

Nelson Filipe Ribeiro Lourenço

Licenciado em Engenharia Biomédica

Implementação e desenvolvimento da célula de análise directa de elementos vestigiais emitidos das superfícies sólidas: aplicação aos dispositivos médicos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientador: Prof^a. Doutora Valentina Vassilenko

Júri:

Presidente:Prof^a. Doutora Maria Adelaide de Almeida Pedro de Jesus,Arguente(s):Prof. Doutor Hermínio Cipriano de SousaVogal(ais):Prof^a. Doutora Valentina Vassilenko



Outubro 2012

Implementação e desenvolvimento da célula de análise directa de elementos vestigiais emitidos das superfícies sólidas: aplicação aos dispositivos médicos

Copyright © Nelson Filipe Ribeiro Lourenço , Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

vi

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha orientadora, a Prof.^a Doutora Valentina Vassilenko, pela sua disponibilidade, orientação e ajuda neste projecto final.

Ao Prof. Doutor João O'Neill pela vontade em apoiar este tema.

À Helena Ferreira, ao Fábio Dias e ao restante pessoal da NMT S.A., que me acompanharam e ajudaram com todo o seu conhecimento e dedicação.

Ao Senhor Faustino, responsável pela oficina do Laboratório, do edifício I, pela ajuda na construção de elementos necessários à elaboração desta dissertação.

Ao professor Mário Secca por toda a sua dedicação ao curso e, a todos os docentes do curso em geral.

A todos os meus amigos, que fizeram parte deste percurso, nos momentos de trabalho e nos de divertimento.

A todos os colegas de curso e a todos os caloiros que praxei e ajudei a inserir no contexto universitário.

Aos meus pais, Joaquim e Maria José, que me apoiaram incondicionalmente e possibilitaram a realização deste curso.

À Tânia, por todo o amor, carinho e dedicação. Pela sua paciência, sentido oportuno de crítica e ajuda incansável neste trabalho. Reconheço que esteve sempre ao meu lado e que sem ela não teria conseguido chegar ao fim da dissertação.

Resumo

O objectivo principal deste projecto é o desenvolvimento, implementação e o estudo da célula de aquisição, um dispositivo para analisar directamente no local, elementos vestigiais emitidos por superfícies sólidas. Este dispositivo foi planeado para ser acoplado com uma Coluna Multicapilar - Ion Mobility Spectrometry (MCC-IMS).

O MCC-IMS é um analisador IMS de alta velocidade, portátil e com uma alta confiabilidade, com operações de baixo custo. É uma tecnologia com um método de elevada sensibilidade analítica utilizada para analisar os compostos orgânicos voláteis na $ppb_v - ppt_v$ alcançável em condições ambientais.

No processo de concepção do dispositivo os materiais utilizados e as suas características foram testados. O Teflon[®] é o principal material. No entanto, há juntas de Viton[®] e de Neopreno. Assim, a caracterização destes materiais ganhou relevância, uma vez que as juntas de vedação estão em contacto com a parte superior da amostra. A temperatura e a humidade devem ser controladas como parâmetros externos que influenciam as medições. As funcionalidades serão testadas com as caracterizações dos compostos gasosos voláteis de vários materiais(madeira), superfícies(Aço inox) e dispositivos médicos(Corkgel, sacos de armazenamento de VOCs e compressas).

O desenvolvimento da célula permitiu a análise de superfícies e podemos concluir que com os testes realizados que o dispositivo detecta emissões em condições ambientais diferentes.

A presente tese de mestrado em Engenharia Biomédica surge com a colaboração entre Faculdade de Ciências e Tecnologias SA e a empresa NMT, bem como intervenções pontuais de outras entidades nacionais académicas e industriais.

Os resultados deste trabalho foram apresentados numa comunicação em painel na conferência iMed na FCM-UNL, e está em preparação o artigo "Express analysis of VOC from solide surfaces of medical equipment and devices" a submeter para publicação em *International Jornal of Ion Mobility Spectrometry*.

Abstract

The main goal of this project is the development, implementation and study of the acquisition cell, a device to directly and on-site analyze trace elements emitted by solid surfaces. This device was planned to be coupled with the Multi Capillary Column - Ion Mobility Spectrometry (MCC-IMS).

The MCC-IMS is a high speed IMS analyzer, portable and with a high reliability with low cost operations. It is a technology with a high sensitivity analytical method used to analyze volatile organic compounds in the $ppb_v - ppt_v$ range under ambient conditions.

In the design process of the device the materials used and in features were tested. Teflon^{\mathbb{R}} is the main material. Viton^{\mathbb{R}} and Neoprene are gaskets, their characterization gained relevance since the gaskets are in contact with the sample headspace. Temperature and humidity must be controlled, because these external parameters will influence the measurements. Functionalities will be tested with out-gassing characterizations of materials(wood), surfaces(stainless steel) and medical devices(Corkgel, VOCs storing bags and compresses).

The development of the acquisition cell allowed the surface analysis and we can conclude that with these tests the device can detect emissions with different ambient conditions.

The present Master thesis in Biomedical Engineering was implemented in the context of the collaboration between Faculdade de Ciências e Tecnologias and NMT S.A., as well as punctual interventions other of National academic and industrial entities.

The results of this work were presented at iMEd conference as a paperview in FCM-UNL. A paper called "Express analysis of VOCs from solide surfaces of medical equipment and devices" are being prepared for submission in the *International Journal of Ion Mobility Spectrometry*.

Conteúdo

	Conteúdo		xiii		
	Lista de Figuras				
	Lista de tabelas				
	List	a de siglas e acrónimos	xix		
1	Intr	rodução	1		
2	\mathbf{Esp}	ectrometria de mobilidade iónica	5		
	2.1	Definição de espectrometria de Mobilidade iónica	5		
	2.2	História do IMS	6		
	2.3	Conceito de Mobilidade	8		
		2.3.1 Difusão de iões em fase gasosa	8		
		2.3.2 Efeito do campo eléctrico	9		
		2.3.3 Efeito da Densidade em fase gasosa	10		
	2.4	Descrição do processo de Espectrometria de Mobilidade	11		
	2.5	Formação dos iões reactivos	13		
	2.6	Formação de Iões-Produto	16		
		2.6.1 Formação de iões na Polaridade Negativa	19		
	2.7	Coluna multicapilar	19		
	2.8	IMS, Tubo de Deriva	20		
	2.9	Vantagens do MCC-IMS	21		
3	Cor	ncepção da célula de aquisição directa	23		
	3.1	A concepção	24		
		3.1.1 Verificação da Temperatura do <i>headspace</i>	29		
	3.2	Célula de aquisição directa e Unidade de controlo de Emissão	32		
4 Material e métodos		terial e métodos	35		
	4.1	Descrição do funcionamento	36		
	4.2	Material e métodos para análise de emissões de Viton ${}^{\textcircled{R}}$ e Neopreno $\ .$	38		
	4.3	Análises com a célula de análise directa	39		

CONTEÚDO

	4.4 Aquisição e tratamento de dados	41
5	Análise de Viton [®] e Neopreno	43
	5.1 Neopreno	44
	5.2 $\operatorname{Viton}^{\mathbb{R}}$	45
	5.3 Análise de Viton [®] e Neopreno \ldots	47
6	Testes utilizando o sistema desenvolvido	53
	6.1 Emissões das Superfícies de dispositivos e equipamentos médicos	53
	6.2 Verificação de limpeza	56
	6.3 Emissão de VOCs a partir de superfícies sólidas de mobiliário a diferentes	
	condições	58
7	Conclusões e perspectivas futuras	63
	Bibliografia	67

Lista de Figuras

2.1	Gráfico de Artigos científicos publicados	7
2.2	Esquema de difusão	9
2.3	Espectro de mobilidade	11
2.4	A influência da estrutura na mobilidade dos hidrocarbonetos	
2.5	Decaimento beta do Trítio	14
2.6	Dependência de iões reactivos e de iões-produto em relaçao à concentraçao da	
	amostra	17
2.7	Espectro de mobilidade representativo da formação de um dímero \ldots	18
2.8	Corte transversal e comparação do tamanho	20
2.9	Esquema do tubo de deriva representativo do seu funcionamento \ldots	21
2.10	Representação gráfica do pico dos iões reactivos, RIP	22
3.1	Método de análise com o MCC-IMS	24
3.2	Dimensões dos LEDs OPE5685	25
3.3	Esboço da célula	26
3.4	Esquema de uma secção transversal de uma junta	27
3.5	Esboço da tampa	28
3.6	Esquema de montagem	29
3.7	Esboço da Electrónica e da emissão dos LEDs	30
3.8	Temperatura ao longo do tempo por cada termistor e a sua distribuição $\ . \ .$	31
3.9	Célula de aquisição concebida em comparação ao esboço	32
3.10	Unidade de controlo de emissão	33
3.11	SnifferP, SnifferN, ECU e respectivas conexões	34
4.1	Componestes do MCC-IMS utilizado	36
4.2	Montagem experimental e análise	40
4.3	Janela do <i>software</i> $LAV^{(R)}$	41
4.4	Reresentação gráfica de um espectro em 3D	42
5.1	Comparação entre Viton $^{\ensuremath{\widehat{R}}}$ e Neopreno	47
5.2	Área de importância relativa de Viton $^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$ e Neopreno $\hdots\dots$	48
5.3	Observações do pico #18 da área seleccionada	50

LISTA DE FIGURAS

5.4	Observações do pico #7 da área seleccionada $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	51
6.1	Corkgel, face superior e interior	54
6.2	Análise do Corkgel	54
6.3	Exemplos de Sacos de recolha de VOCs	55
6.4	Análise do Flex Film	55
6.5	Análise do Flex Foil	55
6.6	Análise de Tedlar	56
6.7	Análise de Compressas	57
6.8	Limpeza de Aço Inox	57
6.9	Emissões da superfície de madeira	58
6.10	Emissões da superfície de madeira	59
6.11	Área de importância da madeira	60

Lista de Tabelas

4.1	Dados técnicos do MCC-IMS da G.A.S. GmbH	35
4.2	Programa CLEANING_1	37
4.3	Programa VERIF_LIMPEZ	37
4.4	Condições utilizadas em análises e em verificações de limpeza $\ .\ .\ .\ .$	38
4.5	Programa EXP2_3MIN	39
4.6	Programa 4SNIFFER	40
5.1	Classificações gerais dos elastómeros	44
5.2	Mobilidade iónica reduzida dos elementos do Viton	49
6.1	Parâmetros experimentais do MCC-UV-IMS	58
6.2	Mobilidade iónica reduzida dos elementos da Madeira	60

LISTA DE TABELAS

Lista de siglas e acrónimos

A lista que segue contém os símbolos usados com maior frequência nesta dissertação

MCC	Coluna multicapilar
IMS	Espectrometria de mobilidade iónica
NMT	Neo Medical Tecnologies
LED	Diodo emissor de luz
VOC	Composto orgânico volátil
SnifferN	dispositivo Sniffer <i>standard</i> (normal)
SnifferP	dispositivo Sniffer Power
ECD	detector de captura electrónica
API	ionização a pressão atmosférica
RIP	pico de iões reactivos
IDC	conector de deslocamento de isolamento
EPC	controlador de fluxo de gás
EPC1	controlador de fluxo do gás de deriva
EPC2	controlador de fluxo do gás de arraste
P	potência da bomba
V	válvula
T1	temperatura no tubo de deriva
T2	temperatura na coluna multicapilar
T3	temperatura à entrada do EPC2
T4	temperatura no <i>loop</i>
T5	temperatura à saida da válvula antes da entrada da coluna multicapilar
T6	temperatura na entrada de ar da amostra
ECU	Unidade de controlo de emissões
TFD	Detergente alcalino utilizado em limpeza hospitalar
LCD	monitor de cristal líquido

Lista de siglas e acrónimos

J Introdução

A presente dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica tem como objectivo principal, o desenvolvimento de um dispositivo para ligar com a Coluna Multicapilar – Espectrometria de Mobilidade Iónica (MCC-IMS). Esta tese surgiu através da colaboração entre a *Faculdade de Ciências e Tecnologias* e *NMT SA*, com a supervisão e orientação da Prof.^a Doutora Valentina Vassilenko.

A grande vantagem da técnica IMS é a simplicidade e alta velocidade. É portátil, fidedigno e apresenta baixos custos de operação. Quanto à sensibilidade do aparelho, este apresenta os limites de detecção numa parte por bilião de volume $(ppb_v[ng/L])$ ou mesmo numa parte por trilião de volume $(ppt_v[pg/L])$. De modo a aumentar a selectividade necessária para a análise de matrizes complexas o IMS está acoplado ao MCC. A maior parte das amostras do MCC-IMS eram armazenadas em frascos com tampas de enroscar. Estas, por sua vez, permitiam a perfuração por uma agulha para que as amostras pudessem ser analisadas. Este era o sistema de admissão que permitia a obtenção de dados sobre o *headspace*, um método *standard* em análise analítica. Estas amostras tinham de ser pequenas para poderem ser armazenadas nos frascos e também não era possível fazer medidas às superfícies para testar as suas características, como por exemplo, a desgaseificação.

O interesse pela desgaseificação de superfícies, assim como a popularidade das tecnologias por mobilidade iónica têm aumentado imenso na comunidade científica. A desgaseificação de superfícies inclui todos os químicos libertados para o meio ambiente. Este facto torna-se muito importante em espaços fechados como escritórios e casas, onde humanos e animais domésticos passam a maior parte do tempo. É do conhecimento geral que cada produto químico que respiramos pode afectar a nossa saúde. Assim, revestimentos, pinturas e mesmo os detergentes usados para limpar a mobília e o chão libertam produtos químicos que irão, certamente, danificar a saúde dos seus ocupantes. A desgaseificação de materiais e a libertação de produtos químicos ganha uma importância quase fundamental em locais como os blocos operatórios. Todo e qualquer material que entre em contacto com o sangue ou com fluidos corporais, quer seja um dispositivo médico ou umas simples compressa, têm a esterilização como imperativa. Mas será suficiente? Assim a desgaseificação deste tipo de materiais e os respectivos testes de mobilidade iónica ganharam relevância.

E esta é a motivação para o dispositivo a agrupar ao MCC-IMS, tornando possível a caracterização de superfícies, materiais e dispositivos médicos. Um processo de *design* e implementação da célula foi projectado num esforço combinado, entre várias discussões de funcionalidades/necessidades. Foi apresentada e discutida uma grande variedade de alternativas e assim, discussão após discussão, as características do dispositivo foram encontradas.

A primeira preocupação foi a escolha do material do dispositivo. Tendo em conta que as tubagens utilizadas para fazer a conexão entre os frascos que armazenam a amostra e o espectrómetro são feitas de Teflon[®]. A escolha era óbvia, pois a tubagem não apresentava nenhuma influência nos espectros nem continha impurezas, sendo que o mesmo se passará com o dispositivo de Teflon[®]. Os parâmetros externos que afectam o IMS motivaram o controlo do ambiente por parte do dispositivo. A temperatura e a humidade são factores que afectam o espectrómetro e, assim têm de ser pelo menos conhecidos. Dois termístores foram introduzidos na parte inferior do dispositivo para detectar a temperatura na superfície da amostra. A humidade é conhecida por um detector de humidade colocado no centro da célula. O controlo de humidade iria ser incerto e iria comprometer as amostras, portanto apesar dos valores serem conhecidos o controlo não se realizou. No entanto, foi necessário um aumento da temperatura ambiente, quer para manter as amostras com factores externos equivalentes quer para as estimular. As moléculas que estão presas na superfície, são estimuladas por excitação térmica, libertando-se, o que vai permitir a sua análise. As fontes utilizadas para fazer aumentar a temperatura foram os LEDs de infra-vermelhos. A maior parte dos LEDs não apresentam a dissipação de calor necessária. No entanto, os LEDs escolhidos conseguem atingir temperaturas de $32 \sim 33^{\circ}C$ com a temperatura ambiente de cerca de $22^{\circ}C$. A unidade de controlo de dispositivo (ECU, do inglês Emission control Unit) dispõe de um LCD com as medidas em tempo real.

Outra preocupação na concepção da célula do dispositivo era que o Teflon[®] não tocasse fisicamente nas amostras, nos materiais e nas superfícies a serem analisadas, no entanto, uma aderência da célula de análise à amostra era desejada. Assim, juntas de Neopreno e de Viton[®] foram escolhidas para estar em contacto com as superfícies a analisar. Caso haja alguma contaminação destas juntas podem ser substituídas por outras, pois em caso contrário iriam afectar as medidas efectuadas. Assim surgiu a ideia de caracterizar estes *O-rings*, visto estarem em contacto directo com o *headspace* e com a amostra e poderem ter alguma influência no espectro. Desta forma, a sua influência será conhecida. Obviamente o que tiver menos impurezas e que contamine menos o espectro deverá ser escolhido. Esta caracterização do Neopreno e do Viton[®] foi feita com alguma precisão, pelo estudo efectuado no seguimento do prjoecto. Análises foram feitas à temperatura ambiente, a $30^{\circ}C$ e a partir daí de $10^{\circ}C$ em $10^{\circ}C$ até $70^{\circ}C$. Em suma, algumas experiências de carácter técnico foram preparadas e realizadas para testar a célula. Outras experiências tiveram como objectivo testar a funcionalidade de todo o sistema, o SnifferP-ECU conectado ao MCC-IMS. Com o aparelho a funcionar vários materiais serão testados para verificação de desgaseificação por diferentes protocolos, sendo que uns serão limpos com detergentes e outros serão aquecidos. Será ainda feita a caracterização de dispositivos médicos, como o Corkgel e os sacos de armazenamento de VOCs.

O capítulo 2 correspondente à espectrometria de mobilidade iónica relata a breve história do aparecimento do IMS. Está ainda inserida a sua caracterização, incluindo a explicação física detalhada e o funcionamento de todos os seus componentes. No capítulo 3 explora-se a célula de aquisição directa, integrando-se o seu design, a sua utilidade e as funcionalidades dela pretendidas. É feita ainda a explicação de como foram atingidas essas funcionalidades, bem como todas as especificidades do programa desenvolvido para a célula de aquisição. Do capítulo 4 faz parte a descrição do funcionamento do MCC-IMS, e os materiais e métodos necessários para o efectuar, que serão divididos em duas secções. À primeira pertencem as análises ao Viton $^{\textcircled{R}}$ e Neopreno e da segunda fazem parte as restantes análises às superfícies. No capítulo 5 são apresentadas as caracterizações dos materiais, Viton $^{\textcircled{R}}$ e Neopreno, passando desde a sua história, propriedades físicas e químicas, bem como as suas utilidades em geral e, a sua integração específica neste trabalho. No capítulo 6 são expostos os resultados das análises realizadas pelo dispositivo Sniffer-P e ECU, acoplado ao MCC-IMS. Estas, por sua vez, estão divididas em análises a dispositivos médicos, a superfícies sólidas em diferentes condições e a verificações de limpezas. Por último, no capítulo 7, será feita uma abordagem às considerações finais e conclusão do estudo em si.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

2

Espectrometria de mobilidade iónica

Ao longo da última década a espectrometria por mobilidade iónica teve múltiplas transformações em diferentes aspectos. A visibilidade, a utilização e todos os fundamentos básicos desta técnica tiveram uma grande evolução como foi descrito por *Karpas e Eicman*[1]. Todos os avanços foram possíveis devido a uma combinação de factores como a evolução das tecnologias. Avanços nas capacidades computacionais melhoraram a aquisição e tratamento de dados, assim como a interpretação e apresentação das descobertas analíticas. O espectrómetro de mobilidade iónica foi desenvolvido originalmente para detectar vestígios de substâncias num gás, como por exemplo narcóticos, explosivos e substâncias químicas [2]. Combina alta sensibilidade, uma despesa relativamente baixa e uma aquisição de dados de alta velocidade. [3]. A espectrometria de mobilidade iónica deve ser conhecida como uma sequência de dois processos: primeiro a formação de iões e segundo a caracterização destes iões por mobilidade num campo eléctrico. Estes processos podem ser tratados separadamente, pois no final os resultados analíticos são uma soma de eventos.

2.1 Definição de espectrometria de Mobilidade iónica

O termo espectrometria por mobilidade iónica, IMS, que vem do inglês *Ion Mobility Spectrometry* remete para toda a obtenção de dados, isto é todos os métodos, instrumentos e princípios usados na caracterização de substâncias em fase gasosa baseados em termos de velocidade num campo eléctrico[1].

2.2 História do IMS

As primeiras investigações da mobilidade de iões, num campo eléctrico, foram realizadas a meio da década de 1890 [4]. Assim, as raízes de toda a teoria, que é aceite hoje em dia, foram documentadas em laboratórios de físicos Europeus no final do séc. XIX. O IMS surge da formação e do comportamento iónico dos gases a pressão ambiente. Assim podemos dividir em dois períodos o de descoberta e inovação (1850 até 1938) e os estudos fundamentais (1948 a 1970) [1]. No final do séc. XIX foi explorado o fenómeno de descargas eléctricas no ar e em outros gases, concluindo-se que os gases podem transformar-se de isoladores para condutores de electricidade. Os pioneiros perceberam que as mudanças na condutividade do ar aconteciam devido à formação de electrões e de iões, e assim começou a investigação de identidade de iões e da sua estrutura. Em 1895, Roentgen descobre os raios-X e em dois anos Rutherford ioniza gases expondo-os ao raios-X e medindo a mobilidade destes iões [1]. A teoria da mobilidade estava bem estabelecida antes de 1910 [4]. Até 1938 realizou-se uma enorme quantidade de trabalho em instrumentação e obtenção de dados, e assim percebeuse o significado de mobilidade iónica. Em 1938, obteve-se uma vasta quantidade de dados sobre a identidade de iões e da sua mobilidade e como eram afectados pela temperatura, pela pressão e pela pureza do gás. A formação de agregados entre os iões e os gases neutros polares foi reconhecida por *Lattey* enquanto explorava a velocidade dos iões em gases secos, propondo que um envelope de moléculas rodeava os iões positivos. Descobriu também que as velocidades dos iões negativos eram afectadas pelos níveis de humidade [1]. No período de Descoberta e inovação existiram três importantes e notáveis acontecimentos. A primeira descoberta foi realizada por Langevin, que publicou em 1905 um artigo de mobilidade iónica em campos eléctricos [5]. Ele percebeu que é natural que com mobilidade ocorram colisões e percebeu o papel das forças de atracção nas secções eficazes de colisão. Formou assim uma descrição de associação entre iões e moléculas e a sua influência na mobilidade. O segundo acontecimento foi o desenvolvimento de uma injecção pulsada de iões para o tubo de deriva usando grelhas electrónicas, descrita em 1929 por Cravath e Graaff, posteriormente desenvolvido por Bradbury. O terceiro, e último acontecimento relevante deste período foi a sofisticada percepção adquirida sobre o efeito de campos eléctricos e da pressão na mobilidade de iões [1]. Com o final deste período surgiu a espectrometria de massa como uma técnica poderosa e assim o estudo de mobilidade e de gases iónicos tornou-se quase inactivo. O período de estudos fundamentais começa com o relatório de Lovelock que dizia que o seu simples detector de ionização respondeu a concentrações muito baixas de poluentes orgânicos. Estes poluentes eram principalmente halocarbonatos que reagiram com a fonte radioactiva e alteraram a corrente no seu dispositivo. Este dispositivo ficou conhecido como detector de captura electrónica (ECD, do inglês electron capture detector). O estudo de Lovelock faz a conexão entre a composição da amostra e os iões criados pela fonte de emissão beta [1]. Esta associação e o componente que falta para caracterização de iões irão levar à criação do IMS. Nas décadas de 50 e 60 não existia nenhum tubo de deriva adequado para a caracterização de iões. Martin Cohen et all de 64 a 67 começaram a caracterização de iões no ar usando um tubo de deriva a pressão ambiente. Assim o IMS é uma mistura do detector de ionização de Lovelock e da invenção de Cohen em Georgia Tech [1]. F. W. Karasek é responsável pela primeira aplicação analítica com sucesso assim como pelo primeiro instrumento comercial [4, 5]. O seu trabalho foi seguido por Hassé e por muitos outros. Durante estes anos o IMS era conhecido por cromatografia de plasma, electroforese gasosa ou cromatografia gasosa [4]. A capacidade de reconhecer agentes químicos e monitoriza-los a tempo real, aliada à possibilidade de poder diminuir o tamanho do espectrómetro resultaram no desenvolvimento da técnica para orientações militares [5]. O princípio usado nos analisadores modernos de IMS, não foi alterado, mas os avanços na engenharia e tecnologias em geral permitiram a portabilidade e o sucesso da técnica. A espectrometria de mobilidade iónica moderna começou com um conjunto de acontecimentos, avanços na instrumentação, uma melhor percepção do sistema de IMS e como consequência o número de aplicações e o número de publicações teve um grande crescimento, demonstrada pela figura 2.1.



Figura 2.1: Gráfico de Artigos científicos publicados

O número de artigos foi obtido por uma pesquisa pelas palavras "Ion Mobility Spectrometry". A Cores avermelhadas estão as publicações no PubMed. A tons de azul estão as Publicações no Science Direct. O número de Publicações vem numa média a 5 ou a 2 anos, obtida nos respectivos sites de pesquisa. Apesar de toda a história o IMS é considerado um método analítico relativamente novo [5]. E apenas recentemente aumentou o interesse em novas aplicações em diagnósticos médicos [6].

2.3 Conceito de Mobilidade

Um conjunto de iões sobe a acção de um campo eléctrico (E, em unidades de V/cm) adquire uma velocidade média. A esta velocidade média dá-se o nome de velocidade de deriva $(v_d, e unidades de cm/s)$. Os iões formados são produzidos a pressão atmosférica, migrando no campo eléctrico na direcção contrária de um gás de deriva. A aceleração destes iões e as permanentes colisões com as moléculas do gás de deriva, fazem com que os iões atinjam uma velocidade média ao longo de um certo comprimento. Iões de diferentes massas ou estruturas alcançam diferentes velocidades, sendo assim separados [5, 7, 8, 9]. A velocidade de deriva é proporcional à intensidade do campo eléctrico, sendo a constante de proporcionalidade a mobilidade iónica [4], como é demonstrado na próxima equação:

$$v_d = K \times E \tag{2.1}$$

O coeficiente de proporcionalidade, K, é a mobilidade iónica em unidades de $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Esta equação é apenas válida para conjuntos de iões e não para a velocidade individual. A mobilidade depende da intensidade do campo eléctrico do gás de deriva, pressão, temperatura e das características dos iões. O coeficiente de mobilidade, de determinada velocidade de deriva e respectivo campo eléctrico, é geralmente normalizado para 273K e 760torr. Assim a mobilidade iónica é a velocidade de deriva normalizada num campo eléctrico. Com a normalização da temperatura e da pressão passa a ser mobilidade iónica reduzida, que é a característica dos iões, não tendo em conta as condições ambientais a que estão sujeitos [4, 7, 8, 9]. Obtendo a mobilidade reduzida (K_o):

$$K_0 = K\left(\frac{273}{T}\right)\left(\frac{P}{760}\right) \tag{2.2}$$

Onde T é a temperatura em K e P a pressão em *torr* do gás no qual os iões se estão a mover. O IMS descreve o fluxo de movimento de iões em gases sobe a acçao de um campo eléctrico externo, onde os iões se movem por entre um gás de deriva. Os iões vão encontrar resistência devido ao fluxo de moléculas no sentido oposto ao seu movimento dos iões. A resistência é provocada por forças electroestáticas e por forças que emergem da geometria dos iões e das moléculas. Existem também forças de difusão provocadas pela concentração dos iões que ao sofrerem a influência do campo eléctrico vão incitar o movimento iónico. Desta maneira a difusão e as interacções não electroestáticas entre os iões e as moléculas neutras ou polarizadas vão afectar a análise. A teoria de difusão será explicada em separado do efeito do campo eléctrico para que o efeito combinado seja mais simples.

2.3.1 Difusão de iões em fase gasosa

Um conjunto ou uma nuvem de iões de um tipo específico têm uma densidade n de iões, por unidade de volume num gás de moléculas de carga neutra, ou na atmosfera de suporte. A dispersão vai ocorrer por difusão e é o único processo se a atmosfera de suporte estiver nas seguintes condições:

- sem gradiente de temperatura;
- sem campos eléctricos ou magnéticos;
- baixa densidade para que a repulsão Colombiana possa ser negligenciada.

Com estas condições é criado o gradiente de concentração (∇_n) . Os iões irão fluir de zonas de maiores concentrações para menores a um ritmo proporcional à magnitude do gradiente, como demonstra a Lei de Fick:

$$\vec{J} = -\vec{D} \times \vec{\nabla_n} \tag{2.3}$$

Na equação, J é o número de iões que fluem por uma unidade de área com norma na direcção do movimento do gás por unidade de tempo, e D é o coeficiente de difusão, uma constante de proporcionalidade. J pode ser reescrito como o produto entre a velocidade do fluxo difusivo (v) e o número de iões por unidade de Volume (n), que representa a carga total ou a corrente eléctrica dos iões. Como demonstra a equação seguinte:

$$\vec{J} = \vec{v} \times \vec{n} \tag{2.4}$$

 ${\rm E}$ portanto podemos reescrever a equação 2.3 como:

$$\vec{v} = -\left(\frac{\vec{D}}{\vec{n}}\right) \times \vec{\nabla_n} \tag{2.5}$$

A difusão continua até que todos os iões estejam separados igualmente, o que significa que o gradiente de concentração é zero. Isto é explicado pela figura 2.2.



Figura 2.2: Esquema de difusão

2.3.2 Efeito do campo eléctrico

Quando um conjunto de iões está sobre o efeito de um campo eléctrico a sua mobilidade vai ser afectada por este. No entanto, as moléculas neutras mal são afectadas pelo gradiente do campo eléctrico, ou não são afectadas de modo nenhum. Qualquer efeito vai depender do dipolo ou do quadrupolo dos gases. Considerando apenas o efeito do campo eléctrico no movimento dos iões, e assumindo que é um campo fraco e uniforme, o conjunto de iões irá fluir ao longo das linhas de campo. Ao mesmo tempo deste fluir de iões é imposta uma deslocação por difusão, conforme foi descrito anteriormente. A velocidade de deriva (v_d) dos iões é proporcional à magnitude do campo eléctrico (E) como foi demonstrado na equação 2.1. K é o coeficiente de mobilidade, que tal como o coeficiente D, é único para determinada temperatura e para uma combinação de iões e da respectiva atmosfera de suporte. A relação entre o coeficiente de difusão (D) e a mobilidade iónica num campo de fraca intensidade é conhecida como a equação de *Einstein*, algumas vezes denominada como a relação de *Nernst-Townsend*:

$$K = -\left(\frac{eD}{kT}\right) \tag{2.6}$$

Onde e é a carga do ião, k a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura do gás. A mobilidade e a difusão são directamente proporcionais e ambos se referem à resistência do movimento de iões por entre gás da atmosfera. Usando as unidades apropriadas ($K \,\mathrm{em} \, cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $D \,\mathrm{em} \, cm^2/s$, and T em K) $\frac{e}{k} = 11605$. Esta teoria é válida apenas quando o campo eléctrico não provoca o aquecimento dos iões, o que quer dizer que a temperatura não aumenta e não existe retenção de energia adquirida pelo campo. Esta condição é normalmente usada nos tubos de deriva da técnica IMS, onde o equilíbrio térmico é atingido após algumas colisões com as moléculas da atmosfera de suporte. Quando a intensidade do campo eléctrico aumenta a uma pressão fixa e a energia adquirida pelos iões é superior à sua energia térmica ficam dependentes da razão $\frac{E}{N}$ (N é a densidade de moléculas neutras). O efeito deste excesso de energia é que as forças do potencial eléctrico não são mais esféricas ou cilíndricas, e a equação de Einstein, 2.6, já não se mantém. Isto é uma limitação, mas no entanto não deve ser tomado em conta na percepção do movimento iónico em convencionais ou lineares tubos de deriva do IMS, no qual as condições térmicas são aplicáveis a todas as aplicações padrão.

2.3.3 Efeito da Densidade em fase gasosa

O efeito da densidade das moléculas do gás de deriva (N) nos movimentos será explicado. Num campo eléctrico os iões são acelerados até colidirem com as moléculas do gás e perderem parte ou mesmo todo o momento adquirido. Por entre o caminho num campo eléctrico este processo de colisões é repetido. Aumentando a intensidade do campo eléctrico as velocidades de deriva aumentam. Na perspectiva da densidade, um aumento de moléculas do gás neutro irá reduzir directamente o efeito do aumento da intensidade do campo eléctrico, com um aumento proporcional da frequência de colisão que irá causar uma perda de energia cinética. A razão E/N tem o domínio sobre o movimento dos iões no campo eléctrico, mas não como termos separados. O coeficiente de mobilidade é independente de E/N apenas se a energia adquirida pelos iões for insignificante comparada à energia térmica. De acordo com a e equação:

$$\left(\frac{m}{M} + \frac{M}{m}\right) eE\lambda << kT \tag{2.7}$$

Onde m é a massa do ião, M é a massa da molécula de gás neutro, e λ é o percurso livre médio entre colisões. Também, $eE\lambda$ é o ganho de energia pelo ião com uma carga e, movendo-se num campo eléctrico E por uma distância λ . A seguinte parte da equação, $\left(\frac{m}{M} + \frac{M}{m}\right)$, descreve a eficiência da transferência de energia por colisão elástica de um ião para uma molécula do gás de deriva. Ao assumir que o gás é ideal, então:

$$\lambda = \frac{1}{N\Omega_d} \tag{2.8}$$

Onde Ω_d é a área transversal de colisão, e assim a equação 2.7 pode ser reescrita como:

$$E/N \ll kT\Omega_d / \left[e\left(\frac{m}{M} + \frac{M}{m}\right) \right]$$
(2.9)

As unidades de E/N são obtidas em Townsends ($1Td = 10^{-17}Vcm^2$). Se E/N for inferior a 2Td, é a condição do IMS analítico ser um campo de baixa intensidade. Assim as discussões para representação do efeito de um campo eléctrico externo, no transporte de iões gasosos são válidas, apesar de serem apenas aproximadas.

2.4 Descrição do processo de Espectrometria de Mobilidade

Uma medida de espectrometria de mobilidade começa quando um vapor de amostra é introduzido numa parte do tubo de deriva, na câmara de reacção. As moléculas nesta amostra vão ser submetidas à ionização e têm de passar por uma grelha electrónica para entrarem no tubo de deriva, onde um conjunto de iões, sobre o efeito do campo eléctrico, se movem a favor do gradiente voltaico em direcção ao detector, contra uma corrente de moléculas a fluir em sentido contrário. Estas moléculas pertencem ao gás de deriva, normalmente azoto. O tempo de deriva (t_d em unidades de s ou ms) corresponde ao tempo necessário que um conjunto de iões demora a percorrer a distância (d em unidades de cm) entre a grelha e o detector. Diferenças nos coeficientes de mobilidade(K, K_o) dos iões levam a diferenças em velocidades de deriva, visto como tempos de deriva:

$$t_d = \frac{d}{v_d} \tag{2.10}$$

Após a colisão com o detector os iões são neutralizados e a corrente, que foi criada pela colisão, é amplificada e convertida em voltagem. O gráfico com a resposta do detector e os tempos de deriva é denominado espectro de mobilidade. Representado pela figura 2.3.



Figura 2.3: Espectro de mobilidade. Gráfico da intensidade em Volts e do tempo de deriva dos iões em milisegundos

Um único espectro pode ser gravado em $25 \sim 50ms$, possibilitando uma acumulação de espectros [5]. O tempo de deriva, t_d , e a mobilidade reduzida, K_0 , são alterados consoante o tamanho ou a estrutura dos iões. A utilização dos coeficientes e dos espectros de mobilidade para medir a composição de uma amostra dependem da qualidade e do sucesso em converter as moléculas da amostra em iões em fase gasosa. Iões com alta mobilidade, normalmente pequenos, percorrem a distância entre a grelha e o detector mais rapidamente do que os iões com maior estrutura [10]. A principal questão em medições de mobilidade é a relação entre a velocidade de deriva de um conjunto de iões e a identidade química desses iões. A associação, entre os coeficientes de mobilidade e a estrutura iónica, tem alguns problemas devido à formação de agregados entre os iões e as moléculas neutras presentes na atmosfera. As velocidades de deriva são precisas e reflectem a mobilidade de iões específicos presentes na atmosfera de suporte. Assim, tanto a identidade dos iões como a composição do gás neutro (gás de deriva) afectam a medida de mobilidade. É crucial o controlo de parâmetros de instrumentação para uma análise pois podem ocorrer erros criados por confusão. Por exemplo, o nível de humidade ou moléculas neutras indesejadas na região de deriva, como impurezas. Quando todos os parâmetros de instrumentação e químicos são controlados, os coeficientes de mobilidade são mantidos pela razão entre o tamanho, carga e pela massa reduzida do ião. Os coeficientes de mobilidade são muito dependentes da massa do ião mas dependem também da estrutura e da área transversal de colisão. A relação entre a mobilidade e a área transversal de colisão é razoavelmente bem estabelecida, sendo o coeficiente de mobilidade inversamente proporcional à área transversal de colisão. A mobilidade iónica depende da temperatura, carga, massa reduzida e secção transversal de colisão como se demonstra na equação seguinte:

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{2\pi}{\mu kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(1+\alpha)}{\Omega_D}$$
(2.11)

Onde μ é a massa reduzida calculada da seguinte maneira:

$$\mu = \frac{mM}{(m+M)} \tag{2.12}$$

O α é o valor de correcção, 0,02 se m > M, o N a densidade do gás de deriva (em moléculas/ cm^3), k - constante de *Boltzmann*, M a massa da molécula ou do átomo do gás de deriva, Ω_D a secção transversal de colisão. A Ω_D é influenciada pelo tamanho, estrutura e pela polarização do ião ou molécula. No caso em que μ está na ordem de grandeza de M a mobilidade depende largamente da secção transversal de colisão (Ω_D) ou seja depende da estrutura da molécula [5]. A influência da estrutura na mobilidade foi estudada por *Karpas* nos hidrocarbonetos como é demonstrado na figura 2.4.



Figura 2.4: A influência da estrutura na mobilidade dos hidrocarbonetos. Adaptado do artigo [5]. Imagens retiradas de [11, 12]

A estrutura de um composto influencia a sua mobilidade, sendo que compostos com maior volume e com maior estrutura têm a secção transversal de colisão maior, assim como um tempo de deriva mais elevado. Isto tudo resulta em coeficientes de mobilidade mais reduzidos.

2.5 Formação dos iões reactivos

Os termos ionização a pressão atmosférica (API, do inglês atmospheric pressure ionization), ou reacções ião-molécula em fase gasosa a pressão ambiente são usados para exprimir o processo de ionização que ocorre, e tem sido considerado uma das principais vantagens do método analítico de espectrometria de mobilidade iónica. As reacções que ocorrem em API são bem descritas por princípios cinéticos, termodinâmicos, e de estrutura molecular. A formação de iões reactivos é suportada pela atmosfera dentro do tubo de deriva do IMS. Os electrões primários de alta energia emitidos por uma fonte convencional de radiação β (a fonte normal é Níquel, ${}^{63}Ni$, de 10mCi mas a utilizado no IMS é o Trítio, ${}^{3}H$, com actividade 8.1mCi). O trítio (${}^{3}_{1}H$) é o mais pesado isótopo de hidrogénio e decai para o hélio (${}^{3}_{2}He^{1+}$) por decaimento β , como se demonstra:

$${}^{3}_{1}H \Rightarrow^{3}_{2}He^{1+} + e^{-} + \bar{v}_{e}$$
 (2.13)



Um neutrão de trítio decai: $n \Rightarrow p + e^- + \bar{v}_e$. Como demonstra a figura 2.5.

Figura 2.5: Decaimento beta do Trítio. Esta imagem foi retirada de [13] e posteriormente foi ligeiramente alterada.

Quando o trítio decai liberta 18.6keV de energia no processo de decaimento. O electrão pode ter uma energia cinética máxima de 18.6keV mas tem uma energia média de 5.7keV, o resto da energia é transportada pelo antineutrino (\bar{v}_e) [4, 5, 14]. O tipo de iões depende da técnica utilizada, de tal forma que, se o azoto for usado como gás de arraste, as moléculas do gás vão ser ionizadas por partículas β [9]. Estes electrões primários de alta energia colidem com as moléculas de azoto do gás de arraste. Desta colisão um segundo electrão é formado (com energia na ordem de 1keV). O electrão primário perde energia com a colisão mas continua a ser considerado um electrão de alta energia, capaz de ionizações subsequentes [9]. Também o ião secundário é capaz de ionizações. Ambos vão continuar a ionizar azoto por colisões até que a sua energia seja inferior à energia potencial do ar (35eV, energia para produzir um par iónico em equilíbrio térmico). A próxima equação explica a formação do electrão secundário:

$$N_2 + e^-(primário) \Rightarrow N_2^+ + e^-(primário) + e^-(secundário)$$
 (2.14)

Existe uma pequena probabilidade de se formarem iões N^+ por dissociação da molécula. Um electrão com 17keV irá produzir ~ 500 iões de Nitrogénio até perder toda a energia por dissipação [15]. Uma fonte de ³H com actividade 8.1mCi (actividade da fonte utilizada), com uma emissão contínua produz por segundo ~ 10^9 iões/ cm^3 . O azoto e os electrões em equilíbrio térmico formam uma reserva de carga e são responsáveis por ionizações subsequentes na câmara de reacção do IMS. Esta fonte de ionização está limitada pela magnitude da energia transferida pelos electrões primários. O ião N_2^+ a pressão ambiente irá colidir e terá a seguinte sequência de reacções:

$$N_2 + 2N_2 \longrightarrow N_4^+ + N_2 \tag{2.15}$$

$$N_4^+ + H_2 O \longrightarrow 2N_2 + H_2 O^+ \tag{2.16}$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH \tag{2.17}$$

$$H_3O^+ + H_2O + N_2 \rightleftharpoons H^+(H_2O)_2 + N_2$$
 (2.18)

$$H^+(H_2O)_2 + H_2O + N_2 \rightleftharpoons H^+(H_2O)_3 + N_2$$
 (2.19)

As equações reversíveis são controladas pela concentração de vapor de água. Na câmara de ionização os protões hidratados são iões dominantes e são denominados de iões reactivos. O termo ionização baseada por água é normalmente utilizada devido a estes iões. Contudo, existem outros iões: $NH_4^+(H_2O)_n$ (onde *n* toma o valores de 1 a 10) e $NO^+(H_2O)_2$. Estes iões, originados de impurezas vestigiáis na fonte ou na câmara de reacção, podem ser observados no espectro, apesar de serem apenas na ordem da parte por milhão. Como pode ser observado nas equações o nível de hidratação irá influenciar a cinética de cada reacção. O tempo de deriva de um ião reactivo, protão hidratado, é mais longo se o nível de humidade aumentar na câmara de reacção. Aumentando a temperatura decresce o número de moléculas de água. Como resultado, pode ser observado um aumento nos valores de K_0 [1], pois o aumento da temperatura resulta numa queda do número n na formula $H^+(H_2O)_n$. Agregados de maior dimensão são favorecidos a baixas temperaturas e menos prováveis a altas temperaturas. As oscilações no tempo de deriva do pico de iões reactivos, RIP, são devidas aos seguintes factores: temperatura e nível de humidade. Ambos influenciam o tamanho do agregado e fazem as equações pender para um determinado valor de n. As consequências de um baixo nível de humidade na câmara de reacção são a diminuição da cinética das reacções e um tempo de vida prolongado para os seguintes iões: N_2^+ , H_2O^+ , ou N_4^+ . Estes podem interagir com as moléculas da amostra, ou com algumas impurezas e podem participar em reacções de transferência de carga como demonstra a seguinte equação:

$$N_2^+ + X \longrightarrow N_2 + X^+ \tag{2.20}$$

Então a resposta do IMS a uma amostra será também afectada pelo nível de humidade, pela temperatura e pelas impurezas em fase gasosa no interior do tubo de deriva.

2.6 Formação de Iões-Produto

A formação de uma reserva de iões, $H^+(H_2O)_n$, na polaridade positiva, é essencial para a ionização da amostra. Os iões são submetidos a reacções químicas com os analitos da amostra para formar iões-produto: transferência de protões e ligações nucliofílicas [9]. Os iões reactivos são produzidos continuamente pela fonte radioactiva. Na ausência de moléculas analíticas praticamente nenhuma reacção vai ocorrer e o espectro será composto apenas pelo RIP. A sua posição vai depender, para além dos factores externos, da pressão, do campo eléctrico, e do comprimento do tubo de deriva. Quando as moléculas da amostra (X) são introduzidas na câmara de reacção, estas vão ser ionizadas por colidirem com os iões reactivos, formando um agregado intermédio, ou seja, um estado de transição $([XH^+(H_2O)_n])$. Este estado de transição pode reagir para voltar aos iões reactivos ou, por fim, pode formar um ião-produto que é estável. Existe uma substituição entre as moléculas de água que estão ligadas ao ião intermédio pela amostra. Para esta reacção um terceiro corpo é envolvido apenas para estabilizar os produtos como demonstra a equação:

$$H^+(H_2O)_n + X \rightleftharpoons XH^+(H_2O)_n + Z \rightleftharpoons XH^+(H_2O)_{n-x} + xH_2O + Z$$

$$(2.21)$$

O ião intermédio é estabilizado por uma colisão com uma outra molécula(Z) que o rodeia, perdendo a ligação a algumas moléculas de água. Estas reacções são o caminho dominante para formação de iões produto na polaridade positiva do IMS. O ião-produto é denominado monómero e o valor x depende do nível de humidade do ambiente. O ritmo a que as reacções acontecem depende da frequência de colisão, ou seja, depende da concentração dos iões reactivos $(H^+(H_2O)_n)$ e da concentração das moléculas de amostra (X). O ritmo da equação reversa é controlado pelas associações entre $X e XH^+(H_2O)_n$. Qualquer colisão entre os iões reactivos e as moléculas da amostra será a favor da formação do estado intermédio, mas para formar os iões produto é necessário uma energia livre de Gibbs mais negativa: $\Delta G \leq -5 \ kcal \ mol^{-1}$. Numa medida, a introdução do gás de amostra (X) na câmara de reacção irá levar a uma queda na intensidade do pico de iões reactivos, RIP, surgindo o pico de iões-produto. Como se pode verificar na figura 2.6.



Sample Concentration

Figura 2.6: Dependência de iões reactivos e de iões-produto em relaçao à concentraçao da amostra. Esta imagem foi retirada de [5]

A diferença de mobilidades entre os iões reactivos e os iões-produto será estabelecida na região de deriva, podendo estes ser convertidos para a mobilidade reduzida (K_0) . Ou seja, com uma maior concentração de moléculas da amostra os iões reactivos vão colidir com uma maior frequência e a quantidade de iões-produto, $XH^+(H_2O)_{n-x}$, irá aumentar. Com um aumento da concentração do gás de amostra ocorre a formação de um segundo produto com um tempo de deriva característico. O aparecimento deste pico sucede a uma queda de intensidade nos picos dos iões reactivos e do primeiro ião-produto (monómero). Assim com o aumento de concentração da amostra outra molécula deste gás é ligada ao monómero, formando um dímero, como mostra a equação:

$$XH^{+}(H_2O)_{n-x} + X \rightleftharpoons X_2H^{+}(H_2O)_{n-x-y} + yH_2O$$
 (2.22)

O dímero com ligação protónica, que surge do monómero, adiciona informação ao espectro de mobilidade. Como demonstra da figura 2.7.



Figura 2.7: Espectro de mobilidade representativo da formação de um dímero. Figura adquirida de [16]

Assim, aparece este terceiro pico com um tempo de deriva mais longo em comparação ao monómero. Um aumento enorme na concentração da amostra, [X], irá levar a um consumo dos iões reactivos, o RIP desaparece e pode ainda eliminar o pico do monómero do espectro. Quando os iões reactivos desaparecem, por serem totalmente consumidos, diz-se que o espectro está saturado. A formação dos iões reactivos atrasa cineticamente a sua conversão em iões-produto. A condição da saturação ocorre quando os níveis de vapor a analisar estão demasiado altos esgotando os iões reactivos presentes [4]. Esta condição deve ser evitada. Os trímeros e os tetrameros não são observáveis no espectro de mobilidade em condições ambientais normais ou nas condições presentes no laboratório. Contudo os trímeros podem ser observados a temperaturas sub-ambientais de $10^{\circ}C$ ou inferiores, onde podem ser estabilizados e consequentemente visíveis [4]. Todas as substâncias devem formar monómeros, mas apenas aqueles que vivem tempo suficiente serão detectados. A detecção é controlada pela associação de moléculas ao protão hidratado, que é controlado pela entalpia e pela entropia dos iões e, também pelo nível de humidade na atmosfera de suporte. Quando uma ligação é fraca e os níveis de vapor de água estão elevados, o monómero protonado irá sofrer dissociação rapidamente para X e $H^+(H_?O)_n$, que é a reacção reversa à pretendida. Desta maneira no espectro de mobilidade não será observado nenhum pico, pois o detector não obteve nenhuma resposta. O essencial é a formação do ião-produto, $XH^+(H_2O)_n$. Alterações na humidade e na temperatura têm dois efeitos maioritários: dissociação de *clusters* iónicos e fragmentação de iões produto para iões com maior mobilidade.
2.6.1 Formação de iões na Polaridade Negativa

A formação de iões em fase gasosa pode ser alcançada também na polaridade negativa. Os iões reactivos nesta polaridade são $O_2^-(H_2O)_n$. A formação destes iões ocorre por captura electrónica e tem efeito em electrões de baixa energia e moléculas neutras como o oxigénio. A formação de iões entre a amostra e o O_2^- hidratado é demonstrado na seguinte equação:

$$X + O_2^-(H_2O)_n \longrightarrow XO_2^-(H_2O)_{n-x} + xH_2O$$

$$(2.23)$$

Esta ligação pode sobreviver tempo suficiente para ser medido no tubo de deriva ou pode sofrer alterações e formar X^- . Alguns grupos químicos não mostram qualquer resposta em polaridade negativa como consequência da formação de iões instáveis. A estrutura dos iões pode exibir uma certa preferência numa determinada polaridade mas, independentemente do método usado, a medida de mobilidade iónica é o principal objectivo e a característica que distingue o IMS.

2.7 Coluna multicapilar

A MCC permite a separação de amostras sem ser a alta velocidade (> 10s). É especialmente útil em combinação com detectores que usam fluxos elevados como o IMS [17]. A admissão directa do ar ambiente pelo IMS é um problema pois a formação de iões seria debilitada pela penetração de humidade [5]. Outro problema verifica-se quando os iões de diferentes tamanhos e estruturas exibem tempos de deriva iguais ou parecidos num espectro de mobilidade, o que pode criar um pico com uma baixa resolução. A coluna multicapilar (MCC) faz a separação isotérmica de compostos orgânicos voláteis (VOCs) em poucos minutos. O tempo que as moléculas demoram a passar pela coluna denomina-se tempo de retenção. A MCC obtém informação adicional (o tempo de retenção) e evita o efeito negativo da humidade em análises de amostras complexas [7], possibilitando o uso da técnica em condições ambientais normais. Tudo isto sem afectar a sensibilidade do IMS. Em misturas complexas o tempo de retenção obtido na MCC é uma informação adicional que pode permitir uma identificação precisa dos analitos [18]. A MCC permite a detecção de uma variedade alargada de substâncias em misturas complexas [18].

A coluna multicapilar consiste em 1000 capilares paralelos. Na coluna o gás a analisar tem de passar pelos capilares em paralelo, cada com um diâmetro interno de $40\mu m$ e com uma película de espessura 200nm. O diâmetro total é cerca de 3mm [19]. como se verifica na figura 2.8.

CAPÍTULO 2. ESPECTROMETRIA DE MOBILIDADE IÓNICA



Figura 2.8: Corte transversal e comparação do tamanho. Estas imagens foram retiradas de [16, 20]

Estes 1000 capilares paralelos permitem maiores fluxos da amostra do que uma simples coluna. As moléculas de água passam mais rapidamente pela coluna do que qualquer outra molécula a ser analisada. Assim entram na câmara de reacção a um tempo de retenção diferente evitando efeitos negativos como *clustering* [2].

2.8 IMS, Tubo de Deriva

O elemento principal do espectrómetro é o tubo de medições, ou tubo de deriva. É constituído pela câmara de reacção e pela região de deriva, estas regiões são separadas por uma grelha de abertura. Na Câmara de reacção são gerados os iões por uma fonte apropriada [5].

A determinação de mobilidades iónicas requer a formação continua de iões reactivos e a formação de iões-produto a partir de uma amostra com moléculas neutras e a sua separação dentro do tubo de deriva[21].

Os iões reactivos vão interagir com as moléculas da amostra formando iões-produto. Da câmara de reacção são injectados como um conjunto para um gradiente de voltagem linear e desenvolvem uma velocidade de deriva imposta pela intensidade do campo eléctrico [22].

Viajam ao longo do tubo de deriva, onde também se desloca um gás neutro no sentido oposto, chocando com os iões, obrigando-os a diminuir a velocidade, permitindo uma melhor separação. A separação depende da massa e da estrutura dos iões, sendo que iões mais pequenos se movem mais rapidamente e são menos protelados pelo gás recolhido pois a área de colisão é menor que nos iões de maiores dimensões. Estes iões ao serem recolhidos por um detector, a placa de *Faraday*, dar origem a um sinal dependente do tempo. [15]. Explicado





Figura 2.9: Esquema do tubo de deriva representativo do seu funcionamento. Estas imagens foram retiradas de [16]

2.9 Vantagens do MCC-IMS

Conectar o IMS com o MCC, que se apresenta como um rápido pré-separador, mostrase uma boa técnica para misturas húmidas e misturas complexas [7]. Quando uma maior sensibilidade é exigida usa-se este método de pré-separação da amostra, permitindo obter outro tipo de espectro que relaciona o espectro de mobilidade com o tempo que os compostos demoram a ser pré-separados, o tempo de retenção [15]. MCC-IMS é capaz, de uma maneira eficaz, de detectar rapidamente VOCs sobe condições de pressão e temperatura ambiente [18]. O tempo de separação no interior da coluna multicapilar (tempo de retenção) é de apenas alguns segundos até poucos minutos, dependendo do analito. Uma vez os iões-produto no interior do tubo de deriva, 20 a 50ms são suficientes para a separação e obtenção do espectro [15]. Os iões reactivos formam um pico denominado RIP. O RIP é visível no espectro sob a forma de um pico intenso, presente ao longo de todo o espectro [15]. Como se verifica na figura 2.10.



Figura 2.10: Representação gráfica do pico dos iões reactivos, RIP.

As fontes radioactivas usadas em espectrómetros de mobilidade são fontes estáveis e confiáveis para a ionização química. Também é importante o facto de estas fontes não precisarem de uma fonte externa de electricidade e, não têm partes móveis nem requerem manutenção. Com o Trítio como fonte de ionização a energia cinética média dos electrões é de 5.7keV com um máximo de 18.6keV. O tempo de meia-vida radioactivo do Trítio é de doze anos. Este possui menos perigos que o Níquel $(^{6}3Ni)$ pois produz electrões menos energáticos [4]. Um grande número de classes de compostos orgânicos é ionizado, incluindo os alcanos, álcoois, tiofenos, éteres, aldeídos, cetonas, esteres, aminas, compostos orgânicos de fosfato, etc [5]. O MCC-IMS pode realizar analises on-site a tempo real com uma escala alargada de condições ambientais. Consegue determinar poluentes em diferentes tipos de matrizes. Normalmente não é usado para detectar químicos desconhecidos mas sim para detectar químicos perigosos, cuja composição já é conhecida [23]. Comparações entre princípios básicos do IMS com outros métodos analíticos são pertinentes, por exemplo electroforese em fase gasosa e cromatografia gasossa [5]. Mas o MCC-IMS oferece uma larga amplitude de aplicações e de possibilidades [9], sendo os seus limites de detecção, comparáveis ou ainda melhores do que estas tecnologias. O preço das análises deve ser comparativamente mais baixo. Apresenta o mesmo preço da cromatografia gasosa e é mais barato do que a espectrometria de massa. No entanto, mostra-se mais caro que os detectores químicos [9]. O IMS não requer vácuo e podem ser utilizadas baterias pois tem um baixo consumo de energia [9]. Uma atracção do IMS como analizador são os baixos limites de detecção, de possíveis formações de iões a pressão ambiente e a sua caracterização [4]. O limite do MCC-IMS ronda os baixos $ppb_v[ng/L]$ e por vezes $ppt_n[pq/L]$ [2]. O MCC-IMS é instrumentalmente simples e funcional com a capacidade de monitorização em tempo real. Tem uma resposta extremamente rápida, baixo custo de operação e fácil manuseamento [21].

3

Concepção da célula de aquisição directa

Este capítulo consiste na explicação da concepção da célula de análise de superfícies. No passado esta análise era conseguida apenas por sacos $Tedlar^{(\mathbb{R})}$ e por coluna Teax [2]. No entanto, era necessário uma preparação prévia para adquirir os gases desejados e armazenálos. Na literatura são descritos vários sistemas de aquisição, como os frascos com septos para inserir uma seringa, recipientes de permeação e difusão, e ainda os sistemas que usam dessorção térmica ou por laser [5].

O objectivo é criar uma célula que permita a análise no local e a tempo real de superfícies, pois apenas o MCC-IMS não era capaz de o fazer. Para se analisar superfícies era necessário a destruição do material, cortando-o em pedaços e colocando-os em frascos. Estes frascos servem para armazenar e posteriormente analisar o referido material.



O método de análise está representado na figura 3.1.

Figura 3.1: Método de análise com o MCC-IMS.

Na imagem podemos verificar que o método utilizado para admissão de gases pelo MCC-IMS é por tubagem. Estes tubos são feitos de Teflon^(R), sendo também a peça que liga o tubo à seringa feito do mesmo material. Esta seringa penetra um septo para entrar em contacto com o *headspace* da amostra que está contido no frasco e que pode ser aquecido, como se verifica na figura.

A criação da célula teve como inspiração os narizes electrónicos, mas ao longo dos últimos anos estes têm sido utilizados para controlo da qualidade do ar, apresentando-se caros e com a sua selectividade a ser posta em causa [2].

E desta maneira a célula de aquisição tornou-se um nariz electrónico com o objectivo de ser relativamente barato. A selectividade da célula pode ser posta em causa mas os testes realizados visam minimizar essa desconfiança obtendo espectros fidedignos.

3.1 A concepção

O material utilizado para a célula foi o Teflon^{\mathbb{R}} visto este ser considerado inerte à detecção pelo MCC-IMS e já ser anteriormente utilizado nas tubagens. O *design* e a maneira de funcionamento do dispositivo tiveram imensas opções, mas tudo acabou por convergir para um aparelho de fácil manuseamento, de fácil percepção e intuitivo.

A finalidade da célula é obter um *headspace* analisável de uma superfície. Esta superfície não tem de ser regular e pode ser arredondada, circular ou cónica, no entanto, a realização de uma análise pode ser contaminada, por intrusão ou fugas de ar, ou mesmo impedida por não se enquadrar com a superfície. A escolha de um dispositivo cilíndrico minimiza esta contrariedade. Impede também a acumulação de sujidade nos cantos, no caso de ser um formato que os tenha.

CAPÍTULO 3. CONCEPÇÃO DA CÉLULA DE AQUISIÇÃO DIRECTA

A temperatura e a humidade como factores que afectam a Mobilidade iónica têm de ser controlados ou no mínimo monitorizados. Para controlar a temperatura e poder realizar análises uniformes, ao longo de todo o ano, era necessário ter a capacidade de a elevar até aos $30^{\circ}C$, pois o interior do laboratório da *NMT SA* nunca atinge este valor.

Procura-se um método de aquecimento que ocupe um espaço reduzido, mas que consiga obter e manter esta temperatura. Foram escolhidos os LEDs *OPE5685* que são emissores de infravermelhos com alta potência e de baixa voltagem. Os LEDs têm as dimensões apresentadas na figura 3.2.



Figura 3.2: Dimensões em mm dos LEDs OPE5685

Nas dimensões é importante frisar que o diâmetro dos LEDs é de 5mm e que têm um comprimento da parte que ilumina de 7.7mm. Os LEDs foram escolhidos pelo seu poder de dissipação que é de 150 MW (retirado da ficha técnica).

Para verificar e monitorizar a temperatura e a humidade foram colocados dois termistores e um detector de humidade em localizações específicas. O medidor de humidade foi colocado no centro, da parte superior do dispositivo e os termistores foram colocados um em cada lado junto à superfície a analisar. A ideia é ter os termistores mesmo em contacto com a superfície pois é nela que queremos que ocorra o efeito de dessorção térmica, ou seja, fazer libertar as substâncias que estão presas à superfície por uma pequena excitação térmica.

Numa análise o Volume de vapor que enche o *loop* do MCC-IMS é de 5*ml*, assim o volume de cerca de três vezes este valor será o Volume de *headspace* desta célula. Tendo em conta este facto os LEDs têm de difundir a dissipação de calor que deles provém. Assim sendo, oito foi o número escolhido para distribuir pelo dispositivo.



Assim o esboço do dispositivo é apresentado na figura 3.3.

Figura 3.3: Esboço da célula. Vista de frente, de topo e 3D, respectivamente.

Da vista de topo visionamos a geometria cilíndrica da célula. Permite-nos observar os oito furos de 5mm para os LEDs, devidamente espaçados, dividindo o círculo em oito partes iguais, assim como o furo rectangular no centro do dispositivo para o medidor de humidade. Visualizam-se ainda os dois furos que atravessam a parede do topo ao fundo da

CAPÍTULO 3. CONCEPÇÃO DA CÉLULA DE AQUISIÇÃO DIRECTA

célula, para inserir os termistores. Estes ficam em contacto com a superfície e também com o headspace. A célula tem uma saída central a meia altura do headspace, onde será ligado um tubo de Teflon[®] pelo qual o MCC-IMS irá adquirir, por aspiração, o volume necessário para a análise. O Volume decidido foi de três vezes a capacidade do loop (5ml). O interior da peça é um cilindro, com 2.00cm de altura (h) e 1.50cm de raio (r). Assim, pelo cálculo do Volume de cilindro: $V_{cilindro} = \pi \times r^2 \times h$, temos um Volume de headspace final de ~ 14, 14cm³, o que corrobora o volume necessário para a análise.

As linhas amarelas representam uma junta, denominada *O-ring*. Existem duas motivações para a utilização de uma junta. A primeira razão é para não ter a célula em contanto directo com a amostra, pois no caso de ocorrer uma qualquer contaminação por contacto era necessário a substituição da peça de Teflon[®] e, assim podemos apenas substituir a junta, tendo uma vantagem monetária muito significativa. A segunda é para eliminar fugas e/ou penetrações de ar, como demonstra a figura 3.4.



Figura 3.4: Esquema de uma secção transversal de uma junta: (a) sem o *O-ring*;(b) com o *O-ring*. Imagem retirada de [24].

A imagem em (b) representa uma junta sobre pressão, o que não deve acontecer com a célula. Não existe nenhuma utilidade na criação de vácuo, pois só vai dificultar o preenchimento do *loop*. Devem existir sempre alguns espaços impedindo a criação de vácuo no momento em que são sugados os gases presentes no interior da célula. A electrónica presente no dispositivo necessita de uma protecção e também de uma pega para a célula. Assim, apresenta-se o esboço da tampa na figura 3.5.



Figura 3.5: Esboço da tampa. Vista de frente, de topo e 3D, respectivamente.

Este esboço contém duas peças, estando a vermelho a tampa em si e a verde uma pequena peça que serve de tranca e cobertura do espaço. Para além da funcionalidade de protecção da electrónica a tampa tem de ser ergonómica e intuitiva. Com a pega é fácil a interpretação e a realização de como transportar a peça. O buraco na peça a vermelho é onde fica o IDC de 10 portas. Daí surgiu a necessidade de ter uma peça que bloqueia e projecta o que está por baixo do conector.

CAPÍTULO 3. CONCEPÇÃO DA CÉLULA DE AQUISIÇÃO DIRECTA

A montagem do dispositivo é feita de uma maneira específica. As peças e um esquema do circuito electrónico são apresentadas na figura 3.6.



Figura 3.6: Esquema de Montagem.

Na figura podemos observar a amarelo o *O-ring* que é a única peça em contacto com a superfície, estando a cinzento a peça que engloba o *headspace*. A verde estão o circuito electrónico, que abrange todas as partes electrónicas (2 termistores, 8 LEDs, 1 medidor de humidade, 1 conector IDC de 10 portas e o respectivo circuito electrónico) e também a pequena peça de tranca. E ainda, representada a vermelho, a tampa com a respectiva pega.

O método de montagem é muito simples. Em primeiro lugar, coloca-se a parte electrónica, encaixando-se a peça pequena por baixo do conector IDC de maneira a que os braços fiquem entre a peça, a cinzento, e a placa electrónica. Logo de seguida, coloca-se a tampa e fica-se com um conjunto bem compacto e fixo. Ambas as peças verdes funcionam com bloqueio de abertura. A placa electrónica, a partir do momento em que se soldam os termistores não se consegue retirar. Ao encaixar-se a peça pequena, damos a segurança necessária para a fixação da placa. O *O-ring* coloca-se e retira-se com facilidade apenas com uma ligueira força mecânica e, não sai da posição sem que dela seja retirado.

3.1.1 Verificação da Temperatura do *headspace*

Os LEDs foram uma opção, pois era necessário apenas um ligeiro aquecimento e o espaço a ocupar tinha de ser reduzido. Em relação à dissipação de calor, 150 MW é um valor

elevado em comparação com LEDs comuns. É um LED que funciona na gama de radiação infra-vermelha e tem dispersão de fotões de 20° em relação ao centro do LED. Como se verifica na figura 3.7.



Figura 3.7: Esboço da Electrónica e da emissão dos LEDs. Vista de frente, de topo e 3D, respectivamente.

Na figura 3.7, a verde está representada a parte electrónica e a vermelho a emissão de radiação pelos LEDs. A parte vermelha foi confinada no volume do *headspace*. Pode verificar-se que toda a superfície é irradiada.

CAPÍTULO 3. CONCEPÇÃO DA CÉLULA DE AQUISIÇÃO DIRECTA

Torna-se então necessário a verificação da temperatura atingida, assim como os valores máximos que se conseguem obter e quanto tempo se demora a obtê-los. Verificou-se estes parâmetros com uma experiência em que se colocaram termistores a furar uma placa isoladora de esferovite efectuando-se a partir daí várias medições de temperatura, como se verifica na figura 3.8.



Figura 3.8: Temperatura ao longo do tempo por cada termistor e a sua distribuição.

O gráfico de temperatura tem o aquecimento de cada termistor ao longo do tempo. O gráfico do termistor seis foi colocado à parte pois não se verifica subida da temperatura como em todos os outros. A distribuição dos termistores é a demonstrada na figura, pelos números de 1 a 5 dentro da célula, tendo ficado o 6 a verificar a temperatura ambiente. Pelo gráfico conseguimos perceber que a temperatura ambiente não teve uma alteração muito significativa apesar de se ter alterado. O termistor 1 e 5, assim como o 2 e 4 têm um comportamento semelhante e o termistor 3 central é o que aquece mais. Esta constatação está em conformidade com a distribuição dos LEDs e a sua dissipação de calor.

Para verificar se a temperatura medida pelos termistores da célula é correcta foi feita a seguinte verificação:

$$Erro = \sum_{j=1}^{2401} k_i - \left(\frac{a_i + b_i + c_i + d_i + e_i}{5}\right)$$
(3.1)

Foi feita uma medição segundo a segundo da temperatura dentro da célula de aquisição

que vai deste 0s até ao 2401s. Ao termistor 1 corresponde (a_i) , ao 2 (b_i) , ao 3 (c_i) , ao 4 (d_i) e ao 5 (e_i) , o (k_i) corresponde ao obtido pela célula. O Erro obtido após 2400 segundos é de $0.01^{\circ}C$.

3.2 Célula de aquisição directa e Unidade de controlo de Emissão

A construção da peça em Teflon $^{\textcircled{R}}$ foi feita pelo responsável da oficina do *Ed. I.* E o resultado é apresentado na figura 3.9.



Figura 3.9: Imagem comparativa da célula de aquisição concebida real em comparaçao ao seu esboço em 3D. São incluidas as vistas de frente, de baixo e de perfil.

A célula de aquisição ficou idêntica aos esboços. Após a concepção da peça a ergonomia de utilização confirmou ser bastante boa. Notou-se que uma pessoa comum perante a peça, utiliza-a intuitivamente pois a pega é simples, facilita a utilização e tem o tamanho ideal.

Após a concepção da célula de aquisição, a mesma foi baptizada de SnifferP (P significado potência). Foi concebido ainda um SnifferN (N significado de Normal), uma célula com LEDs de menor intensidade.

CAPÍTULO 3. CONCEPÇÃO DA CÉLULA DE AQUISIÇÃO DIRECTA

Por engenheiros da *NMT SA* foi criada a Unidade de Controlo de Emissão (ECU, do inglês Emission Control Unit) que é o instrumento representado na figura 3.10.



Figura 3.10: Unidade de controlo de emissão. 1) Temperatura que deve atingir; 2) Temperatura actual; 3) Humidade relativa, em %; 4) Potência dos LEDs.

A ECU tem um LCD pelo qual podemos monitorizar a tempo real a temperatura e a humidade no interior o dispositivo. Em 1) temos a temperatura que o utilizador escolheu para ser mantida, estando os LEDs sempre em funcionamento até a atingirem. No caso de a temperatura ultrapassar a desejada os LEDs desligam-se e começam um ciclo para manter a temperatura numa oscilação à volta da temperatura escolhida. Ligam, se a temperatura é inferior e, desligam se é superior. O mesmo acontece, aumentando e diminuindo a potência demonstrada em 4). Em 2) temos a média de temperatura observada pelos dois termistores. Em 3) a humidade relativa obtida pelo detector no centro do dispositivo. É importante ainda referir que a ECU teve de ser adaptada para cada *Sniffer*, pois o dispositivo *SnifferN* precisa de menos corrente do que o *SnifferP*.

CAPÍTULO 3. CONCEPÇÃO DA CÉLULA DE AQUISIÇÃO DIRECTA

O resultado é composto por um Sniffer P, um Sniffer
N, uma ECU e as respectivas conexões, visíveis na figura
 3.11.



Figura 3.11: SnifferP, SnifferN, ECU e respectivas conexões.

4

Material e métodos

A descrição do funcionamento do MCC-IMS será apresentada neste capítulo. O material e os métodos têm de ser divididos em duas secções. A primeira descreve a análise de Viton^{(\mathbb{R})} e Neopreno e a segunda engloba as análises às superfícies.

O MCC-IMS utilizado foi fornecido pela G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsyteme mbH e tem as propriedades apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados técnicos do MCC-IMS da G.A.S. GmbH

=

Principio de funcionamento	IMS
Método de ionização	Trítio (^{3}H)
${f Actividade}$	$300 \mathrm{MBq}$
Tipo de Coluna	OV-5 standard
Intensidade do Campo Electrico	400 V/cm
Limites de Detecção	Normalmente na ordem dos baixos ppb_v

4.1 Descrição do funcionamento



Apresenta-se na figura 4.1 o esquema representativo dos componentes do MCC-IMS.

Figura 4.1: Componestes do MCC-IMS utilizado.

A imagem apresenta os vários componentes do IMS. São eles, o *loop*, a coluna multicapilar e o tubo de deriva. Os EPCs (do inglês *electronic pressure controle*) são controladores do fluxo de gás inserido. O **EPC1** controla o fluxo do gás de deriva e o **EPC2** o fluxo do gás de arraste. O **P** é uma bomba utilizada para a aquisição de amostra. O **V** representa a válvula. E de **T1** a **T6** representam-se as temperaturas das respectivas zonas em que aparecem.

A válvula V têm duas configurações:

- a primeira, e na qual se encontra a maior parte do tempo, faz a ligação entre a entrada da amostra e o *loop*, ligando o *loop* à bomba, conexão que acaba numa saída do sistema. A outra ligação faz a união do controlador de fluxo ligado directamente à coluna multicapilar e ao tubo de deriva;
- a segunda configuração é utilizada para realizar análises. A válvula faz a conexão entre o controlador de fluxo (EPC2) e o *loop*, ligando-o ao MCC-IMS. A outra ligação une a entrada da amostra à bomba directamente.

A primeira configuração da válvula é a configuração *standard* ("close") e a segunda é a configuração para análise("open"). É desta maneira que vão ser referidas.

Para realizar uma medição inicia-se um sistema de aquisição, que pode ou não necessitar de preparação prévia. O sistema de aquisição liga-se à entrada da amostra e coloca-se a bomba a funcionar. Assim que o *loop* estiver preenchido pelo gás da amostra desliga-se a bomba e a válvula entra na configuração de análise , permitindo que o fluxo de gás controlado pelo EPC2 arraste a amostra do *loop* para a coluna multicapilar. Na coluna a amostra separa-se e entra aos poucos no tubo de deriva sendo analisada quase instantaneamente.

Após cada análise é necessário uma limpeza do sistema. Deste modo, criou-se um método de limpeza. Este consiste em limpar o *loop*, a coluna multicapilar e o tubo de deriva. Para a realizar criaram-se dois programas para utilização em sequência.

O primeiro, para limpar, o programa CLEANING_1, representado na tabela 4.2.

			0.0			-			
Spectra	\mathbf{Time}	\mathbf{V}	Р	\mathbf{R}	$\mathbf{E1}$	E2	T1	T2	$ \mathbf{S} $
15	$3{,}406~{\rm s}$	open							
66	$15{,}2~{\rm s}$	close					—		
67	$15{,}5~{\rm s}$	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4.2: Programa CLEANING_1

E o segundo, para verificar a limpeza, o programa VERIF_LIMPEZ, representados na tabela 4.3.

Spectra	Time	V	P	R	E 1	E2	T 1	T2	S
0	0 ms								
1	$231 \mathrm{ms}$			rec					_
13	$3,003 { m \ s}$	open							_
35	$8,085 \ { m s}$	close							_
261	01m00s			stop	_				_
262	01m01s	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4.3: Programa VERIF_LIMPEZ

Em ambas as tabelas temos os parâmetros "Spectra", "Time", "V", "E", "P", "R", "E1", "E2", "T1", "T2" e "S", que correspondem, respectivamente, ao número do espectro, ao tempo, à configuração da válvula, potência da bomba, gravação, fluxo de deriva, fluxo de arraste, temperatura no tubo de deriva, temperatura na coluna multicapilar e área para análise de substâncias conhecidas. É de notar que estas tabelas são retiradas directamente do aparelho, sem alterar o formato.

O número do espectro ("Spectra") indica o número de espectros realizados. O tempo ("Time") indica em unidades de ms, $s \in min$, o momento a partir do qual se inicia a análise.

Na válvula ("V") quando se diz "open" a configuração passa de *standard* a formato para análise e quando se diz "close" a configuração volta ao formato *standard*.

No campo correspondente à potência da bomba ("P") é indicada uma percentagem e "off" para desligar.

Os restantes parâmetros não são alterados a meio de nenhuma das experiências e são

Gás de arraste e de deriva	Azoto 5.0
Fluxo do gás de deriva	300 mL/min
Fluxo do gás de arraste	$25 \mathrm{~mL/min}$
Temperatura de T1 a T6	$40 \ ^{\circ}\mathrm{C}$
Averaging	10
Polaridade	Positiva $(2kV)$

sempre fixos à excepção dos fluxos que serão sempre indicados com o respectivo programa. as condições utilizadas são apresentadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condições utilizadas em análises e em verificações de limpeza

O parâmetro "Averaging" tem uma escala de 10. Esta é específica e corresponde a 231ms, o que significa que os espectros vão ser obtidos de 231ms em 231ms.

Surgiu a necessidade de serem criados dois programas, pois o programa CLEANING_1 para limpeza tem um fluxo do gás de arraste de 100ml/min e um fluxo do gás de deriva de 50ml/min. E o programa de VERIF_LIMPEZ tem de fluxo indicado na tabela 4.4. É importante o uso em sequência para verificar se o espectro ficou limpo, caso contrário a sequência é repetida até limpar por completo. Em caso de não se conseguir limpar por este método têm de se recorrer à limpeza completa do sistema que vem como opção do aparelho, sendo mesmo uma funcionalidade. O inconveniente desta opção é o factor tempo, pois é uma função que demora cerca de oito horas. A utilização do programa CLEANING_1 denomina-se de *flushing* do sistema.

4.2 Material e métodos para análise de emissões de Viton^(R) e Neopreno

Para todas as análises de Viton[®] e Neopreno foram utilizados os mesmos materiais e os mesmos métodos. Pequenas amostras de ~ 100mg foram inseridas nos frascos para serem armazenadas e posteriormente analisadas. Para estas análises foram preparadas cinco amostras de cada material, para cada temperatura. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, a 30°C e de 10°C em 10°C até aos 70°C. Foram analisadas cinco amostras, a seis temperaturas diferentes de dois materiais, contabilizando-se um total de sessenta análises. No entanto, antes de serem realizadas estas análises, foram feitos vários testes para decidir qual a melhor maneira de realizar a experiência. A conclusão foi que a amostra deverá mantida ou aquecida durante trinta minutos. A conexão entre o *headspace* e o aparelho será feita aos dez minutos para se poder racionalizar o tempo e realizar a sequência de limpeza. Assim, a sincronização do aparelho com o *headspace* dura vinte minutos.

Os frascos têm tampas de rosca com um septo pelo qual passa a seringa. Esta seringa entra em contacto com o *headspace*. Por tubagens o *headspace* é ligado ao MCC-IMS.

Foi criado um programa para realizar análises de três minutos, pois as experiências demonstraram ser suficiente. O programa foi denominado de EXP2_3MIN e foi criado a partir de um programa já existente, o EXP2 de cinco minutos. É um programa de aquisição de dados com o funcionamento descrito na tabela 4.5.

Spectra	Time	\mathbf{V}	P	R	E1	E2	T1	$\mathbf{T2}$	\mathbf{S}
0	0 ms		12%	_					
1	$231 \mathrm{ms}$			rec					
14	$3,234 {\rm ~s}$	open	off						
36	$8,316 \ { m s}$	close							
781	03m00s			stop					
782	03m01s	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4.5: Programa EXP2_3MIN

A bomba com a potência a 12% está a debitar 96ml/min, segundo a ficha técnica do aparelho. A bomba está a funcionar durante 3.234s o que significa que sugou ~ 5.174ml, enchendo o loop(5ml).

4.3 Análises com a célula de análise directa

A célula de análise é o instrumento utilizado, sendo o sistema de aquisição ligado ao MCC-IMS.

Para a célula foi desenvolvido um programa específico tendo em conta a características em termos de volume. Nesta fase teve de se decidir o comprimento do tubo de Teflon[®] para conectar à célula ao MCC-IMS e, simplesmente por ergonomia do laboratório decidiu-se por 75*cm* de comprimento.

Um programa teve de ser criado para a utilização da célula, com objectivo de ser feita a extracção do volume ideal, de modo a se encher o *loop* apenas com gás presente no *headspace*.

Assim, ao ligar ao bomba a 12% (96ml/min), é necessário saber quanto tempo esta necessita de estar ligada para que as moléculas que estejam no *loop* sejam apenas dos gases alvo. Sabendo que o tubo de Teflon[®] tem 75cm de comprimento e 0,075cm de raio, então tem um volume de $V_{tubo} = 1,325cm^3$ e o volume do *loop* é de 5ml, logo tem de se retirar no mínimo $V_{retirar} = V_{loop} + V_{tubo} = 6,325cm^3$. Com um débito de 96ml/min o tempo necessário é no mínimo 3,953s. Como foi referido anteriormente, devido ao "averaging", os espectros avançam de 231ms em 231ms. O que significa que só podem fazer alterações nos mesmos intervalos e ficou-se com os seguintes tempos:

- 4,158s que corresponde a 6,653ml
- 4,389 que corresponde a 7,022ml

Decidiu-se usar 4,389s para se ter a certeza que apenas o gás alvo está presente no *loop*. E assim criou-se o programa 4SNIFFER, representado na tabela 4.6.

Spectra	Time	V	Р	R	E1	E2	T1	T2	\mathbf{S}
0	$0 \mathrm{ms}$		12%						
1	$231 \mathrm{\ ms}$	—		rec					
19	$4{,}389~{\rm s}$	open	off						—
41	$9{,}471~{\rm s}$	close							
779	03 m 00 s			stop					
780	03m00s	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4.6: Programa 4SNIFFER

O programa tem os fluxo normais apresentados na tabela 4.4.

Usando o MCC-IMS, o programa, a célula e ainda um equipamento para um aquecimento mais forte, que também funciona por infravermelhos, foram realizados dois métodos de aquisição de dados. No primeiro era utilizando apenas a célula de aquisição directa que funciona como a análise realizada com as amostras de Viton[®] e Neopreno, ou seja, com 30 min de aquecimento e 20min de equilíbrio do *headspace* com o MCC-IMS. No segundo é realizado um aquecimento muito forte por irradiação por infravermelhos. Em seguida, coloca-se a célula e realiza-se a análise.

Assim todas as medidas realizadas apenas pela célula serão à temperatura de $30^{\circ}C$ e as realizadas pelo aquecimento da lâmpada de infravermelhos serão à temperatura de $50^{\circ}C$.

A montagem da experiência com a célula e o equipamento de aquecimento são apresentados na figura 4.2.



Figura 4.2: Montagem experimental e análise.

Imediatamente apó se atingir a temperatura desejada de $50^{\circ}C$ atravez do método de irradiação, analisa-se a superfície com o SnifferP-ECU acoplado ao MCC-IMS.

4.4 Aquisição e tratamento de dados

O aparelho MCC-IMS funciona em simultâneo com o *software* denominado $LAV^{(\mathbb{R})}$ (Labor-analyse-viewer), desenvolvido para empresa G.A.S.,Gmbh. Este programa permite fazer a interpretação e análise dos espectros obtidos. Neste projecto foi utilizada a sua versão 1.5.19. A visualização e o tratamento de dados de uma análise são feitos sob a forma de um mapa de cores, permitindo também a visualização simultânea de um espectro simples de mobilidade iónica. A acumulação destes espectros simples, que são obtidos a um tempo de retenção específico, dão origem ao mapa de cores final, ou seja ao espectro do MCC-IMS. A figura 4.3. mostra a janela do *software*, onde se pode visualizar o espectro do mapa de cores, o espectro de mobilidade ao longo do tempo de deriva e, o espectro ao longo do tempo de retenção.



Figura 4.3: Janela do *software* $LAV^{(\mathbb{R})}$. Na imagem aparece o *menu* com a área de interesse seleccionada e a zona de projectos onde se seleccionam os ficheiros e, ao lado os gráficos. Espectro de mobilidade iónica em mapa de cores, espectro de mobilidade em relação apenas ao tempo de deriva e outro em relação apenas ao tempo de retenção.

A obtenção dos dados, a selecção das zonas de interesse e o tratamento dos dados são realizados neste *software*.

Os gráficos apresentados na tese foram realizados recorrendo ao software KaleidaGraph[®].

O gráfico com três dimensões apresentado na figura 4.4 foi realizado recorrendo ao software Origin[®]. Este tipo de representação pode ser realizado para qualquer análise realizada.



Figura 4.4: Reresentação gráfica de um espectro em 3D.

Análise de Viton[®] e Neopreno

Elastómeros são polímeros de cadeia longa, que são capazes de sofrer ligaçãos cruzadas, o que é referido como vulcanização. O processo de vulcanização promove as ligações cruzadas das cadeias poliméricas através de ligações químicas que criam as propriedades de memória elástica e de borracha, pelo desenvolvimento de uma estrutura tridimensional rígida com resistência proporcional à quantidade destas ligações [25]. Assim, os termos polímero, elastómero e borracha são definidos, de acordo com a "Norma ISO 1382:1996 - Rubber Vocabulary". O polímero surge como uma substância composta por moléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou de várias espécies de átomos ou de grupos de átomos ligados entre si em quantidade suficiente para conferir um conjunto de propriedades que não variam de uma forma marcada por adição ou remoção de uma ou de algumas unidades constitutivas. Definem o elastómero como material macromolecular que recupera rapidamente a sua forma e dimensões iniciais, após cessar a aplicação de uma tensão. E, a borracha, como sendo um elastómero que já está ou pode ser modificado para um estado no qual é essencialmente insolúvel, se bem que susceptível de aumentar de volume num solvente em ebulição, tal como benzeno, metiletilcetona e etanol-tolueno azeotrópico, e que, no seu estado modificado, não pode ser reprocessado para uma forma permanente por aplicação de calor e pressão moderadas. [26] Os elastómeros são normalmente descritos por tipo ou família, dependendo do polímero de base utilizado na formulação. Estas classificações são resumidas pela norma ASTM D 1418 (American Society for Testing and Materials) na tabela 5.1.

Neste trabalho foram analisados dois tipos de elastómeros, o Viton[®] e o Neopreno. Ambos foram utilizados sobre a forma de O-rings, cuja análise prévia foi necessária de modo

Tabela 5.1: Classificações gerais dos elastómeros de borracha segundo as normas de nomenclatura, relevantes para a indústria da borracha, ISO/DIN (International Organization for Standards/Deutsches Institut fur Normung) e ASTM (American Society for Testing and Materials). Adaptada de [25]

Compostos de Elastómeros de borracha ,tipos e referências								
DescriçãoAbreviaçãoISO/DINNomesDesignaçõesgeral(ASTM 1418)1629atribuídosASTM D2000								
Fluorocarbono Cloropreno	FKM CR	FPM CR	Viton [®] Neopreno	HK BC, BE				

a interpretar a sua influência na amostra, uma vez que estes ficam em contacto com a sua parte superior.

A geometria simples é a característica principal de um O-Ring que, em conjunto com os elastómeros adequados seleccionados, resultam num baixo custo, de fácil utilização e num eficiente sistema de vedação. Os materiais elastómeros, quando comprimidos, reagem como um fluido de alta viscosidade, que transmite tensão aplicada em todas as direcções. Por conseguinte, o O-Ring serve como uma barreira, impedindo os caminhos de vazamento entre as superfícies de vedação. Os O-rings oferecem várias vantagens em relação a outros sistemas de vedação. São elas, a simplicidade de construção, dimensões do selo padronizados, grande variedade de materiais, adequação para aplicações estáticas e dinâmicas e, baixo custo devido ao grande volume de fabricação. A vedação é sempre alcançada através de uma compressão positiva ou pela acção de apertar, resultando numa deformação do O-Ring. A sua característica mais importante é, justamente, a resistência à compressão ou à deformação residual[27].

5.1 Neopreno

Na metade dos anos 20, cientistas da Alemanha, Inglaterra, Rússia e vários outros países trabalhavam no desenvolvimento de uma borracha sintética para substituir e atender a crescente demanda pela borracha natural. Os químicos da empresa Du Pont estavam a tentar desenvolver uma borracha a partir do butadieno. Como resultado de uma palestra apresentada no primeiro Seminário de Química Orgânica da American Chemical Society, pelo Padre Julius Nieuwland, Professor de Química da Universidade de Notre Dame, surgiu uma parceria comercial com os cientistas da Du Pont. Assim, após alguns anos de esforço identificou-se o monómero cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), que mais tarde foi polimerizado por Collins para policloropropileno, o produto comercializável. Em 1931 o policloropropileno foi comercialmente vendido sob a marca Duprene, com a sua primeira venda em Abril de 1932. Em 1936 o Duprene é renomeado para Neopreno. Desde o princípio do seu desenvolvimento,

descobriu-se que o elastómero de policloropreno possuía características semelhantes às da borracha natural. Ajustes e controlo da reologia, bem como da taxa de cura, permitiram o uso de cargas e plastificantes, necessárias para atender as especificações de uso. Devido à ocorrência de constantes modificações e adaptações no polímero básico, conforme a necessidade no mercado, o polímero de policloropreno tem vindo a manter a sua forte posição como elastómero de uso geral no mercado da borracha. Os tipos introduzidos no mercado em 1932 já não são mais fabricados e foram sendo substituídos ao longo dos anos. Hoje em dia, existem vários tipos de Neopreno (Tipos G, W, T, A e Dispersões Líquidas), com diferentes características[28].

Tal com dito anteriormente, a composição química básica do Neopreno é o policloropreno. A estrutura do polímero pode ser modificada por co-polimerização de cloropreno com enxofre e/ou 2,3-dicloro- 1,3-butadieno para produzir uma família de materiais com uma ampla gama de propriedades físicas e químicas. Através de uma selecção apropriada e formulação de tais polímeros, o misturador pode obter um desempenho óptimo para uma determinada utilização final. Neopreno está disponível como um sólido e como uma dispersão líquida. Apresenta grandes vantagens, como ser resistente à degradação pelo ozono, sol e tempo. Para além disso, tem um bom desempenho no contacto com óleos e produtos químicos, permanecendo útil sobre uma ampla faixa de temperatura. Mostra uma excelente resistência física, incluindo danos causados por flexão e torção e à queima inerente, melhor do que borrachas exclusivamente de hidrocarbonetos[29].

5.2 $Viton^{\mathbb{R}}$

O Viton[®] ou elastómeros de fluorocarbono foram introduzidos pela primeira vez em meados da década de 1950. Desde então, tornaram-se de grande importância na indústria, principalmente das técnicas de vácuo. Devido à sua boa resistência química, alta variação de temperatura e baixa compressão, a borracha de fluorocarbono é o desenvolvimento de um elastómero único, dos mais significativos na história recente. A faixa de temperatura de trabalho para o Viton[®] é considerada de -29 a 204°C, podendo atingir temperaturas de até 316°C, por períodos curtos de tempo. Na versão mais simples, os compostos de Viton[®] têm sido conhecidos para selar a 54°C, contudo em algumas aplicações especiais estáticas, o limite de temperatura baixa normal é de 26°C. Os O-rings de fluorocarbono devem ser considerados para o uso de vedantes em aeronaves, automóveis, instrumentos científicos e outros fluidos funcionais. Eles são amplamente utilizados em bombas de difusão em sistemas de vácuo e em tampas de rosca, em espectrómetros de massa e microscópios de electrões. O Viton[®] é recomendado para a maioria das aplicações[30].

O primeiro uso comercial do Viton[®] fluoroelastómero ocorreu em 1957, quando a Força Aérea dos EUA precisava de O-rings com a capacidade de selar a alta temperatura em fluidos agressivos, incluindo os combustíveis para os aviões, óleos lubrificantes de motor e fluidos hidráulicos. A confiabilidade dos materiais em condições extremas de exposição é um requisito primordial para a indústria aeroespacial e de serviço de aeronaves. No ar, a integridade de vedação absoluta é essencial. Hoje em dia, a grande maioria dos aviões comerciais e militares do mundo depende da confiabilidade e desempenho do Viton[®]. Revestimentos com base solvente de fluoroelastómeros de Viton[®] são a melhor escolha para selar, aderir e encapsular materiais onde outros elastómeros podem degradar ou falhar devido a altas temperaturas ou produtos químicos agressivos. Um revestimento flexível feito de Viton[®] pode estender o tempo de vida útil de substratos revestidos, protegendo-os de ambientes prejudiciais. Revestimentos de Viton[®] têm sido utilizados com sucesso na maioria dos materiais, incluindo metais e outros elastómeros. Em aplicações adesivas, os revestimentos de Viton[®] formam uma ligação forte que pode flectir sem falha após repetidos ciclos de temperatura e vibrações[31].

Viton[®] é resistente a óleos, meios aquosos e muitos outros fluídos. A gama de produtos químicos a que Viton[®] é resistente é tão ampla que é de longe mais fácil listar os poucos produtos químicos em que Viton[®] será quimicamente atacados ou dilatado. Em geral, cetonas de baixo peso molecular e ésteres vão dilatar um vulcanizado de Viton[®] e, de facto, as cetonas tais como metil-etil-cetona são utilizados como solventes para Viton $^{\textcircled{R}}$ não curado. Ésteres tais como o acetato de etilo são também utilizados como solventes para Viton $^{\textcircled{R}}$ (não curado). Quanto mais polar é um material, mais provável que este dilate o Viton[®]. Muito trabalho tem sido feito na área dos parâmetros de solubilidade para caracterizar o comportamento de expansão de diversos fluidos, por comparação de dispersão, ligação de hidrogénio e parâmetros de dipolo com os parâmetros correspondentes do elastómero. As aminas afectam o Viton[®] de maneira diferente das cetonas e ésteres. Geralmente, as aminas reagem com o esqueleto do polímero, resultando em fragilidade do vulcanizado. O alongamento irá cair significativamente e a dureza aumentar. As aminas são apenas um tipo de base. Em geral, as bases fortes, tais como o hidróxido de sódio, em concentrações relativamente elevadas irão degradar o Viton[®]. Em resumo, uma compreensão básica de química é útil no sentido de avaliar a resistência de um elastómero à expansão ou degradação. Porque o Viton $^{\textcircled{R}}$ é compatível com uma vasta gama de produtos químicos, combustíveis e solventes, pode reduzir-se os custos através do aumento da sua vida útil e da redução do tempo de inactividade não programado para vedações e seus componentes. A sua ampla compatibilidade também aumenta a versatilidade, ampliando as aplicações do produto[32].

O Viton[®] consiste em vários padrões essenciais e tipos especiais de polímeros com base na sua composição e teor em flúor. Os tipos diferem principalmente no desempenho da utilização final das peças feitas de Viton[®]. Cada tipo difere na sua capacidade de resistir ao aumento de permeação e volume, resistir ao ataque e propriedades de degradação causados por produtos químicos e fluidos. A escolha do tipo mais apropriado de Viton[®] a ser utilizado para determinada aplicação final será determinada segundo a sua utilidade e, em particular, se a peça acabada deve fornecer, resistência às aminas ou cáusticos, resistência a hidrocarbonetos fluídos ou flexibilidade a baixa temperatura (capacidade de manter uma selagem a baixa temperatura). A capacidade de desempenho da utilização final dos diversos tipos de Viton[®] difere principalmente em termo destes três factores[32].

5.3 Análise de Viton[®] e Neopreno

A análise ao Viton^{\mathbb{R}} e ao Neopreno foi realizada com o intuito de decidir qual seria o melhor material para utilizar na célula de aquisição directa. O factor mais importante é a obtenção de um espectro mais limpo com o menor número de picos de menor intensidade.

Após a extensa experiência que realizada para a detecção de emissões de ambos os materiais, uma selecção de espectros foi escolhida para representação geral dos acontecimentos. É demonstrada na figura 5.1.



Figura 5.1: Comparação entre Viton ${}^{\textcircled{R}}$ e Neopreno, a 50°Ce a 70°C

Consegue observar-se que o espectro de Neopreno em ambas as temperaturas apresenta mais picos e com maior intensidade. Na análise ao Viton^{\mathbb{R}} verifica-se que apesar de ter vários picos estes são de menor intensidade e mais definidos.

CAPÍTULO 5. ANÁLISE DE VITON[®] E NEOPRENO

Foi realizada uma análise aos picos presentes em ambos os espectros e foi criada a área de importância relativa, demonstrada na figura 5.2.



Figura 5.2: Área de importância relativa de Viton ${}^{\textcircled{R}}$ e Neopreno

A cada rectângulo corresponde pelo menos um pico de um material. Portanto foram detectados 18 áreas de importância. Para cada pico há um tempo de retenção e um tempo de deriva, havendo um coeficiente de mobilidade a relacioná-los e, por isso, há uma característica de mobilidade reduzida para cada região do espectro.

Como é mostrado na tabela 5.2.

Picos	Tempo de	Tempo de	K_0	$1/K_0$
	$\mathbf{Deriva}(ms)$	\mathbf{Reten} ção (s)	$(cm^2V^{-1}s^{-1})$	$(Vscm^2)$
1	10,463	$10,\!68375$	1,047014	$0,\!955097$
2	8,88275	$13,\!5135$	$1,\!234333$	0,810154
3	$8,\!43625$	$12,\!936$	$1,\!300051$	0,769201
4	7,76975	12,705	$1,\!412294$	0,708068
5	$10,\!38475$	$52,\!437$	1,054941	$0,\!94792$
6	9,2165	$57,\!057$	$1,\!189391$	0,840766
7	8,846	47,2395	1,23949	$0,\!806783$
8	$8,\!32625$	$53,\!823$	$1,\!31733$	0,759111
9	$8,\!293$	78,02025	$1,\!322644$	0,756061
10	8,4115	$104,\!1233$	1,3039	0,76693
11	10,233	$153,\!615$	1,070662	$0,\!934002$
12	$12,\!99475$	$149,\!8035$	0,842238	$1,\!187313$
13	$10,\!37$	$26,\!62275$	1,056449	$0,\!946567$
14	$12,\!5665$	$52,\!26375$	0,871055	$1,\!148033$
15	$10,\!46125$	$77,\!9625$	1,04719	$0,\!954937$
16	9,2545	$78,\!1935$	1,184481	$0,\!844252$
17	9,8095	96,73125	$1,\!117122$	$0,\!895157$
18	9,636	124,8555	$1,\!137342$	0,879243

Tabela 5.2: Mobilidade iónica reduzida dos elementos do Viton

A mobilidade dos analitos emitidos pelo Viton^{\mathbb{R}} e Neopreno é indicado na tabela, pico a pico. A intensidade destes picos é revelada no estudo realizado que aparece no anexo.

O gráfico da figura 5.3 corresponde a um pico característico de Neopreno.



Figura 5.3: Observações do pico #18 da área seleccionada: Gráfico e Imagem mostrando o comportamento dos materiais com relação à temperatura. Note-se que a intensidade (volts) tem um desvio padrão. Notar também que as imagens estão colocadas directamente abaixo da temperatura correspondente.

Como se pode observar esta área é característica do Neopreno após os $60^{\circ}C$ e, é estatisticamente diferente do Viton[®] que não aparece nesta zona.

Apresenta-se o gráfico correspondente a um pico característico de Viton $^{(\mathbb{R})}$ na figura 5.4.



Figura 5.4: Observações do pico #7 da área seleccionada: Gráfico e Imagem mostrando o comportamento dos materiais com relação à temperatura. Note-se que a intensidade (volts) tem um desvio padrão. Notar também que as imagens estão colocadas directamente abaixo da temperatura correspondente.

Nesta área há pequenas emissões de Neopreno e aos $70^{\circ}C$ o Viton[®] emite com uma diferença estatística do Neopreno.

Os resultados gerais do estudo realizado são apresentados de seguida. Este estudo está completo em anexo. Com excepção dos picos #2 e #4, todos os outros são limpos até aos $50^{\circ}C$, acima dos quais as emissões de ambos os materiais começam. É importante perceber que os picos #2 e #4 estão num tempo de retenção curto e numa zona de curto tempo de deriva, onde as contaminações do sistema devido ao ruído de fundo e aos septos dos frascos são possíveis de observar. O Neopreno aparece sozinho nos picos #15, #16 e #18. Já o Viton[®] aparece sozinho nos picos #7 e #13. Em todos os restantes, ambos os materiais coexistem. Os picos #5, #8, #9 e #14 são picos onde ambos os materiais aparecem, mas a intensidade do Neopreno é estatisticamente diferente de intensidade do Viton[®], sendo maior no Neopreno. Enquanto os picos #1, #3, #6, #10, #11, #12 e #17 apresentam ambos as mesmas intensidades e são estatisticamente iguais.

CAPÍTULO 5. ANÁLISE DE VITON[®] E NEOPRENO

Após um estudo intensivo da desgaseificação verificou-se que o espectro de Neopreno é estatisticamente mais intenso em geral e mais contaminado. Para a utilização da célula de aquisição directa é necessário que o espectro resultante da análise de um composto inerte seja um espectro limpo. Assim, para manter baixo o ruído de fundo é importante não subir acima da temperatura de 50°C, a partir do qual as emissões de Viton[®] se intensificam.

Como suma e, após todas as análises acima referidas, a ambos os materiais, chegou-se à conclusão que a escolha acertada para realização das análises às superfícies seria o Viton[®]. Tal facto, suportado também pela pesquisa bibliográfica efectuada, onde se descreveram vantagens e utilidades mais frequentes.

Deste modo, se desejarmos um aplicativo com resistência a bases, como cáusticos fortes e aminas primárias, bem como resistência a carbonilos de baixo peso molecular, como a acetona, o indicado será o Viton[®] Extreme ETP-600S[33].

6

Testes utilizando o sistema desenvolvido

Neste capítulo são apresentados os resultados e as suas discussões, em três categorias de análises realizadas. São elas, análises a dispositivos médicos, a superfícies sólidas em diferentes condições e verificações de limpezas. O objectivo destas análises é a verificação do funcionamento do sistema completo de SnifferP-ECU acoplado ao MCC-IMS. Todas as análises foram realizadas segundo a descrição na secção: Material e métodos para as análises com a célula de análise directa.

6.1 Emissões das Superfícies de dispositivos e equipamentos médicos

Os dispositivos analisados foram fornecidos pela *NMT SA*. A primeira análise foi realizada ao Corkgel, que é um dispositivo médico destinado à redução de pressão em doentes acamados e prevenção de úlceras de pressão [34]. O dispositivo tem uma forma toroidal e apresenta duas superfícies diferentes, às quais demos o nome de face superior e inferior.

O dipositivo é apresentado na figura 6.1.



Figura 6.1: Corkgel(a), face superior (b) e inferior (c)

Na imagem é visível a adaptação da célula ao Corkgel. Esta adaptação é conseguida devido à forma cilíndrica escolhida. O resultado está representado na figura 6.2.



Figura 6.2: Análise do Corkgel. Face superior e inferior.

A caracterização do Corkgel foi realizada e verificou-se que a face inferior liberta mais analitos que a face superior e, com maior intensidade. O espectro verificou-se muito parecido em ambas as faces, com excepção de alguns picos que aparecem apenas na face inferior.

Visualmente era evidente uma diferença entre os materiais constituintes da parte superior e da inferior. Segundo a bibliografia [34] o filme de revestimento do gel era de poliuretano. Tendo em conta os resultados acima apresentados, que comparam as duas partes verificam-se picos de maior intensidade na parte inferior significando portanto que esta teria uma alteração de concentração, do material constituinte, relativamente ao da parte superior.

As análises seguintes foram realizadas em sacos de recolha de VOCs. Existem vários tipos de sacos de recolha nomeadamente: Flex Foil, Kynar, Fluoro Film, sacos Tedlar pretos em camadas, sacos de Tedlar e sacos Flex Film, todos fabricados pela mesma empresa (SKC) e todos indicados para a recolha de compostos orgânicos voláteis [15]. No entanto, apenas três tipos de sacos foram analisados.
Os três tipos de escolhidos são Flex Foil, Tedlar e Flex Film, estes podem ser observados na figura 6.3.



Figura 6.3: Exemplo de sacos de recolha de VOCs. a)Flex Foil, b)Tedlar, c) Flex Flim. Imagem obtida de [15].

A análise feita ao saco Flex Film teve os resultados apresentados na figura 6.4.



Figura 6.4: Análise do Flex Film a 30°C e a 50°C

Pode observar-se o aparecimento de alguns picos, mas pouco relevantes sem provocarem grande alteração do espectro.

A análise feita ao saco Flex Foil teve os resultados observados na figura 6.5.



Figura 6.5: Análise do Flex Foil a 30°C e a 50°C

Pode observar-se a formação de um pico de grande intensidade.



A análise feita ao saco Tedlar teve os resultados apresentados na figura 6.6.

Figura 6.6: Análise de Tedlar a 30°C e a 50°C

Podem observar-se vários picos a aparecerem à temperatura de 50°C, no entanto são pouco intensos.

Em suma, comparando todos os tipos de sacos analisados pode dizer-se que o Flex Floil apresentou os piores resultados, ou seja, tanto a $30^{\circ}C$ como a $50^{\circ}C$ os espectros eram sujos tendo o de $50^{\circ}C$ um pico bastante intenso. Em relação ao Flex Film e ao Tedlar, pode afirmar-se que em ambos se intensificam as emissões a $50^{\circ}C$, como se pode verificar pelo espectro ligeiramente mais sujo. Mostram-se assim, ambos, bons meios de transporte para VOCs desde que, não sujeitos a temperaturas extremas de condicionamento. A temperatura de $50^{\circ}C$ foi escolhida para análise pois é passível de ser atingida em meios de transporte quando a temperatura ambiente se apresenta elevada e, se não houver condições correctas de acondicionamento dos sacos.

6.2 Verificação de limpeza

Nesta secção são demonstrados os resultados comparativos de duas compressas, sendo uma esterilizada e outra não. Desta maneira, tentamos verificar se a esterilização da compressa se apresenta como um processo eficaz.

Foi também analisada uma placa de aço inox, em dois momentos diferentes, contaminada e após a limpeza com TFD, um detergente desinfectante alcalino, utilizado em limpeza hospitalar.



Apresenta-se os resultados da análise das compressas na figura 6.7.

Figura 6.7: Análise de compressas, uma esterilizada e outra não.

Como se pode verificar, a compressa esterilizada contém apenas um pico que deve ser característico da mesma. Já no espectro da compressa não esterilizada são observados vários picos que não aparecem na esterilizada.

Foi realizada uma análise de verificação de limpeza de aço inox. A escolha deste material foi feita de modo a representar todos os dispositivos médicos que necessitem de desinfecção para serem utilizados. Neste caso em específico, o processo de limpeza consistiu em limpar com TFD um detergente alcalino utilizado em ambiente hospitalar. Os resultados obtidos na limpeza do aço inox com TFD são apresentados na figura 6.8.



Figura 6.8: Limpeza de Aço Inox, contaminado e limpo com TFD

A contaminação da placa de aço inox é proveniente de um *spray* utilizado para protecção de materiais, propositadamente utilizado. É de notar que antes da utilização do detergente TFD, foi testado outro, um detergente multi-usos comum. Com este último, os picos referentes à contaminação mantiveram-se.

Em suma, apenas o TFD foi capaz de eliminar a contaminação do *spray*, mostrando-se um detergente hospitalar muito eficiente e de rápida utilização, suportado pelo desaparecimento dos picos do espectro.

6.3 Emissão de VOCs a partir de superfícies sólidas de mobiliário a diferentes condições

A análise de superfícies de mobiliário é feita porque existe como referência o artigo [18] que obteve os resultados presentes na figura 6.9.



Figura 6.9: Emissões da superfície de madeira, sinal obtido com um MCC-UV-IMS. Figura adquirida de [18].

Estes picos foram obtidos com os parâmetros representados na tabela 6.1.

Principio de funcionamento	IMS
Método de ionização	radiação UV, $10.6eV$
Comprimento do tubo de deriva	120mm
Tempo de abertura	1ms
Tempo de espera	100ms
Intensidade do campo eléctrico	290V/cm
Fluxo do gás de deriva	100mL/min de ar
Fluxo do gás de arraste	100mL/min de ar
Condições standard	50% de humidade relativa, $23^{\rm o}C$

Tabela 6.1: Parâmetros experimentais do MCC-UV-IMS

CAPÍTULO 6. TESTES UTILIZANDO O SISTEMA DESENVOLVIDO

Na figura 6.9 estão representados os resultados obtidos no artigo [18] e na figura 6.10 apresentam-se os resultados obtidos na sequência do trabalho com o SnifferP-ECU acoplado ao MCC-IMS.



Figura 6.10: Emissões da superfície de madeira, sinal obtido com o Sniffer P-ECU acoplado ao MCC-IMS. Análise realizada
a $30^{\rm o}C$ e a $50^{\rm o}C$

Pode observar-se que aos $50^{\circ}C$ aparecem uma grande quantidade de picos que não estão presentes aos $30^{\circ}C$. Apesar dos estudos realizados anteriormente terem feito análise apenas à temperatura ambiente, decidiu-se também realizar a análise a $50^{\circ}C$ uma vez que, através de alguns aparelhos electrónicos em sobreaquecimento, as mesmas se podem atingir neste tipo de superfície.

Vamos realizar uma análise detalhada apenas do espectro a $30^{\circ}C$, para simplificar e também por ser a essa a temperatura que as mobílias atingem, mais frequentemente.



Foi seleccionada a área de interesse da madeira e representada na figura 6.11.

Figura 6.11: Área de importância da madeira

A tabela 6.2 representa a análise dos picos quanto à mobilidade iónica.

Picos	Intensidade (V)	Tempo de Deriva(ms)	Tempo de Retenção(s)	K_0 ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	$1/K_0$ (Vs/cm ²)
1	0,545	8,56	17,094	$1,\!281146$	0,780551
2	0,593	$8,\!913$	$32,\!802$	$1,\!23012$	$0,\!812929$
3	0,305	9,766	$29,\!337$	$1,\!122124$	$0,\!891167$
4	0,298	9,766	$32,\!802$	1,122124	$0,\!891167$
5	1,015	$11,\!566$	$31,\!416$	$0,\!946731$	$1,\!056266$
6	0,244	$13,\!1$	$31,\!416$	0,835445	$1,\!196967$
7	0,469	8,72	63,756	$1,\!257504$	0,795226
8	0,336	$9,\!426$	$63,\!294$	1,162815	0,859982
9	0,237	$11,\!94$	$63,\!294$	$0,\!916952$	1,09057
10	0,283	8,706	85,701	$1,\!259537$	0,793942

Tabela 6.2: Mobilidade iónica reduzida dos elementos da Madeira

CAPÍTULO 6. TESTES UTILIZANDO O SISTEMA DESENVOLVIDO

O cálculo da mobilidade reduzida foi realizado juntando as equações 2.1, 2.10, 2.2 e uma correcção do tempo de deriva ficando com a seguinte equação:

$$K_0 = \left(\frac{l_d}{t_{dcor} \times E}\right) \left(\frac{P_d}{101}\right) \left(\frac{273}{T_d}\right) \tag{6.1}$$

Em que *E* corresponde à intensidade do campo eléctrico e P_d é a pressão no tubo de deriva. Como as análises são feitas à pressão ambiente a fracção $\frac{P_d}{101}$ é igual a 1. O parâmetro T_d corresponde à temperatura no tubo de deriva que é sempre constante e igual a 313*K*.

O valor t_{dcor} , correcção do tempo de deriva corresponde à equação:

$$t_{dcor} = t_d - 0.5 \times \Delta t \tag{6.2}$$

Em que Δt corresponde a 100 μs e t_d corresponde aos tempos de deriva indicados na tabela 6.2.

Entre o estudo realizado por Vautz e Baumbach (estudo 1) [18] e este apresentado (estudo 2), ambos sobre emissão de substâncias voláteis madeira, existem comparações possíveis. Apesar da fonte de ionização, da célula de aquisição e dos fluxos serem diferentes ambos utilizaram o conjunto MCC-IMS. Neste ponto é importante esclarecer que o estudo 1 representa um tubo de deriva com 12cm de comprimento enquanto no 2 esse é de apenas 5cm. É de verificar que em ambos os estudos aparecem dois picos intensos com o mesmo tempo de retenção e três picos em sequência com o mesmo tempo de deriva. Esta semelhança de resultados aponta para um funcionamento válido da célula de aquisição acopolado ao MCC-IMS.

CAPÍTULO 6. TESTES UTILIZANDO O SISTEMA DESENVOLVIDO

7

Conclusões e perspectivas futuras

O MCC-IMS poderia ser descrito como uma nova tecnologia no campo da medicina e da biologia. A complexidade das amostras que têm sido analisadas nestes campos estão a aumentar de dia para dia. Com a complexidade crescente, a ciência que pode ser incorporada nestes campos é enorme. O estudo realizado abre caminho para um trabalho interessante no futuro campo da física, química e engenharia.

Ao longo do tempo da realização da tese foi efectuada aprendizagem do funcionamento do MCC-IMS.

A célula de aquisição directa foi desenvolvida com o objectivo de acoplar ao aparelho analítico e proporcionar análises de superfícies. Assim, é importante salientar que o conjunto SnifferP-ECU acoplado MCC-IMS permite a análise de emissões em superfícies sólidas. A célula foi concebida de forma a homogeneizar as condições ambientais externas, permitindo detectar analitos relevantes, em misturas complexas com um limite de detecção ppb_v , a pressão ambiente. Na concepção da célula a geometria desenvolvida teve um largo processo de optimização. São parâmetros como o volume, a quantidade de amostra necessária e o controlo dos parâmetros que permitem obter padrões específicos. Foi ainda concebida para ser móvel, de forma a permitir medições de superfícies no local e em tempo real. As capacidades deste sistema em conjunto foram testadas e são comparáveis ao descrito na literatura. Devido à alta sensibilidade e selectividade deste método, mostra-se adequado à investigação de contaminantes libertados pelas superfícies.

De modo geral os objectivos da presente dissertação foram cumpridos. Os testes realizados com a célula de aquisição implementada mostram capacidades semelhantes à descrita na literatura. Testes teóricos e práticos mostraram que a célula implementada apresenta as funcionalidades desejadas.

Os contaminantes numa superfície podem fornecer uma quantidade variada e extremamente importante de informação (acerca da emissão de analitos destas superfícies). A visualização dos narizes electrónicos na comunidade científica ainda é olhada com desconfiança mas com o aumento de número de estudos esta tendência tem estado a melhorar, tendo esta dissertação apresentado mais um contributo para tal.

Esta técnica consegue detectar a presença e distinguir concentrações de VOCs , no entanto não consegue discriminar quais são esses contaminantes. Faltam estudos que permitam a identificação dos analitos a partir do espectro de mobilidade.

Na presente dissertação estudou-se e analisou-se a desgaseificação dos O-rings de Viton[®] e de Neopreno, onde se concluiu que o Viton[®] é o indicado para utilização no sistema.

Para verificar a funcionalidade do dispositivo de aquisição foram caracterizadas várias superfícies, que permitiram obter dados experimentais sobre as emissões das mesmas.

Com os resultados obtidos a partir da análise ao Corkgel verificou-se que ambas as faces são compostas por materiais parecidos ou iguais, mas a concentração na face inferior é superior o que está de acordo com a literatura que diz apenas que as películas são formadas por diferentes concentrações de poliuretano.

Com os resultados obtidos das amostras dos sacos de armazenamento de VOCs , Tedlar, Flex Film e Flex Foil, podemos concluir que todos libertam substâncias a $50^{\circ}C$ que vão contaminar o espectro. A $30^{\circ}C$ o Tedlar e o Flex Film são bons sacos de transporte pois apresentam um espectro limpo. No entanto, o Flex Foil é um saco que apresenta sempre um espectro contaminado em ambas as temperaturas analisadas.

Através da análise de compressas esterilizadas e não esterilizadas verificamos que com o processo de esterilização a eliminação dos picos é conseguida. Esta experiência pode ser a base de uma grande quantidade de estudos em inúmeros dispositivos médicos e objectos esterilizados e, consequente verificação de contaminação nos mesmos.

A verificação da limpeza do TFD foi também uma confirmação que este detergente é bastante eficaz, servindo o seu propósito. A sua utilização em limpeza hospitalar faz dele um detergente muito importante na desinfecção de certos locais e, prevenção de contaminações cruzadas.

Com o estudo da madeira verificou-se a potencialidade da célula de aquisição que demonstra ter capacidade de obter espectros com características semelhantes aos obtidos na literatura.

Podemos concluir com estes testes que o dispositivo detecta emissões em condições ambientais diferentes.

Um objectivo futuro será a realização do estudo estatístico em condições fora do laboratório, assim como a detecção de substâncias tóxicas e de VOCs libertados por microorganismos biológicos como fungos e bactérias.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O dispositivo tem boas perspectivas de futuro, pois as possibilidades do SnifferP-ECU acoplado ao MCC-IMS foram quase ilimitadas. Com a portabilidade do sistema, todas as características deste método analítico, com os respectivos testes apresentados, pode concluir -se que este sistema é apropriado para medições de superfícies e capaz de detectar as emissões provenientes das mesmas. No futuro existem também grandes perspectivas em análises da qualidade do ar hospitalar. CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Bibliografia

- [1] G. Eiceman and Z. Karpas, *Ion mobility spectrometry*, vol. 1. CRC, 2005.
- [2] W. Vautz, J. Baumbach, and E. Uhde, "Detection of emissions from surfaces using ion mobility spectrometry," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 384, no. 4, pp. 980– 986, 2006.
- [3] J. Baumbach and M. Westhoff, "Ion mobility spectrometry to detect lung cancer and airway infections," *Spectroscopy Europe*, vol. 18, no. 6, pp. 22–27, 2006.
- [4] H. Borsdorf and G. Eiceman, "Ion mobility spectrometry: principles and applications," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 41, no. 4, pp. 323–375, 2006.
- [5] J. Stach and J. Baumbach, "Ion mobility spectrometry-basic elements and applications," Int J Ion Mobility Spectrom, vol. 5, pp. 1–21, 2002.
- [6] W. Vautz, D. Zimmermann, M. Hartmann, J. Baumbach, J. Nolte, and J. Jung, "Ion mobility spectrometry for food quality and safety," *Food additives and contaminants*, vol. 23, no. 11, pp. 1064–1073, 2006.
- [7] W. Vautz, J. Nolte, R. Fobbe, and J. Baumbach, "Breath analysis-performance and potential of ion mobility spectrometry," *Journal of Breath Research*, vol. 3, no. 3, p. 036004, 2009.
- [8] H. Borsdorf, T. Mayer, M. Zarejousheghani, and G. Eiceman, "Recent developments in ion mobility spectrometry," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 46, no. 6, pp. 472–521, 2011.
- J. Baumbach, "Process analysis using ion mobility spectrometry," Analytical and bioanalytical chemistry, vol. 384, no. 5, pp. 1059–1070, 2006.
- [10] Z. Karpas, "Ion mobility spectrometry: A tool in the war against terror," Bulletin of the Israel Chemical Society— Issue No, 2009.
- [11] Q. Educação, "Aminas e amidas." http://www.qieducacao.com/2012/02/aminas-e-amidas.html, Outubro 2012.
- [12] P. Silva, "Introdução a química orgânica." http : $//www2.ufp.pt/ \sim pedros/qo2000/intro.htm$, Outubro 2012.

- [13] P. Silva, "The sun produces muon neutrinos flux without neutrino oscillations." http: //www.philica.com/printer_article.php?article_id = 126, Outubro 2012.
- [14] J. Turner, Atoms, radiation, and radiation protection. Vch Pub, 2007.
- [15] H. Ferreira, "Caracterização de sacos tedlar® e flex film de recolha de ar exalado," 2011.
- [16] D. S. Sielemann, "Flavourspec for the detection of food and beverages."
- [17] J. Baumbach, G. Eiceman, D. Klockow, S. Sielemann, and A. Irmer, "Exploration of a multicapillary column for use in elevated speed gas chromatography," *International journal of environmental analytical chemistry*, vol. 66, no. 4, pp. 225–239, 1997.
- [18] W. Vautz, S. Sielemann, E. Uhde, and J. Baumbach, "Detection of emission from material surfaces using ion mobility spectrometry," Int. J. Ion Mobility Spectrometry, vol. 7, pp. 30–34, 2004.
- [19] R. Koczulla, A. Hattesohl, S. Schmid, B. Bödeker, S. Maddula, and J. Baumbach, "Mcc/ims as potential noninvasive technique in the diagnosis of patients with copd with and without alpha 1-antitrypsin deficiency," *International Journal for Ion Mobility* Spectrometry, vol. 14, no. 4, pp. 177–185, 2011.
- [20] V. Vassilenko, "Non-invasive biomonitorin of human health: Technical developments in breath analysis," Outubro 2010.
- [21] M. Menéndez, R. Garrido-Delgado, L. Arce, and M. Valcárcel, "Direct determination of volatile analytes from solid samples by uv-ion mobility spectrometry," *Journal of Chromatography a*, vol. 1215, no. 1, pp. 8–14, 2008.
- [22] G. Eiceman, H. Schmidt, J. Rodriguez, C. White, E. Krylov, and J. Stone, "Planar drift tube for ion mobility spectrometry," *Instrumentation Science and Technology*, vol. 35, no. 4, pp. 365–383, 2007.
- [23] S. Holopainen, M. Nousiainen, O. Anttalainen, and M. Sillanpää, "Sample-extraction methods for ion-mobility spectrometry in water analysis," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012.
- [24] A. Roth, Vacuum sealing techniques. American Inst. of Physics, 1997.
- [25] "Rubber compounds." http://www.elderrubber.com/material.htm, Outubro 2012.
- [26] M. M. Gomes, "Introdução aos polímeros, elastómero e borracha." http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php.
- [27] Seal&Design, "O-rings." http://www.sealanddesign.com/category/O-Rings/2.html, Outubro 2012.

- [28] MatériaTécnica, "Policloropreno." http://www.borrachaatual.com.br/materiatecnica /54/mattec54.pdf, Outubro 2012.
- [29] DuPont, "Neoprene polychloroprene." http://www.dupontelastomers.com/Products /Neoprene/neoprene.asp, Outubro 2012.
- [30] ScientificIsntrumentationServices, "Viton® and kalrez® composition o-rings." http://www.sisweb.com/vacuum/o-rings/viton.htm, Outubro 2012.
- [31] DuPont, "Aerospace." http://www.dupontelastomers.com/Products/Viton/aero.asp, Outubro 2012.
- [32] DuPont, "Performance info." http://www.dupontelastomers.com/Products/ Viton/techInfo.asp, Outubro 2012.
- [33] DuPont, "Dupont viton extreme etp-600s." http://www.dupontelastomers.com/ literature/viton/B593AF4AF6AC84CA08257900D3712585.pdf, Julho 2010.
- [34] D. Rodrigues, "Marcação ce, optimização e caracterização de uma superfície de redução de pressão para doentes acamados," 2007.

BIBLIOGRAFIA