



ANALISADOR DE HIDROCARBONETOS

Manual do Utilizador

AMBICARE INDUSTRIAL, S.A.

Parque Industrial da Mitrena - Lote 75
2910-738 Setúbal • Portugal

Telef: (+351) 265 719 830

Fax: (+351) 265 719 831

E-mail: ambicare@ambicare.com

<http://www.ambicare.com>

Nota do autor: O método de utilização a aqui descrito é uma tradução livre a partir do original. Esta tradução é da inteira responsabilidade do Eng. Téc. Nuno Dias. Apenas deve servir de consulta a nível interno para a empresa AMBICARE INDUSTRIAL, S.A. e não para ser referenciada ou transcrita. Não dispensa a consulta do original. Mais informações em www.dexsil.com

Índice

Introdução ao Sistema PetroFLAG de Análise aos Hidrocarbonetos3
Preparação do Sistema PetroFLAG de Análise aos Hidrocarbonetos6
Preparação da Amostra6
Calibração6
Preparação do Branco e do Padrão6
Procedimento do Ensaio PetroFLAG8
Preparação do Equipamento / PetroFLAG9
Escolha do Factor de Resposta Correcto9
Análise de Amostras com Altas Concentrações11
Conversão do Factor de Resposta para Valores Pré-Determinados11
Efeitos da Temperatura nas Medições11
Manuseamento do Equipamento13
Seleção da Curva de Calibração14
Leitura do Branco e do Padrão14
Leitura de Valores14
Potência exigida15
Exemplos de Operações de Análise16
Operação Padrão16
Operação Padrão – Mudar o Factor de Resposta sem Recalibração16
Operação Padrão com Recalibração18
Condições Especiais de Operação19
Operação do Medidor Depois das Baterias Terem Sido Desligadas19
Medidor Desligado Noutro Modo19
Sugestões de Ajuda e Precauções de Segurança20
Anexo B: Comparação com Métodos Laboratoriais22
Anexo C: Determinação do Factor de Resposta de Hidrocarbonetos Não Listados na Tabela 123
Anexo D: Condições de Erro24
Anexo E: Especificações do Medidor25

Introdução ao Sistema PetroFLAG de Análise aos Hidrocarbonetos

NOTA: POR FAVOR, LEIA O MANUAL TODO ANTES DE TENTAR EFECTUAR ESTE TESTE.

O sistema **PetroFLAG** de análise aos hidrocarbonetos é uma ferramenta com um amplo espectro analítico, adequado para qualquer tipo de contaminações por hidrocarbonetos, independentemente da fonte ou estado de degradação¹. Ao contrário de outros métodos de análise, o sistema **PetroFLAG** não tem por objectivo detectar compostos específicos, tais como BTEX (Benzeno, Tolueno, Etibenzeno e Xileno) ou PNA's (Aromáticos Polinucleares) que possam fazer parte de alguma mistura de hidrocarbonetos. Isto faz com que o **PetroFLAG** seja um método analítico muito versátil que pode ser usado na maior parte de derrames com hidrocarbonetos, sem conhecimento prévio da existência de BTEX ou PNA's no contaminante. O **PetroFLAG** usa uma patente química pendente para responder ao maior alcance possível dos hidrocarbonetos. Como resultado, o **PetroFLAG** é mais sensível aos hidrocarbonetos pesados, tais como óleos e massas lubrificantes e menos sensível aos hidrocarbonetos mais leves, mais voláteis, como os combustíveis. O **PetroFLAG** foi especialmente projectado para o utilizador poder seleccionar, no terreno, o factor de resposta apropriado para o contaminante suspeito. O factor de resposta para um determinado número de contaminantes está listado na Tabela 1. Usando o factor de resposta seleccionado, o analista compensa a resposta relativa de cada análise e dispõe da concentração correcta em ppm. As curvas de resposta, para alguns hidrocarbonetos contaminantes típicos, estão representadas no gráfico do Anexo A.

Todos os métodos químicos frequentemente usados, para análise dos hidrocarbonetos no solo, quer sejam métodos de campo ou métodos laboratoriais, dependem da extracção por solvente para remover os hidrocarbonetos da amostra de solo. A eficiência da extracção, para cada método, é em função do solvente usado e do procedimento de extracção, e, além disso, depende de muitos outros factores como o tipo de solo, conteúdo de água, pH, etc.. Muitos métodos **EPA SW-846** usam solventes clorados ou com Freon como solventes de extracção. Estes solventes foram inicialmente escolhidos pela sua eficiência de extracção para compostos orgânicos polares e podem não ser apropriados para os hidrocarbonetos. Consequentemente, medidas especiais têm de ser tomadas para estes métodos de laboratório, quando o solo está molhado². A eficiência de extracção pode ser tão baixa como 1 %³ em alguns casos.

O solvente de extracção usado no **PetroFLAG** foi cuidadosamente desenvolvido para dar eficiências de extracção consistentes, acima do alcance do tipo de solos e das condições que normalmente se encontram no campo. O solvente do **PetroFLAG** não contém clorofluorcarbonos ou solventes clorados e a eficiência de extracção não é afectada pela mistura de solo, na maior parte dos casos até à saturação.

¹ Óleo dos travões e óleo hidráulico não serão detectados pelo sistema **PetroFLAG**.

² USEPA SW846, Método 3550A, Extracção Ultrasónica, Rev. 1, Novembro 1992.

³ Lee, W.E. III, Houchin, C.A. e Albergo, N., "TRPH Discrimination of Petroleum and Nonpetroleum Organic Materials", American Environmental Lab, Dezembro 1993.

Devido ao grande alcance de resposta do sistema **PetroFLAG**, existem situações em que indicará uma maior concentração de hidrocarbonetos em comparação com valores de outros métodos. Isto pode ser devido à alta eficiência de extracção da solução de extracção do **PetroFLAG** ou ao amplo alcance de resposta do sistema de detecção. Por exemplo, o **Método 8015B, SW-846**, opera apenas num pequeno campo de alcance de hidrocarbonetos, tipicamente os “Diesel” ou “Gasolina”. Este método não detecta óleos ou massas lubrificantes, a não ser que o analista mude de método e procure especificamente por compostos pesados. Ao requer o **Método 8015B** para o alcance dos hidrocarbonetos “Diesel”, pode dar origem a um relatório que contenha menos hidrocarbonetos que o total de hidrocarbonetos contaminantes, se estiverem presentes óleos ou massas lubrificantes. O **Método 418.1** é um método mais geral e detecta qualquer composto extractível de Freon que contenha uma ligação C-H. Este método tem eficiências de extracção relativamente baixas em muitos tipos de solo. Para uma discussão mais completa acerca da comparação entre os métodos de detecção de hidrocarbonetos, veja o Anexo B.

O sistema **PetroFLAG** responde ao alcance completo dos hidrocarbonetos; além disso, também irá detectar alguns compostos naturais parecidos com hidrocarbonetos. (O **Método 418.1** usa uma coluna de sílica para remover alguns destes compostos, mas também irá recolher componentes naturais, tais como *terpenes* e *creosotes*, etc.). Em situações onde se suspeita de uma grande existência orgânica, devem ser determinados níveis anteriores de concentração, fora do campo de derrame. Isto irá ajudar a identificar qualquer fonte natural de ocorrência de hidrocarbonetos que possa causar uma interferência positiva no ensaio. Nos casos em que existam anteriores níveis de alta concentração orgânica, pode ser usada uma “Calibração por Solo” para corrigir as interferências positivas na leitura.

NOTA: devido ao largo espectro de varrimento do ensaio, óleos e massas lubrificantes naturais podem causar altas leituras; contudo, relatórios *falsos negativos* ou com dados insuficientes são muito improváveis.

O sistema **PetroFLAG** é uma ferramenta analítica válida quando usada como parte de um plano sistemático de amostragem. Como parte de qualquer trabalho de campo, deve caracterizar-se sempre, e em qualquer altura do projecto, a contaminação por hidrocarbonetos, devendo haver sempre amostras recolhidas, para possível confirmação em laboratório. Devido ao facto dos laboratórios terem diferentes métodos, objectivos e características de resposta, use apenas métodos apropriados de comparação. Em suma, a execução dos métodos laboratoriais para os hidrocarbonetos derivados do petróleo varia de laboratório para laboratório; por isso, certifique-se que o laboratório ao qual recorre é concordante com o método que você utiliza. Pergunte sempre pelo **“QA/QC”** (*“Quality Assurance/Quality Control”*) e verifique que os brancos, os duplicados e os padrões estão de acordo com as especificações do método. Se o laboratório for novo para si, envie amostras competentes, com concentrações conhecidas e com a variação do conteúdo de água.

Os resultados laboratoriais muitas vezes contêm amostras que são designadas por **“ND”** (não detectado) sem um qualificador. Este tipo de relatório é enganador porque não é incluída a informação do limite do qualificador. A designação **“ND”** não significa zero ppm e deve ser acompanhada por uma indicação do limite de detecção do método usado para a obtenção dos resultados, por exemplo, ND < 40 ppm. Em muitos casos, o limite de detecção varia com o tamanho da amostra, com factores de diluição ou com procedimentos de extracção e pode não ser o mesmo para todas as amostras no mesmo lote. Os limites de detecção para alguns métodos laboratoriais de TPH são da ordem dos 40-50 ppm. Por isso, quando comparar

resultados laboratoriais é importante saber os limites de detecção implicados em qualquer resultado “ND”.

Preparação do Sistema PetroFLAG de Análise aos Hidrocarbonetos

Preparação da Amostra

Cada pacote pode realizar 10 ensaios, um branco e uma calibração padrão. As amostras podem ser ensaiadas individualmente ou em lotes. Para realizar o ensaio, com uma performance óptima, as amostras devem estar em grupos de 10, juntamente com um branco e um padrão. Se houver mais de 10 amostras para serem ensaiadas, o medidor não necessita de ser recalibrado, desde que as condições de operação se mantenham constantes. O tempo total para analisar 10-15 amostras é de aproximadamente 20-25 minutos.

Calibração

Para assegurar o rigor de uma quantificação segura e de se conseguir repetir os resultados com confiança, o **PetroFLAG** deve ser recalibrado no fim de analisar um lote de 10 amostras ou, pelo menos, ser calibrado diariamente. O medidor é facilmente calibrado usando um suplemento extra de branco e de padrão que vem anexado a cada lote. O branco e o padrão de calibração podem ser usados sem solo como “*calibração por reagente*” ou com solo limpo (descontaminado) como “*calibração por solo*”. Se não houver a certeza de que existe solo limpo para usar como branco, não utilize a calibração por solo; utilize a calibração por reagente. Uma vez identificado o solo limpo, este poderá ser usado para calibrar o **PetroFLAG**.

Depois de sair do modo de calibração, todas as leituras feitas pelo **PetroFLAG** estão automaticamente incorporadas no factor de resposta seleccionado. Releer o padrão de calibração irá resultar numa leitura incorrecta, isto é, haverá uma estimativa superior da concentração, em qualquer resposta de calibração.

NOTA: uma vez lido o branco e o padrão, elimine-os. Eles irão descorar com o tempo não podendo ser reutilizados. **NÃO OS UTILIZE PARA RECALIBRAR O MEDIDOR OU PARA VERIFICAR A CALIBRAÇÃO EXISTENTE.**

Preparação do Branco e do Padrão

A seguinte descrição sintetiza o procedimento para preparar o branco e o padrão de calibração. Leia atentamente as instruções passo a passo antes de começar o processo de calibração.

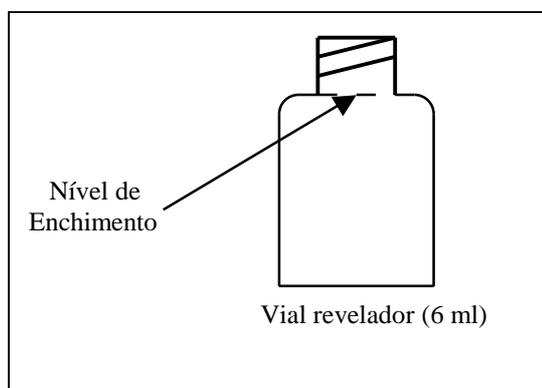
Para preparar os reagentes padrão e branco de calibração, ponha etiquetas em dois tubos, um como “**branco**” e outro como “**padrão**”. Junte o conteúdo da ampola que contém o solvente de extracção ao tubo “branco” e junte o conteúdo da ampola etiquetada como “padrão de calibração” ao tubo padrão. Processe o branco e o padrão exactamente como amostras de solo, juntamente com o solo desconhecido, como descrito na página seguinte.

Uma calibração por solo é preparada da mesma maneira, com o passo adicional de juntar 10 g de solo nativo descontaminado para cada tubo de calibração etiquetado (branco e padrão).

Depois de adicionado o solo, proceda como descrito e processe os padrões juntamente com as amostras desconhecidas.

Procedimento do Ensaio PetroFLAG

- 1) Prepare os tubos de extracção de solos (tubos de plástico com tampas azuis) e os frascos para leitura (pequenos frascos com líquido até $\frac{1}{2}$ da sua capacidade, de tampas pretas – “**viols**”), etiquetando-os cada um deles com a respectiva identificação. Não escreva nada no centro dos frascos de leitura pois poderá escurecer a trajectória óptica, interferindo na leitura. Use as etiquetas nas tampas correspondentes.
- 2) Pese 10 gramas ($\pm 0,1$ g) de todas as amostras de solo para tubos de polipropileno devidamente etiquetados.
- 3) Marque o cronómetro para 5 minutos. Junte uma ampola com solvente de extracção para o primeiro tubo. Comece a contar 5 minutos e agite por 15 segundos. Junte o solvente de extracção aos restantes tubos agitando cada um deles durante 15 segundos (as amostras devem ficar bem impregnadas). Agite os tubos intermitentemente durante 4 minutos, deixando-os repousar no minuto restante.
- 4) Retire o êmbolo da seringa com filtro (verifique se o filtro está bem apertado à seringa) retire a tampa do primeiro vial que contém o revelador. Retire um pouco de líquido livre do tubo com a amostra (tendo o cuidado de não levar atrás demasiada amostra senão pode haver repercussões na filtragem). Despeje umas primeiras gotas para um contentor de desperdícios, depois filtre para os vials até ao menisco, ou seja, até ao gargalo (veja a figura). Marque 10 minutos e agite durante 10 segundos. Proceder de igual modo com as restantes amostras. Após ter passado os 10 minutos, comece a ler as amostras nunca deixando ultrapassar o total de 20 minutos.
- 5) Para ler introduza a amostra (vial) no **PetroFLAG** e prima “**READ/ON**”. Antes da leitura, certifique-se que o exterior do vial está limpo. Grave os resultados na folha de trabalho. Leia as amostras na mesma ordem com que foram preparadas.



Preparação do Equipamento / PetroFLAG

O **PetroFLAG** foi especificamente concebido para utilizar unicamente os produtos químicos patenteados para o sistema **PetroFLAG**. O medidor é embalado completamente calibrado e pré-ajustado com o factor de resposta 5. Esta calibração é suficiente para começar as medições; contudo, com o objectivo de alcançar performances óptimas, o analisador deve ser calibrado com cada lote de amostras ou, pelo menos, ser calibrado diariamente. O **PetroFLAG** é fácil de calibrar e as soluções de calibração estão incluídas em todos os pacotes.

O **PetroFLAG** armazena duas equações de calibração independentes e em locais de memória separados. Isto permite ao utilizador armazenar as duas equações, uma como “calibração por reagente” e a outra como “calibração por solo” de um local específico. Cada calibração tem uma designação única, “**rC**” ou “**SC**”. Uma maneira para efectivamente usar esta característica, é utilizar a calibração “**SC**” para calibrações específicas de solos, e utilizar a calibração “**rC**” para calibrações com reagentes (veja mais adiante os procedimentos). Este sistema irá ajudar a lembrar ao utilizador que o passado do solo foi subtraído da leitura, sendo feita uma correcção para a eficiência extractiva nesse mesmo solo na calibração “**SC**” e que estas correcções não foram feitas quando usamos a calibração por reagente armazenada como “**rC**”. O utilizador, contudo, pode armazenar uma calibração adicional específica no local “**rC**” se desejar duas curvas de solo diferentes.

Escolha do Factor de Resposta Correcto

O microprocessador do **PetroFLAG** utiliza os dados de calibração para converter a leitura óptica numa concentração preliminar, utilizando o factor de resposta seleccionado para calcular a concentração correcta. É, por isso, importante escolher o factor de resposta apropriado para um hidrocarboneto em particular ou uma classe de hidrocarbonetos presentes no local. O factor de resposta pode ser mudado em qualquer altura sem afectar as calibrações armazenadas.

Se o contaminante é conhecido ou suspeito, escolha o factor de resposta apropriado pela Tabela 1 e introduza-o no analisador. (veja a seguir, Manuseamento do Equipamento). Se houver uma mistura de hidrocarbonetos, use o factor de resposta mais conservador (i.e. o mais baixo) para os contaminantes presentes, que são conhecidos. Se os contaminantes são desconhecidos, escolha um factor de resposta baseado naqueles hidrocarbonetos mais prováveis de existir no local. Examinando a Tabela 1, podemos observar que a maioria dos contaminantes típicos estão na categoria de resposta 5 ou abaixo dela.

Tabela 1: Factores de Resposta e Limites do Método de Detecção para Hidrocarbonetos Comuns

Tipo de Hidrocarboneto	Limites do Método de Detecção (ppm)	Ajustamento da Resposta
Óleo de Transformador	15	10
Massa Lubrificante	15	9
Fluído Hidráulico	10	8
Fluído de Transmissão	19	8
Óleo de Motor	19	7
#2 Óleo Fuel	25	7
#6 Óleo Fuel	18	6
Diesel	13	5
Óleo de Engrenagem	22	5
Diesel Baixo Aromático	27	4
Óleo Crude Pennsylvania	20	4
Querosene	28	3
Jet A	200*	2
Gasolina Exposta à Intempérie	1000*	2

Análise de Amostras com Altas Concentrações

O **PetroFLAG** está pré-programado para alertar o utilizador de uma condição de ultrapassagem do limite de alcance. Se a leitura acima do limite máximo estiver fora do alcance linear (± 10 de precisão) mas dentro do alcance quantificável ($\pm 20\%$ de precisão), a leitura irá piscar intermitentemente. Esta leitura pode ser usada como indicador de que a concentração da amostra não é menos que o valor registado. Devido à curva de resposta para a maioria das análises não ser linear a altas concentrações, a concentração na amostra pode ser mais alta que o valor mostrado no visor. Se o valor estiver fora dos valores quantificáveis, o visor mostrará a piscar a seguinte mensagem: “**EEEE**”. A indicação de erro pode ser apagada, simplesmente inserindo o próximo vial e pressionando “**READ**”.

Muitas vezes é necessário obter resultados precisos, para amostras de solo com altas concentrações de contaminantes, causadoras de condições que excedam os limites, utilizando 10 g de amostra. Para quantificar estas amostras, pese-as novamente mas desta vez utilize apenas 1 g, procedendo de igual modo. Depois multiplique o resultado por 10 para obter a concentração na amostra. Usando este procedimento, podemos analisar os solos que contenham mais de 50000 ppm de contaminação por hidrocarbonetos leves ou os que contenham mais de 10000 ppm de contaminação por hidrocarbonetos pesados.

Conversão do Factor de Resposta para Valores Pré-Determinados

Se os dados que foram recolhidos, usaram um factor de resposta que mais tarde se veio a confirmar como sendo incorrecto, podemos facilmente converter os dados para uma leitura correcta. Para fazer a conversão, simplesmente multiplique o valor medido pelo factor de resposta usado para fazer a medição e divide pelo novo factor de resposta.

Efeitos da Temperatura nas Medições

O **PetroFLAG** está equipado com um sensor de temperatura para medir a temperatura ambiente enquanto se executa as medições das amostras. O software usa esta temperatura para corrigir as leituras ópticas, do desvio causado pelas flutuações de temperatura. As correcções foram determinadas pelos efeitos no desenvolvimento da cor e do desvio na temperatura da electrónica.

O **PetroFLAG** pode ser usado a temperaturas que vão dos 4°C aos 45°C. As correcções da temperatura são válidas para temperaturas entre 10°C da calibração de temperatura. Se estiver a decorrer uma calibração durante o ensaio de um lote de amostras, a correcção de temperatura não é significativa e podem fazer-se as medições a qualquer temperatura dentro dos parâmetros habituais. Se, porventura, nenhuma calibração estiver a decorrer e a temperatura ambiente desviar mais de 10°C dos parâmetros, então, poderá ocorrer uma condição de erro. Aparecerá no visor do analisador a mensagem “**Err4**” que apenas poderá ser apagada carregando na tecla “**NEXT**”. Pressionando o botão “**NEXT**”, apagamos o erro e fazemos com que se possa proceder a novas leituras. Esta leitura pode ser gravada mas deve ser anotado de que a temperatura ambiente estava fora dos parâmetros de 10°C. Qualquer amostra que se tenha mantido nessa série pode ser lida, contudo, é muito provável que possa

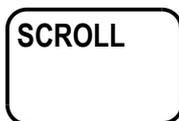
ocorrer a mesma condição de erro. O medidor tem de ser recalibrado para eliminar a condição de erro.

Para evitar um erro de temperatura enquanto decorre um ensaio, verifique a temperatura ambiente antes de dar início ao mesmo. Isto pode ser feito tirando uma leitura sem inserir nenhum vial. Se aparecer no visor uma leitura, quer dizer que a temperatura se encontra dentro dos parâmetros de medição, ou seja, podemos prosseguir com o ensaio. Se aparecer no visor um erro, o medidor deve ser recalibrado antes de se proceder ao ensaio.

Manuseamento do Equipamento

O **PetroFLAG** é controlado por um micro-computador, de baixo consumo de energia, com o programa operativo pré-gravado na memória de uma **EEPROM**, por isso, não pode ser perdido independentemente das condições da bateria. Por conveniência, o medidor armazena duas curvas de calibração em dois locais da memória distintos. As curvas de calibração podem ser independentemente modificadas e o factor de resposta pode ser mudado sem perder as calibrações.

O **PetroFLAG** está configurado para permitir um fácil acesso ao modo de programação. O modo activo está indicado no visor **LCD** enquanto a leitura decorre. O factor de resposta e a calibração podem ser mudados a partir do **MAIN MENU** usando os quatro botões do teclado. Os quatro botões são:



Escolha através das opções do menu.



Sai do modo de leitura ou salta uma opção sem mudar ou executar. (Também é usado para apagar condições de erro).



Liga o medidor e inicia a leitura.



Selecciona a escolha de menu. Desliga o medidor manualmente (só no modo de leitura).

Quando se liga o **PetroFLAG**, ele volta ao modo em que foi deixado. Durante a operação normal o **PetroFLAG** trabalhará em modo de leitura (*read*). Se o medidor foi deixado nesse modo, o visor fornecerá a leitura da última medição durante dois segundos, depois disponibilizará a curva de calibração seleccionada (rC ou SC) e o factor de resposta (1-15). O medidor está pronto a retomar as medições⁴. Simplesmente, insira o novo vial que contém a amostra e carregue em **READ**. O visor indicará a curva de calibração (rC ou SC) e o factor de resposta (1-15) que estiver seleccionada, após 5 segundos, disponibilizará a concentração medida em ppm.

⁴ Se a bateria for desligada e se voltar a ligar, o medidor regressará automaticamente para o **MAIN MENU**. Se a curva de calibração e o factor de resposta disponíveis forem os pretendidos, podemos sair do **MAIN MENU**, retendo os valores de calibração pressionando em **NEXT**. Para voltar ao modo de leitura, continue a pressionar em **NEXT** até mostrar a curva de calibração e o factor de resposta sem piscar.

Se desejar sair do modo de leitura, carregue em NEXT e a operação regressará ao MAIN MENU. O botão NEXT também é usado para saltar um passo onde um modo de selecção é necessário. Para mudar uma opção do menu que estiver a piscar, por exemplo, para mudar o factor de resposta, carregue em SCROLL enquanto a opção estiver a piscar. Para armazenar a actual escolha do menu, carregue em SELECT. Isto grava a opção e move o cursor para o modo de programa seguinte.

Seleção da Curva de Calibração

Tanto uma curva de calibração como outra (rC ou SC) podem ser seleccionadas a partir do MAIN MENU. Usando uma curva de calibração, podemos escolher qualquer factor de resposta. Para alterar o factor de resposta ou recalibrar a unidade, utilize o botão NEXT para entrar no MAIN MENU. Imediatamente após entrar neste menu aparecerão três pontos decimais e o factor de resposta; depois, os primeiros dois caracteres indicarão a curva de calibração seleccionada (SC ou rC). Eles irão piscar, indicando que uma nova curva poderá ser escolhida. Use o botão SCROLL para escolher a próxima curva de calibração. Carregue em SELECT para seleccionar a curva.

O factor de resposta irá piscar. Use o botão SCROLL para escolher o factor de resposta desejado para a análise e carregue em SELECT.

Leitura do Branco e do Padrão

Depois do factor de resposta ter sido seleccionado, o visor irá ler **CALC** por cinco segundos e disponibilizar a temperatura de calibração. Esta temperatura irá permanecer no visor até se pressionar no botão NEXT ou READ. O visor pedirá prontamente o vial do branco, aparecendo **-bL-**. Insira o branco e carregue em READ (veja "Preparação do Branco e do Padrão" que se encontra em "Preparação do Sistema PetroFLAG de Análise aos Hidrocarbonetos"). Passados 5 segundos, o medidor deve ler **0** durante 2 segundos. O visor pedirá o padrão de calibração **-CSd**. Insira o padrão de calibração e carregue em READ. Passados 5 segundos a calibração está completa. O medidor irá reler o padrão de calibração para verificar se a calibração é válida e aparecerá no visor **1000**. Se a concentração não for correcta, usando a nova equação calculada, aparecerá uma mensagem de erro até que se pressione em NEXT. Se existir uma condição de erro, as constantes de calibração previamente gravadas irão ser retidas até que uma calibração válida esteja completa (veja Anexo C, Tabela 1: Condições de Erro).

Leitura de Valores

Depois da calibração, o medidor irá mostrar a curva de calibração e o factor de resposta seleccionados. O medidor está pronto para ler a primeira amostra. Depois de ler a amostra (inserindo o vial da amostra e pressionando em READ), o medidor apresenta a concentração em **partes por milhão** (ppm) até que os botões READ ou NEXT sejam pressionados. Se nenhum botão for pressionado por um período de cinco minutos, o medidor automaticamente apagar-se-á (se o medidor apagar automaticamente, para o voltar a ligar, carregue em ON, voltando no modo em que se desligou). O medidor pode ser apagado manualmente usando o botão OFF, se estiver no modo de leitura.

O sistema de leitura óptica do **PetroFLAG** está coberto com uma tampa de rosca para evitar luz directa. Para remover a tampa, simplesmente desaperte-a $\frac{1}{4}$ de uma volta dos ponteiros de um relógio. Depois de inserir o vial para ser lido, pressione a tampa sobre o vial de encontro à mola e rode no sentido dos ponteiros do relógio enquanto está a pressionar. Pressione a tampa até estar ajustada, mas não demasiado apertada.

Potência exigida

O **PetroFLAG** é equipado com uma bateria alcalina de 9V (incluída). Esta bateria deve durar, pelo menos, para 18000 leituras. Se existir condições de bateria fraca, no visor aparecerá “**LP**”.

Exemplos de Operações de Análise

Abaixo encontra-se descrito, passo a passo, exemplos de como usar o **PetroFLAG**. Debaixo de condições normais de operação, o medidor irá acender no modo de leitura. Os exemplos dados foram catalogados como “Operações Padrão”, assuma que o medidor esteve a operar no modo de leitura (*read*). Se o medidor foi deixado noutra modo mais que 5 minutos ou se as baterias foram retiradas, veja a seguir os casos especiais.

Operação Padrão

Onde a último modo de operação tenha sido *read*, os dados de calibração e o factor de resposta são válidos.

- 1) Ligue o medidor pressionando:



A última leitura estará disponível durante 2 segundos. Depois o visor mostrará a curva de calibração e o factor de resposta que se encontra seleccionado. O medidor está no modo *read*.

- 2) Retire a tampa, insira o vial para ser lido e aperte a tampa.

- 3) Para começar a ler, pressione:



O visor mostrará a curva de calibração e o factor de resposta actualmente seleccionado (a piscar), depois o aparelho irá ler “CALC” por 3 segundos, e, finalmente, o resultado aparecerá.

- 4) O resultado estará disponível no visor até que se faça nova leitura. Para proceder à próxima leitura: retire o vial e repita os passos 2 e 3 acima descritos.

Operação Padrão – Mudar o Factor de Resposta sem Recalibração

Onde a último modo de operação tenha sido *read*, desejando-se um factor de resposta diferente.

- 1) Ligue o medidor pressionando:



A última leitura estará disponível durante 2 segundos. Depois o visor mostrará a curva de calibração e o factor de resposta actualmente seleccionados. O medidor está no modo *read*.

2) Volte com a operação para o MAIN MENU, pressionando:



Aparecerão três pontos decimais juntamente com o factor de resposta. A designação da curva de calibração começará a piscar, indicando que pode ser mudada.

3) Salte para o modo de escolher o factor de resposta, pressionando:



O factor de resposta começará a piscar, indicando que pode ser mudado.

4) Escolha o factor de resposta pretendido, pressionando:



O próximo factor de resposta será mostrado. Continue a pressionar o botão SCROLL até que o factor de resposta desejado apareça. Os factores de resposta aparecem por ordem decrescente, i.e., 15-1.

5) Depois de conseguir o factor de resposta desejado, seleccione-o, pressionando:



O novo factor de resposta foi seleccionado. O medidor irá agora calcular e mostrar a temperatura de operação.

6) Mova para o próximo visor, pressionando:



O medidor está pronto para receber o branco e o procedimento de calibração, começando por mostrar a mensagem "-bL-".

7) Passe por cima da calibração e vá directamente para o modo *read*, salvando o novo factor de resposta mas não recalibrando, pressionando (sairá do modo de calibração sem afectar os dados de calibração actuais):



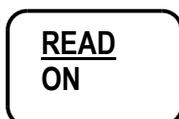
O medidor mostrará a curva de calibração actual e o factor de resposta seleccionado, estando apto para ler a amostra usando o novo factor de resposta.

8) Prossiga com a leitura da amostra, seguindo os procedimentos descritos em "Operação Padrão", começando no passo 2.

Operação Padrão com Recalibração

Onde a último modo de operação tenha sido *read* e o medidor necessite de ser recalibrado. Antes de proceder à calibração, prepare o branco e o padrão segundo o descrito em “Preparação do Sistema PetroFLAG de Análise aos Hidrocarbonetos - Preparação do Branco e do Padrão”. As soluções de calibração podem ser preparadas usando solo limpo para uma “calibração por solo” ou só com reagentes para uma “calibração por reagente”. Também podem ser preparados juntamente com as amostras de concentração desconhecida para poupar tempo.

1) Ligue o medidor, pressionando:



A última leitura estará disponível durante 2 segundos. Depois o visor mostrará a curva de calibração e o factor de resposta actualmente seleccionados. O medidor está no modo *read*.

2) Volte com a operação para o MAIN MENU, pressionando:



Aparecerão três pontos decimais juntamente com o factor de resposta. A designação da curva de calibração começará a piscar, indicando que pode ser mudada.

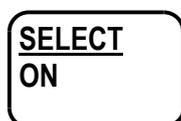
3) Escolha a curva de calibração que vai ser determinada, pressionando:



O mostrador mostrará a próxima designação da curva de calibração.

ou, se a curva de calibração disponível é aquela que vai ser determinada, passe directamente para a escolha do factor de resposta, pressionando NEXT.

4) Depois de alcançada a curva de calibração desejada, seleccione-a, pressionando:



A curva de calibração encontra-se agora seleccionada e o medidor está pronto para receber o factor de resposta.

5) Se o factor de resposta que está disponível não é o desejado, mude-o usando o botão SCROLL como descrito anteriormente em “Operação Padrão – Mudar o Factor de Resposta”. Se o factor de resposta for o correcto, salte este passo, pressionando:



O medidor irá calcular e dispor a temperatura de operação.

6) Mova para o próximo visor, pressionando:



O medidor está pronto para receber o branco e o procedimento de calibração, começando por mostrar a mensagem “-bL-”.

7) Retire a tampa e insira o branco previamente preparado, reponha a tampa e comece a calibração, pressionando:



O visor irá piscar, mostrando a curva e o factor seleccionados. O medidor fornecerá a mensagem “0” durante 3 segundos e depois mostrará a mensagem “-CSd” para o padrão de calibração.

8) Retire a tampa e o branco e insira o vial que contém o padrão de calibração. Leia o padrão, pressionando:



O visor irá piscar, mostrando a curva e o factor seleccionados. O medidor lerá a mensagem “1000” durante 3 segundos e depois mostrará continuamente a curva de calibração e o factor seleccionados. O medidor está no modo *read*.

9) Prossiga com a leitura das amostras de concentrações desconhecidas, seguindo o procedimento descrito para a “Operação Padrão”, começando no passo 2.

Condições Especiais de Operação:

Operação do Medidor Depois das Baterias Terem Sido Desligadas

Se as baterias forem desligadas, o microprocessador volta automaticamente ao MAIN MENU. Os passos a seguir estão descritos anteriormente. As operações a serem executadas determinam o número de passos a seguir.

Medidor Desligado Noutro Modo

Se o medidor for deixado em qualquer modo durante 5 minutos, ele apagar-se-á automaticamente. Para voltar a ligar basta carregar no botão **ON**.

Sugestões de Ajuda e Precauções de Segurança

Se os resultados dos ensaios **PetroFLAG** indicarem que não existem hidrocarbonetos, a amostra pode ser enviada para um laboratório certificado para confirmar esses mesmos resultados. Todas as amostras de solo usadas devem ser tratadas de acordo com os métodos aprovados pela agência reguladora do ambiente local.

Deve ser usado equipamento de protecção individual durante os ensaios. No mínimo, use óculos de protecção e luvas de látex.

Devem ser preparadas estações de descontaminação, utilizando material de limpeza e soluções de secagem apropriadas. O equipamento de amostragem que não é fornecido com o pacote de reagentes, deve ser descontaminado, entre locais de amostragem, para prevenir a possibilidade de haver contaminações cruzadas.

Todos os reagentes e espátulas de amostragem fornecidos com o kit são para utilizar apenas uma vez. Não volte a usar as espátulas, os tubos, os filtros ou os vials (a balança electrónica **NÃO** é descartável).

Certifique-se da temperatura ambiente **ANTES** de extrair solo se não estiver planeada nenhuma calibração para o lote de amostras.

Antes de adicionar o extractor de solo para a seringa com o filtro, certifique-se que o disco do filtro está convenientemente apertado.

Não deixe o **PetroFLAG** directamente debaixo da luz solar quando este não está a ser utilizado. Proteja-o num saco para transporte com a tampa fechada.

Certifique-se que a contaminação no local é caracterizada em qualquer altura, durante a investigação.

Evite matéria orgânica para amostragem. Rejeite material orgânico (folhas, paus, etc.) antes da amostragem.

Evite a amostragem debaixo de pinheiros, cedros, a não ser que a amostra seja recolhida por baixo da camada orgânica. Não recolha amostras de locais onde tenham sido encontradas raízes de árvores.

Evite recolher amostras directamente debaixo de arbustos, matagais de salva e outras plantas produtoras de óleo.

Atenção

Quando abrir as ampolas **NÃO** retire a protecção de plástico. Ela encontra-se lá para sua protecção. Retirá-la pode resultar num ferimento pessoal.

O Solvente de Extracção e o Padrão de Calibração contêm metanol, sendo Inflamáveis e Venenosos.

Use luvas de borracha e óculos de protecção enquanto executa os ensaios.

Elimine, convenientemente, os reagentes e o solo usados.

Leia a Folha de Segurança antes de executar o ensaio.

Garantia do Fabricante

Os reagentes e os apetrechos usados no ensaio do **PetroFLAG** são garantidos de estarem livres de defeitos até à data de expiração estampada na embalagem. Se durante esta data for detectada alguma anomalia, o fabricante é responsável pela substituição do kit. O fabricante não é responsável por nenhum acidente ou consequentes desastres que possam ocorrer no manuseamento deste kit.

Resultados de confiança neste teste, estão altamente dependentes do cuidado que se tenha no manuseamento e do cumprimento das indicações, e por isso, não podem ser garantidos.

Anexo B: Comparação com Métodos Laboratoriais

Nos ensaios de campo, o sistema **PetroFLAG** foi utilizado em locais contaminados com combustível diesel ou com óleo e massa lubrificante. Em ambos os casos, os resultados do **PetroFLAG** estão bem correlacionados com os métodos laboratoriais da **EPA**. Ambos os métodos da EPA, **8015B** e **418.1**, foram utilizados para analisar amostras do local com diesel. Os valores estão representados nas figuras 2 e 3. As correlações resultantes foram 89% e 92% respectivamente⁶. As amostras dos locais com óleo e com massa lubrificante foram analisadas utilizando o método **EPA 418.1** para solos. Os resultados laboratoriais confirmaram os resultados do **PetroFLAG** como não tendo nenhum *falso negativo* e apenas 2 *falsos positivos* (10%). A comparação entre os resultados de campo e os resultados laboratoriais para as amostras em separado estão representados na Figura 4. A correlação entre os dados do **PetroFLAG** e o método da **EPA 418.1**, para as amostras em separado do laboratório, foi de 90%⁷ como mostra a Figura 5.

Quando se compara os resultados de campo do **PetroFLAG** com os resultados do laboratório usando os métodos EPA, é importante lembrar que os métodos laboratoriais EPA para TPH são conhecidos por terem uma eficiência de extracção variável. A eficiência de extracção conseguida utilizando os métodos EPA varia com o tipo de solo e com a existência de humidade. Em suma, o grau em que a humidade afecta a extracção está dependente de como o indivíduo do laboratório emprega o método. É, então, importante verificar se o laboratório utilizado, para proceder à comparação, está a utilizar o método convenientemente.

Outro factor importante que afecta as análises de confirmação laboratoriais é a natureza não homogénea das amostras dos solos. Sempre que possível, homogeneíze as amostras utilizando métodos padrão⁸, antes de as enviar para o laboratório.

⁶Wright, Keith A., "Evaluation of a New Field Test Kit for Determining Total Petroleum Hydrocarbon Concentration in Soil at a Site Contaminated by Diesel Fuel", apresentado na Conferência AEHS em "Hirocarbon Contaminated Soils", Janeiro 11-13, 1995, New Orleans, L.A..

⁷Wright, Keith A. e Jermstad, David B., "Evaluation of a Rapid Field Analytical Test Kit for Assessing Hydrocarbon Soil Contamination", apresentado na "Third International Conference On-Site Analysis", Janeiro 22-25, 1995 Houston, TX.

⁸Veja por exemplo: Pitard, Francis F., Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice, Volumes 1 e 2, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1992.

Anexo C: Determinação do Factor de Resposta de Hidrocarbonetos Não Listados na Tabela 1

Os factores de resposta listados na Tabela 1 são calculados a partir de curvas de resposta semelhantes às da Figura 1 do Anexo A. O factor de resposta é igual ao declive da curva de resposta multiplicado por 10. O declive da curva de resposta é calculado a partir da resposta da análise específica à resposta da calibração padrão. A calibração padrão tem um declive de 1 e um factor de resposta de 10 no **PetroFLAG**. Multiplicando o declive de uma curva de resposta específica por 10 obtém-se um factor de resposta apropriado para essa análise.

Se não estiver listado algum contaminante suspeito na Tabela 1, existem métodos fáceis que podem ser utilizados para determinar o factor de resposta. Aquele que deve ser utilizado é determinado com base em informações e recursos existentes. O método mais seguro será copiar o valor na Figura 1 para a análise específica, seguido do cálculo do factor de resposta a partir do declive da curva de resposta.

Para começar, prepare os padrões de solo a partir de um lote homogéneo de solo limpo que tenha no mínimo 5 concentrações entre 100 e 1000 ppm (pode ser usado um maior espectro de concentrações para hidrocarbonetos leves). Analise o solo em triplicado usando o factor de resposta 10 no **PetroFLAG**. Reproduza os resultados num gráfico, onde no eixo do “X” estão as verdadeiras concentrações e no eixo dos “Y” os resultados lidos pelo medidor. O declive da regressão linear (linear quadrática) através dos pontos, multiplicado por 10 é o factor de resposta a utilizar no ensaio. Para evitar uma baixa tendência e *falsos negativos*, arredonde o número resultante para o valor abaixo, quando seleccionar o factor de resposta no medidor. Este método pode ser usado se o contaminante for conhecido ou se estiver disponível uma amostra limpa.

NOTA: Se o solo utilizado para preparar as amostras padrão não estiver limpo mas contiver alguns hidrocarbonetos, a curva terá uma intercepção positiva. Este facto não deve afectar o factor de resposta fornecido porque o valor mais alto que o medidor lê é de 1000 ppm.

Se o contaminante for desconhecido e se não houver disponível uma amostra do produto puro, pode utilizar-se um método alternativo. Os resultados do **PetroFLAG**, com o medidor fixo no factor de resposta 10, podem ser comparados com os resultados das amostras em triplicado do laboratório. Este método requer muito cuidado na homogeneização do material e na preparação das amostras. Uma preparação imprópria pode resultar em erros de 100 a 200% ou mais. Para minimizar os efeitos da variação de amostragem, deve ser analisada a maior quantidade possível (mais de 20) e a concentração deve ser igualmente distribuída acima da variação de 100 a 1000 ppm. Uma vez recolhidos os dados, reproduza-os utilizando os resultados referenciados pelo método laboratorial com as concentrações conhecidas. O declive da regressão linear multiplicado por 10 é o factor de resposta.

NOTA: Este método não é tão preciso como o método anterior e qualquer desvio no método laboratorial resultará em erro na determinação do factor de resposta. É importante verificar o método do laboratório e a sua execução, antes de utilizá-lo como método de referência (veja Anexo B).

Se não dispuser de recursos para realizar estes ensaios, contacte a Dexsil para aconselhamento.

Anexo D: Condições de Erro

Tabela 2: Condições de Erro.

Mensagem	Causa	Solução
Leitura da Concentração a Piscar	Condições acima do alcance de medição.	Utilize amostras mais pequenas (1g recomendada) e volte a correr o ensaio.
Aplicações para Medições Desconhecidas	Concentração da amostra fora do alcance linear.	
“EEEE” a Piscar	Sensor acima do alcance de medição.	Utilize amostras mais pequenas (1g recomendada) e volte a correr o ensaio.
Aplicações para Medições Desconhecidas	Concentração da amostra demasiado alta.	
“Err0”	Vials do Branco e do Padrão misturados.	Verifique os vials de calibração. Corra novamente o ensaio e/ou faça novos vials de calibração.
Aplicações para o Método de Calibração	Branco ou Padrão de Calibração fora de QC (CSd muito baixo ou bL muito alto).	
“Err1”	As leituras dos dois canais ópticos de leitura não estão concordantes.	Verifique o vial e releia. Se o erro persistir, use outro vial.
Todos os Métodos		
“Err2”	A amostra está a ser lida abaixo do Branco, i.e., o Branco de calibração do solo está alto ou não está a zero.	Recalibre, utilizando um Branco de solo verdadeiro.
Aplicações para Medições Desconhecidas		
“Err3”	Branco ou Padrão de Calibração fora de QC (-bL muito baixo ou -CSd muito alto).	Recalibre, utilizando novas soluções.
Aplicações para o Método de Calibração		
“Err4”	A diferença absoluta entre as temperatura de calibração e a temperatura lida excede 10°C.	Recalibre à temperatura actual (ambiente).
Aplicações para Medições Desconhecidas		
“Err5”	A temperatura ambiente está fora da temperatura normal de operação (4°C-45°C).	Retire o medidor e os reagentes para um ambiente climatizado e recalibre /corra novamente o ensaio.
Todos os Métodos		
“LP”	Bateria Fraca	Substitua a bateria.

Anexo E: Especificações do Medidor

Resolução A/D:	0.5 ppm
Resolução do mostrador	1 ppm
Precisão:	Dependente da Análise De MDL a Alcance Linear Máximo (ALM) $\pm 10\% +5$ ppm De ALM ao Alcance Máximo Quantificável $\pm 20\%$
Alcance de Medição:	10-10000 ppm (dependente do alcance linear analítico)
Temperatura de Operação:	4°C a 45°C
Limite de Quantificação:	Dependente da Análise Factor de Resposta 15 Máx. LQ=730 ppm 10 Máx. LQ=1000 ppm 5 Máx. LQ=2000 ppm 2 Máx. LQ=5000 ppm
Armazenagem do Programa:	EEPROM
Armazenagem da Calibração:	EEPROM
Mostrador:	4 dígitos de ½ polegada (segmento LCD)
Bateria:	Uma alcalina de 9V (incluída)
Duração da Bateria:	18000 Medições (utilizando uma bateria alcalina 550mAh)
Dimensões:	Altura = 2" Largura = 3.5" Comprimento = 5.75"
Peso:	9.85 onças (280 g)