; Bellamy, H.,S.; Liu, H.; Lopez, J.L.; Loree, E.L.; Morris, K.; Petersen, K.; Mir, K.A.; Light emitting diode based flow-through optical absorption detectors, *Talanta* **1993**, 40, 53.
11. Bagnato, V.S.; *Revista Pesquisa Fapesp*, edição *online*, disponível em <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=4161&bd=2&pg=1&lg=>, acesso em 17/08/2007.
12. <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>, acesso em 04/01/2007.
13. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Princípios de Análise Instrumental*, tradução da 5ª edição, Bookman: Porto Alegre, **2002**.

14. Kaufmann, U.; Kunzer, M.; Köhler, K.; Obloh, H.; Pletschen, W.; Schlotter, P.; Schmidt, R.; Wagner, J.; Ellens, A.; Rossner, W.; Kobusch, M.; Ultraviolet pumped tricolor phosphor blend white emitting LEDs, *Physica Status Solidi (a)* **2001**, 188, 143.
15. Kaufmann, U.; Kunzer, M.; Köhler, K.; Obloh, H.; Pletschen, W.; Schlotter, P.; Wagner, J.; Ellens, A.; Rossner, W.; Kobusch, M.; Single chip white LEDs, *Physica Status Solidi (a)* **2002**, 192, 246.
16. Araújo, M.C.U.; Santos, S.R.B.; Silva, E.A.; Vêras, G.; Um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo, *Química Nova* **1996**, 20, 137.
17. Vasconcelos, Y.; A Revolução dos LEDs, *Revista Pesquisa Fapesp* **2007**, 139, disponível em <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=4161&bd=2&pg=1&lg=>, acesso em 10/12/2007.
18. Gaião, E.N.; Honorato, R.S.; Santos, S.R.B.; Araújo, M.C.U.; An automated flow-injection titrator for spectrophotometric determinations of total acidity in wines, using a single standard solution and gradient calibration, *The Analyst* **1999**, 124, 1727.
19. Fonseca, A.; Raimundo Jr., I.M.; A multicanal photometer based on an array of light emitting diodes for use in multivariate calibration, *Analytica Chimica Acta* **2004**, 522, 223.
20. Fonseca, A.; Desenvolvimento de Fotômetro Multicanal Baseado em um Arranjo de Diodos Emissores de Luz, Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP, **2004**.
21. Miyazaki, E.; Itami, S.; Araki, T.; Using a light-emitting diode as a high-speed, wavelength selective photodetector, *Review of Scientific Instruments* **1998**, 69, 3751.
22. <http://www.ledmuseum.org/>, acessado em 20/01/2008.
23. <http://www.superbrightleds.com>, acessado em 20/01/2008.
24. Araújo, M.C.U.; Santos, S.R.B.; Silva, E.A.; Vêras, G.; Um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo, *Química Nova* **1996**, 20, 137.
25. Gaião, E.N.; Medeiros, E.P.; Lyra, W.S.; Moreira, P.N.T.; Vasconcelos, P.C.; Silva, E.C.; Araújo, M.C.U.; Um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo, *Química Nova* **2005**, 28, 1102.

26. Lau, K.T.; Yerazunis, W.S.; Shepherd, R.L.; Diamond, D.; Quantitative colorimetric analysis of dye mixtures using an optical photometer based on LED array, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 114, 819.
27. Jerónimo, P.C.A.; Araújo, A.N.; Conceição, M.; Montenegro, B.S.M.; Pasquini, C.; Raimundo Jr., I.M.; Direct determination of copper in urine using a sol-gel optical sensor coupled to a multicommutated flow system, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, 380, 108.
28. Rocha, R.P.; Martelli, P.B.; Reis, B.F.; Simultaneous in-line concentration for spectrophotometric determination of cations and anions, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, 1, 38.
29. Fonseca, A.; Raimundo Jr., I. M.; A simple method for water discrimination based on an light emitting diode (LED) photometer, *Analytica Chimica Acta* **2007**, 596, 66.
30. Matias, F.A.A.; Vila, M.M.D.C.; Tubino, M.; A simple device for quantitative colorimetric diffuse reflectance measurements, *Sensors Actuators B: Chemical*. **2003**, 88, 60.
31. Toda, K., Yoshika, K.I.; Mori, K.; Hirata, S.; Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorptiometry, *Analytica Chimica Acta* **2005**, 531, 41.
32. Yonehara, F.S.; Pasquini, C.; Rohwedder, J.J.R.; Flow system for pre-concentration and spectrophotometric determination of reactive mercury, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, 928.
33. Suzuki, Y.; Nakano, N.; Suzuki, K.; Portable Sick House Syndrome Gas Monitoring System Based on Novel Colorimetric Reagents for the Highly Selective and Sensitive Detection of Formaldehyde, *Environmental Science & Technology* **2003**, 37, 5695.
34. Hirata, S.; Amma, B.V.; Karthikeyan, S.; Toda, K.; Determination of nitrite by flow injection spectrophotometry using a home-made flow cell detector, *Analytical Sciences* **2003**, 19, 1687.
35. Tubino, M.; Souza, R.L.; Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations by diffuse reflectance photometry, *Talanta* **2006**, 68, 776.

36. Toda, K.; Dasgupta, P.K.; Li, J.; Tarver, G.A.; Fluorimetric field instrument for continuous measurement of atmospheric hydrogen sulfide, *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 5716.
37. Zou, M.Q.; Li, J.F.; Wang, D.N.; Chen, H.W.; Double-LED source for a portable photometer to determine iodine and formaldehyde in situ, *Instrumentation Science & Technology* **2007**, 35, 201.
38. Palma, A.; Lapresta-Fernandez, A.; Ortigosa-Moreno, J.M.; Fernandez-Ramos, M.D.; Carvajal, M.A.; Capitan-Vallvey, L.F.; A simplified measurement procedure and portable electronic photometer for disposable sensors based on ionophore-chromoionophore chemistry for potassium determination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 385, 1215.
39. Pignalosa, G.; Sixto, A.; Knochen, M.; Automatic determination of insolubles in lubrication oils by flow injection analysis employing an LED-photometer detector, *Talanta* **2007**, 73, 959.
40. Pires, P.K.; Reis, B.F.; Morales-Rubio, A.; Guardia, M.; Speciation of chromium in natural waters by micropumping multicommutates light emitting diode photometry, *Talanta* **2007**, 72, 1370.
41. Karthikeyan, S.; Hashigaya, S.; Kajiya, T.; Hirata, S.; Determination of trace amounts of phosphate by flow-injection photometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, 378, 1842.
42. Ushizima, M.R.; Costa, E.T.; *Sensores Ópticos*, disponível em <http://www.deb.fee.unicamp.br/vera/sensores%20%F3pticos.PDF>, acesso em 05/01/2008.
43. Aguiar, C.E.; Laurades, F.; Aquisição de dados usando Logo e a porta de jogos do PC, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2001**, 23, 371.
44. Berg-Sorensen, K.; Oddershede, L.; Florin, E.L.; Flyvbjerg, H.; Unintended filtering in a typical photodiode detection system for optical tweezers, *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 3167.
45. Vitzethum, M.; Schmidt, R.; Kiesel, P.; Schafmeister, P.; Koch, J.; Reuter, D.; Wieck, A.D.; Döhler, G.H.; A novel photoconductive detector for single photon detection, *Physica E* **2002**, 12, 570.

46. http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/eeda_13/oeda_24/oeda_24.htm, acesso em 28/11/2007.
47. <http://sales.hamamatsu.com/en/products/solid-state-division/photo-ic-series/photo-ic.php>, acesso em 25/10/2007.
48. Yotter, R.A.; Wilson, M.; A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems, *IEEE Sensors Journal* **2003**, 3, 288.
49. Renker, D.; Photosensors, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A* **2004**, 527, 15.
50. http://www.rhodia-ppmc.com.br/conteudo/produtos/PDF/BPA_Epoxi.pdf, acesso em 10/12/2007.
51. <http://www.rhodia-ppmc.com.br/conteudo/produtos/PDF/FP%20HPOC%2080%25.pdf>, acesso em 10/12/2007.
52. Rhodia, plataforma Paulínia; *Solventes – Determinação da Cor*, Norma Analítica PIP-DCA-NA-0235, versão 9, aplicação em novembro de 2007.
53. Rhodia, plataforma Paulínia; *Ácido Salicílico – Determinação da Cor*, Norma Analítica PIP-DCA-NA-0598, versão 6, aplicação em novembro de 2006.
54. Rhodia, plataforma Paulínia; *Ácido Salicílico – Determinação da Coloração em Solução de Na₂CO₃ a 10 %*, Norma Analítica PIP-DCA-NA-0045, versão 8, aplicação em agosto de 2005.
55. <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/032b/0900766b8032b308.pdf>, acesso em 25/10/2007.
56. http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_S/S7183_S7184.pdf, acesso em 12/02/2007.
57. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd edition, Ellis Horwood: London, **1993**.



ITEM	QUANTIDADE	DESCRIÇÃO	UNIDADE	VALOR	VALOR TOTAL
0	1	RETO.01 PRIMEIRA EMISSAO	UNIDADE	1000,00	1000,00
1	1	CABO DE ALUMINIO	COMERCIAL	100,00	100,00
2	1	ME PRINTE	COMERCIAL	100,00	100,00
3	1	TERMOACQUA METALICA EQUILIZADA	COMERCIAL	100,00	100,00
4	1	LAMPADA FLUORESCENTE 5W	COMERCIAL	100,00	100,00
5	1	PRENSA CABO DE ALUMINIO	COMERCIAL	100,00	100,00
6	1	REATOR DA LAMPADA FLUORESCENTE	COMERCIAL	100,00	100,00
7	1	PLACA DIFUSORA	COMERCIAL	100,00	100,00
8	1	PLACA DIFUSORA EM UMAS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
9	1	PLACA DIFUSORA EM DUAS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
10	1	PLACA DIFUSORA EM TRÊS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
11	1	PLACA DIFUSORA EM QUATRO FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
12	1	PLACA DIFUSORA EM CINCO FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
13	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
14	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
15	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
16	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
17	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
18	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
19	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
20	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
21	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
22	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
23	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
24	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
25	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
26	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
27	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
28	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
29	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
30	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
31	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
32	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
33	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
34	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
35	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
36	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
37	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
38	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
39	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
40	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
41	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
42	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
43	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
44	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
45	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
46	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
47	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
48	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
49	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
50	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
51	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
52	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
53	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
54	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
55	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
56	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
57	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
58	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
59	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
60	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
61	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
62	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
63	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
64	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
65	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
66	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
67	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
68	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
69	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
70	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
71	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
72	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
73	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
74	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
75	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
76	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
77	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
78	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
79	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
80	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
81	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
82	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
83	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
84	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
85	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
86	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
87	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
88	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
89	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
90	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
91	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
92	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
93	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
94	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
95	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
96	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
97	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
98	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
99	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00
100	1	PLACA DIFUSORA EM SEIS FASES	COMERCIAL	100,00	100,00

KTY

APARELHO COMPARADOR DETERMINACAO DA COR DO PRODUTO FUNDIDO

1-GB-S-24079

0/010

Você está recebendo 15 amostras (amostras A a O), que devem ser comparadas visualmente com os padrões existentes no comparador (1 a 500). O número correspondente ao padrão que você considera mais próximo da coloração da amostra recebida deve ser anotado na tabela abaixo. Estes testes serão utilizados em uma avaliação estatística para o trabalho de Mestrado de Luciana Foltram Martins. A aluna e sua orientadora, Profa. Dra. Adriana Vitorino Rossi, agradecem sua participação.

Teste para medidas das soluções utilizando o método ASTM D 1209-00

Idade: _____ Sexo: _____

Possui habilidade com o teste que será realizado? _____

Amostra	Padrão de Pt-Co correspondente
A	
B	
C	
D	
E	
F	
G	
H	
I	
J	
K	
L	
M	
N	
O	