



Aplicação GC-MS/GC-FID à determinação do teor de COV em tintas base aquosa

Silva, H. M., Rodrigues, M. P., Eusébio, M. I.

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Departamento de Materiais – Núcleo de Materiais Orgânicos
Av. do Brasil, 101 - 1700-066 Lisboa
hmsilva@lneec.pt

INTRODUÇÃO

A presença de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) em tintas e vernizes, nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, fez com que a Comissão Europeia restringisse os seus teores nestes produtos. O Decreto-Lei n.º 181/2006 de 6 de Setembro (transposição da Directiva nº 2004/42/CE) estabelece os limites do teor de COV que podem ser utilizados em tintas e vernizes e define os métodos para a sua determinação, a EN ISO 11890-2 e a ASTM 2369:2004 (quando presentes solventes reactivos). No método EN ISO 11890-2 é extremamente importante que a sua interpretação e aplicação conduza a resultados representativos. Salientam-se assim neste estudo aspectos a ter em conta como a identificação dos COV presentes, para a determinação dos factores de resposta de cada composto, a adequada preparação da amostra (nomeadamente a escolha do solvente de diluição) e a selecção correcta de variáveis como o composto marcador e a coluna capilar.

METODOLOGIA

A norma ISO 11890-2 define a metodologia para a determinação do teor COV por Cromatografia Gasosa. A preparação da amostra e a selecção das variáveis como composto marcador/coluna capilar dependem do tipo de amostra.

Preparação da amostra

A selecção do solvente de diluição (tetrahydrofurano ou metanol) depende da tinta.



Principais características:

- Solubilizar a amostra
- Pico de eluição deve ser a um tempo de retenção diferente do tempo de retenção dos COV presentes

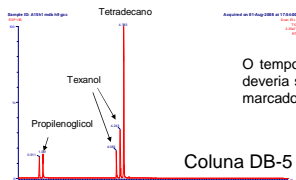
Nas tintas analisadas seleccionou-se o metanol como solvente de diluição.

Sistema composto marcador/coluna

Segundo a legislação europeia, COV são os compostos orgânicos com ponto de ebulição (p. eb.) até 250 °C, à pressão atmosférica. Para a quantificação do teor de COV é utilizado um composto marcador com p. eb. igual a 250 °C±3 °C que define o limite (tempo de retenção no cromatograma) a partir do qual os compostos não são considerados COV.

A selecção do composto marcador depende da coluna capilar utilizada.

Exemplo de um sistema coluna (DB-5) / composto marcador não adequado:



O tempo de retenção do Texanol com p. eb. 255-260°C deveria ser superior ao tempo de retenção do composto marcador Tetradecano com p. eb. 252,6 °C

O Texanol (designação comercial do composto 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monosobutirato) é uma mistura de dois isómeros (o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monosobutirato e o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-3-monosobutirato)

O sistema coluna DB-1 e composto marcador Adipato de dietilo utilizado na identificação dos COV (ver secção identificação) ainda não é o adequado visto um dos picos do Texanol eluir antes do composto marcador.

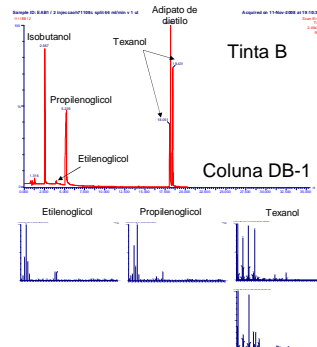
Nas tintas estudadas (tintas base aquosa) o sistema coluna DB-1301 e composto marcador Adipato de dietilo (p. eb. 251 °C) demonstrou ser adequado (ver secção quantificação).

Seleccionadas as variáveis para a análise e para a preparação da amostra e identificados os COV por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS), quantificaram-se os COV por Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

RESULTADOS

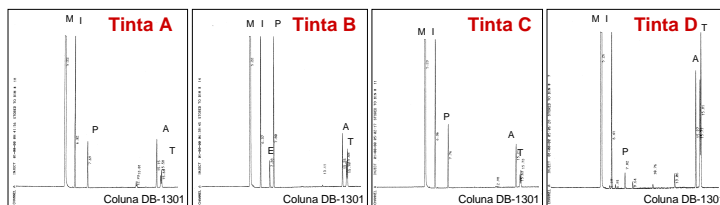
Identificação dos compostos por GC-MS

Tinta	Solventes	
A	-	Propilenoglicol Texanol
B	Etilenoglicol	Propilenoglicol Texanol
C	-	Propilenoglicol Texanol
D	-	Propilenoglicol Texanol



COVs
p. eb. < 250 °C

Quantificação por GC-FID



Legenda: M – Metanol; I – Isobutanol (padrão interno); E – Etilenoglicol; P – Propilenoglicol; A – Adipato de dietilo (composto marcador); T – Texanol

Tinta	%P	%E	COV (g/l)			
			Determinado	Indicado pelo fabricante	Limite DL 181/2006 (A partir 1.1.2007)	Limite DL 181/2006 (A partir 1.1.2010)
A	3,1	-	43,6	44,5	75	30
B	9,5	2,4	154,5	137,4	150	100
C	3,3	-	53,1	≤ 67	75	30
D	0,2	-	5,50	≤ 37	75	30

A análise da tinta D não permitiu identificar todos os outros COV presentes na tinta. Admitiu-se para estes compostos, no cálculo do teor de COV, um factor de resposta igual a 1, como previsto na norma. Verificou-se que a massa dos COV não identificados nesta tinta é da mesma ordem de grandeza da massa do propilenoglicol, podendo o resultado final não corresponder ao real. Este parâmetro (factor de resposta) poderá ser crítico para tintas com teor COV próximo do limite estabelecido na legislação.

CONCLUSÕES

O estudo permitiu verificar que embora a norma EN ISO 11890-2 defina a metodologia para a determinação do teor COV por Cromatografia Gasosa, a diversidade e complexidade dos produtos em causa faz com que a abordagem tenha que ser feita individualmente, sendo necessário, antes da quantificação do teor de COV, uma análise prévia da tinta para a definição dos parâmetros e condições de ensaio e para a identificação dos COV presentes em cada tinta.

Na análise das tintas concluiu-se que apenas a tinta D se encontrava dentro dos limites legais actualmente em vigor.

REFERÊNCIAS

- [1] Silva, H. M., Rodrigues, M. P., Eusébio, M. I., Tintas de base aquosa – Metodologia para a determinação do teor de compostos orgânicos voláteis (COV), Relatório 143/2009 – NMO, LNEC, 2009
- [2] Nakashima, H., Volatile Organic Compound (VOC) analysis and Anti-VOC Measures in Water-based Paints, Journal of health science, 53 (3) 311-319, 2007.
- [3] G. Gasperini, F. Bulian, C. Pagella, Le metodiche di controllo del contenuto di VOC nei prodotti al solvente, Eurocoat, Génova-Italia, 2007.
- [4] EN ISO 11890-2 Paints and varnishes – Determination of volatile organic compound (VOC) content – Part 2: Gas chromatographic method (ISO 11890-2:2006)
- [5] ASTM D2369-04 Standard Test Method for Volatile Content of Coatings