



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Fases Sensoras de PVC para a Determinação de
Hidrocarbonetos Aromáticos e Clorados em Águas
Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio**

Andréa Monteiro Santana Silva

Recife-PE Brasil

Fevereiro / 2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fases Sensoras de PVC para a Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos e Clorados em Águas Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio

Andréa Monteiro Santana Silva*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel

Departamento de Engenharia Química – UFPE

Co-orientador: Prof. Dr. Ivo M. Raimundo Jr.

Instituto de Química – UNICAMP

*Bolsista CNPq

Recife-PE Brasil
Fevereiro / 2008

Silva, Andréa Monteiro Santana

Fases sensoras de pvc para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos e clorados em águas utilizando espectroscopia no infravermelho médio / Andréa Monteiro Santana Silva. - Recife : O autor, 2008.

xvii, 125 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia e apêndices.

1.Química analítica. 2.Sensor óptico. 3.Infravermelho. 4.Hidrocarbonetos aromáticos. 5.PVC I. Título.

543 CDD (22.ed.) FQ2008-007

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

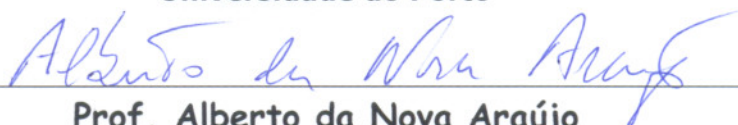
Aprovada:



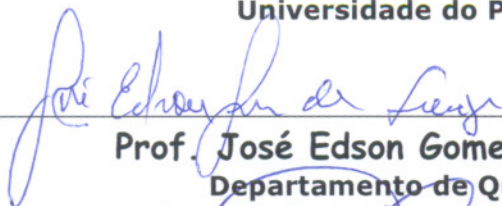
Profa. Maria Fernanda Pimentel
(Orientadora)
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Maria da Conceição Branco da Silva de Mendonça Montenegro
Faculdade de Farmácia
Universidade do Porto



Prof. Alberto da Nova Araújo
Faculdade de Farmácia
Universidade do Porto



Prof. José Edson Gomes de Souza
Departamento de Química
Universidade Católica de Pernambuco



Prof. Mario César Ugulino da Araújo
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

"Fases Sensoras de PVC para a Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos e Clorados em Águas Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio".

por

Andréa Monteiro Santana Silva

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
29 de fevereiro de 2008

***"A criatividade baseia-se na
incerteza: o criativo erra muitas vezes,
mas quando acerta, revoluciona".***

Domenico De Masi.

***Dedico este trabalho aos meus pais, José
Monteiro da Silva Neto e Marilene Maria
de Santana Silva. Obrigada pelo amor,
apoio e por sempre estarem presentes na
minha vida.***

RESUMO

Andréa Monteiro Santana Silva: Fases sensoras de PVC para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos e clorados em águas utilizando espectroscopia no infravermelho médio. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, fevereiro de 2008.

Os métodos espectroscópicos baseados em sensores ópticos para detecção de contaminantes em águas utilizam, em geral, a pré-concentração do analito em uma fase sensora. Dentro dessa abordagem, o objetivo desse trabalho foi avaliar filmes de poli(cloreto de vinila) - PVC para a determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e hidrocarbonetos clorados (clorobenzeno, tricloroetileno e triclorobenzeno) em meio aquoso utilizando a espectroscopia no infravermelho médio. Os efeitos da quantidade de plastificante (25 % ou 40 %) e do tipo de plastificante (di-2-etilhexilftalato (DOP), di-2-etilhexilsebacato (DOS) e 2-nitrofeniloctil éter (NPOE)) na fase sensora foram avaliados. Os dados espectrais foram usados sem pré-tratamento, com correção de linha de base, normalizados e também os espectros derivativos (1ª derivada com suavização Savitzky-Golay com janela de 11 pontos). Como aplicação do sensor, investigou-se uma contaminação de água por gasolina A, gasolina C, diesel puro e diesel com 2% de biodiesel através da análise por componentes principais. Possíveis efeitos de interferências e interações na determinação de BTEX foram avaliados ajustando-se um modelo cúbico especial aos dados obtidos, empregando-se um planejamento de misturas centróide simplex. Para a preparação da fase sensora foi utilizada uma mistura de PVC com plastificante e 0,3 % de estabilizante Tinuvin P (2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol), dissolvida em THF. As medidas foram realizadas inserindo-se, inicialmente, a fase sensora e 3,0 g de NaCl em um frasco de 35 mL, completamente preenchido com a solução contendo o analito e mantendo-se agitação constante por um tempo determinado. Em seguida, a fase sensora foi removida do frasco, seca com papel absorvente e levada ao percurso óptico do espectrofotômetro para medidas da transmitância, tomando-se a própria fase sensora como referência. Os espectros foram obtidos na região de 12820 a 650 cm^{-1} em um espectrofotômetro spectrum GX FTIR da Perkin-Elmer. O estudo cinético mostrou que os filmes de PVC alcançam a saturação em torno de 180 min para os BTEX e 90 min para o tolueno. Para os organoclorados este tempo foi reduzido para 80 min. Observou-se também que os filmes com 40 % de plastificante apresentaram, em relação às fases sensoras com 25 %, maior sensibilidade e menores limites de detecção. No estudo do efeito do plastificante, os resultados mostram que os plastificantes NPOE e DOP apresentam um desempenho similar, enquanto que o DOS fornece melhores valores de sensibilidade e limite de detecção para todos os compostos. Com o uso de DOS e 60 minutos de extração, os limites de detecção foram de 2,4; 0,4; 1,5 e 1,2 mg L^{-1} para os BTEX, respectivamente. Para os hidrocarbonetos clorados foram de 1,4; 2,0 e 0,8 mg L^{-1} para clorobenzeno, tricloroetileno e triclorobenzeno, respectivamente. Na análise da contaminação da água por combustíveis, observou-se, nos gráficos dos escores das componentes principais, agrupamentos bem distintos para cada tipo de contaminação. Com relação ao estudo das interações multicomponentes, observou-se que benzeno e xilenos não sofrem interferência dos outros analitos na mistura nos números de onda de 676 e 1522 cm^{-1} , respectivamente. Realizando-se uma calibração univariada nestes picos, erros relativos médios de 4 % para os xilenos e 22 % para o benzeno foram obtidos analisando-se três misturas teste. O etilbenzeno e o tolueno sofrem interferências espectrais e efeitos de interação em todos os picos avaliados, necessitando empregar estratégias de calibração multivariada. Estes resultados demonstram a potencialidade do método proposto, empregando a fase sensora de PVC com medidas de transmitância na região do infravermelho médio, para determinação da contaminação de águas por hidrocarbonetos aromáticos e clorados.

Palavras-Chave: sensor óptico, PVC, infravermelho, hidrocarbonetos aromáticos, clorados.

ABSTRACT

Andréa Monteiro Santana Silva: PVC sensing phases for determination of aromatic and chlorinated hydrocarbons in waters employing mid infrared spectroscopy, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, February 2008.

Spectroscopic methods based on optical sensors for determination of contaminants in natural waters employ, in general, the pre-concentration of the analyte in a sensing phase. Considering this aspect, this work was aimed at evaluating films of poly (vinyl chloride) – PVC for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) and chlorinated hydrocarbons (chlorobenzene, trichloroethylene e trichlorobenzene) in aqueous medium, employing mid infrared spectroscopy. Effects of the amount of plasticizing (25 % or 40 %) and its type (di-2-ethylhexylphthalate (DOP), di-2-ethylhexylsebacate (DOS) and 2-nitro-phenyl-octylether (NPOE)) in the sensing phase were evaluated. Spectral data were employed without pre-treatment, with baseline correction, after normalization as well as derivative spectra (first derivative with Savitzky-Golay filter with an 11-point window). As a sensor application, a contamination of water by gasoline A, gasoline C, diesel and diesel containing 2 % of biodiesel was investigated by principal component analysis. Possible interfering and interaction effects on the determination of BTEX were evaluated by adjusting a special cubic model to data obtained by means of a simplex centroid mixture design. For preparation of the sensing phase, a mixture of PVC with plasticizer and 0.3 % of the stabilizer Tinuvin P (2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl) dissolved in THF was used. Measurements were carried out by initially immersing the sensing phase and 3.0 g of NaCl in a 35-mL vial, completely filled with the analyte solution, under constant stirring for a given interval of time. Afterward, the sensing phase was removed from the vial, dried with a tissue and placed in the optical path of the spectrophotometer for transmittance measurements, taking the sensing phase itself as reference. Spectra were run in the region from 12820 to 650 cm^{-1} , employing a Spectrum GX FTIR Perkin Elmer spectrophotometer. The kinetic study showed that PVC films reach saturation after ca. 180 min for BEX and 90 min for toluene. For the organochloride compounds, this interval of time was reduced to 80 min. It was also observed that films with 40 % of plasticizer presented, compared to sensing phases with 25 %, higher sensitivity and lower limits of detection. For the study of plasticizer effect, results show that NPOE and DOP plasticizers present similar performance, while DOS provides better values of sensitivity and detection limit for all compounds. With the use of DOS and extraction of 60 min, the detection limits were 2.4, 0.4, 1.5 and 1.2 mg L^{-1} for BTEX, respectively. For the chlorinated hydrocarbons, these values were 1.4, 2.0 and 0.8 mg L^{-1} for chlorobenzene, trichloroethylene and trichlorobenzene, respectively. In the analysis of water contaminated by fuels, it is observed in the graphic of scores well distinct groups for each kind of contamination. Regarding to the study of multicomponent interactions, it is observed that benzene and xylenes do not undergo interference of the other analytes of the mixture at wavenumbers of 676 and 1522 cm^{-1} , respectively. By performing a univariate calibration at these peaks, average relative errors of 4 % for xylenes and 22 % for benzene were obtained by analyzing three test mixtures. Ethylbenzene and toluene undergo spectral interferences and interaction effects in all peaks evaluated, being necessary to employ strategies based on multivariate calibration. These results demonstrate the potentiality of the proposed method, employing a PVC sensing phase, with transmittance measurements in the mid infrared, for determination of contamination of waters by aromatic and chlorinated hydrocarbons.

Keywords: optical sensor, PVC, infrared, aromatic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus, acima de tudo, pela vida e força dada para vencer os obstáculos encontrados.
- ❖ Aos meus pais pelo amor por mim e compreensão de minha ausência em várias ocasiões.
- ❖ Ao meu irmão André e a meus queridos sobrinhos Andrezinho e Heloisa, pelas distrações.
- ❖ Aos meus avôs (*in memorium*), avós, tios, tias, primos que sempre me ajudaram, em especial à tia Mercês, pelas agradáveis conversas.
- ❖ À profa. Fernanda pela confiança e orientação e ao meu co-orientador, prof. Ivo pelas observações e idéias.
- ❖ À profa. Yeda pela forte colaboração no trabalho.
- ❖ Ao meu amigo Kássio, pela bela amizade que cultivamos, pelos momentos agradáveis e pela troca de conhecimentos.
- ❖ Ao aluno de Iniciação Científica, Eduardo Viana, pela contribuição no trabalho com os compostos organoclorados.
- ❖ À Nívea, Josi e Marta pela amizade e hospedagens durante as minhas missões em Campinas.
- ❖ Aos meus amigos Gerd e Glória pelos conselhos, conversas futuristas e contribuições na parte científica.
- ❖ As minhas amigas Mary e Gilderley, por todo apoio profissional e pessoal.
- ❖ A todos os meus amigos: Josué (Josi- Bahia), Humberto, Dimas, Aderivaldo, Juliana Manso, Raphael Soares, Wallace, Edmilson, Débora, José Edson, Daniella, Fernanda Vera Cruz, Ana Paula Paim, Clécio e Virgínia pela colaboração de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.
- ❖ Aos meus amigos “Legos” (Cristiane e Geraldo), que sempre estiveram presentes, desde a graduação.
- ❖ A todos os meus amigos do Laboratório de Combustíveis, ficaria difícil dizer todos os nomes, em especial Cláudio, Carla, Suzana Carvalho, Suzana Lima, Seninha, Josemar, Carol, Jonathas, Liliana, Márcia, Flávio, Fabrícia e Fernanda Honorado.

- ❖ À Suzana Pedroza pela amizade e trabalho inicial no cromatógrafo.
- ❖ À profa. Carmita Portela pelos incentivos e ao prof. Arnaldo Carvalho pelas observações.
- ❖ À Luciana Melo e Viviane Fonseca pela ajuda inicial na preparação do PVC.
- ❖ Ao aluno de doutorado Juliano Almeida do IQ / UNICAMP, pelas orientações sobre o tratamento dos resíduos.
- ❖ A Ramon Brennand e Carolina Costa do ITEP, pelas amostras de padrões de pesticidas.
- ❖ A Luciano Cassimiro pelas amostras de gasolina A.
- ❖ A todos os professores do Departamento de Química Fundamental, em especial ao prof. Ricardo Longo pela amizade e esclarecimentos químicos.
- ❖ Agradeço a todos os professores envolvidos no projeto de doutorado sanduiche Brasil – Portugal (PROCESSO: BEX 2817/06-3), pela confiança no meu trabalho e excelente orientação. Em especial, à profa. Valdinete pela oportunidade e amizade.
- ❖ Às minhas amigas portuguesas, em especial Eunice, Mafalda e Joana que me acolheram durante os 4 meses em Portugal.
- ❖ Aos meus amigos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental, em especial Ricardo e Eliete.
- ❖ Aos secretários da Pós-Graduação do Departamento de Química Fundamental, Maurílio e Patrícia.
- ❖ A todas as pessoas que me ensinaram não só um pouco de ciência, mas também a importância de valores como: amizade, respeito, perseverança, dedicação, etc, que são ferramentas fundamentais para um ser humano viver bem.
- ❖ À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) / programa de Cooperação Internacional CAPES-GRICES e CAPES/ PROCAD, pelo financiamento, apoio e compromisso.
- ❖ Ao CNPq pela bolsa e pelo apoio financeiro (Projeto Universal).
- ❖ Ao Laboratório de Combustíveis por toda infraestrutura e pelas amostras de combustíveis fornecidas para o trabalho.
- ❖ Ao Departamento de Engenharia Química, pelas instalações.
- ❖ Ao Departamento de Química Fundamental, pelo programa da pós-graduação.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviatura

Notação

CAPÍTULO 1. Introdução.....	1
------------------------------------	----------

CAPÍTULO 2. Conceitos e Informações Relevantes.....	5
--	----------

2.1. Contaminações Subterrâneas em Águas por Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira.....	5
--	---

2.2. Contaminações Subterrâneas em Águas por Compostos Organoclorados: Toxicidade e a Legislação Brasileira.....	8
--	---

2.3. Sensores Ópticos.....	9
----------------------------	---

2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho como Técnica Quantitativa.....	11
---	----

2.4.1. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho (IR).....	11
--	----

2.5. Filme Polimérico de PVC.....	17
-----------------------------------	----

2.5.1. Teoria da Plastificação.....	18
-------------------------------------	----

2.5.2. Tipos de Plastificantes.....	19
-------------------------------------	----

2.5.3. Estabilização do PVC.....	22
----------------------------------	----

2.6. Figuras de Mérito.....	22
-----------------------------	----

2.7. Análise por Componentes Principais (PCA).....	23
--	----

2.8. Planejamento de Mistura.....	24
-----------------------------------	----

CAPÍTULO 3. Revisão Bibliográfica.....	26
---	-----------

CAPÍTULO 4. Procedimento Experimental	31
--	-----------

4.1. Reagentes.....	31
---------------------	----

4.2. Preparação das Soluções.....	31
-----------------------------------	----

4.3. Análise por Componentes Principais: Contaminação por Combustíveis	32
4.4. Planejamento de Mistura: Análise Multicomponente	33
4.5. Preparação do Filme de PVC.....	33
4.6. Instrumentação.....	34
4.7. Procedimento.....	35
4.8. Estudo Cinético e Regeneração da Fase Sensora.....	37
4.9. Tratamento Estatístico.....	37
4.10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)-Medidas da Tg.....	37
CAPÍTULO 5. Resultados e Discussão.....	38
5.1. Escolha do Filme Polimérico.....	38
5.1.1. Considerações Espectroscópicas	39
5.1.2. Figuras de Mérito.....	40
5.2. PVC_EP como Fase Sensora.....	42
5.2.1. Tempo de Extração.....	45
5.2.2. Regeneração da Fase Sensora.....	47
5.2.3. Figuras de Mérito.....	48
5.2.4. Efeito da Concentração do Plastificante.....	50
5.3. Efeito dos Plastificantes.....	52
5.3.1. Considerações Espectroscópicas.....	52
5.3.2. Tempo de Extração.....	56
5.3.3. Estudo da Evaporação do Analito.....	57
5.3.4. Figuras de Mérito.....	58
5.3.5. Plastificante DOS versus DOP.....	59
5.3.5.1. Considerações Espectroscópicas.....	59
5.3.5.2. Estudo da Evaporação do Analito	61

5.3.5.3. Figuras de Mérito para o BEX.....	63
5.4. Comparação do PVC_EP com Outras Fases Sensoras Propostas na Literatura.....	64
5.5. Análise por Componentes Principais (PCA).....	66
5.6. Contaminação por Combustíveis.....	67
5.7. Análise Multicomponentes.....	70
5.8. Analitos Clorados.....	72
5.8.1. Estudo da Regeneração da Fase Sensora.....	72
5.8.2. Efeito da Concentração do Plastificante.....	73
5.8.3. Efeito dos Plastificantes.....	75
5.8.3.1. Estudo do Tempo de Extração.....	75
5.8.3.2. Figuras de Mérito.....	76
5.8.3.3. Estudo da Evaporação do Analito.....	77
5.8.4. Outros Analitos Clorados.....	78
5.8.4.1. Considerações Espectroscópicas.....	78
5.8.4.2. Estudo da Evaporação do Analito.....	81
5.8.4.3. Quantidade de Metanol no Meio Aquoso.....	81
5.8.4.4. Figuras de Mérito.....	82
5.9. Comparação do PVC_EP com Outras Fases Sensoras Propostas na Literatura.....	83
5.10. PCA dos Clorados.....	84
CAPÍTULO 6. Conclusões e Perspectivas.....	86
CAPÍTULO 7. Referências Bibliográficas.....	89
Apêndice A: Tratamento Estatístico (Misturas BTEX)	101
Apêndice B: Tratamento dos Resíduos Gerados.....	117
Apêndice C: Atividades de Pesquisa e Extensão.....	120

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Esquema do diagrama de energia potencial. (A) oscilador harmônico (B) oscilador anarmônico.....14

Figura 2.2. (a) Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC e (b) Efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante tipo ftalato em meio às cadeias poliméricas.....19

Figura 2.3. Estrutura química do estabilizante Tinuvin.....22

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Esquema da preparação do filme de PVC.....34

Figura 4.2. Esquema do suporte utilizado para aquisição dos espectros.....35

Figura 4.3. Esquema do procedimento para medida do analito no filme polimérico.....35

CAPÍTULO 5

Figura 5.1. Comparação dos espectros na região do infravermelho médio da água e da solução aquosa de tolueno (concentração de 80 mg L^{-1}) com e sem o uso da fase sensora de PVC.....38

Figura 5.2. Espectros dos filmes poliméricos investigados: PVC_E, PVC_P, PVC_C e PVC_EP.39

Figura 5.3. Espectros de 12 fases sensores de PVC_EP, antes e após exposição numa solução com 1% de MeOH e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.....42

Figura 5.4. Espectros de infravermelho obtido no PVC_EP, após extração de 60 min em água contendo 80 mg L^{-1} , de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.....43

Figura 5.5a. Espectros dos BTEX na região de baixa frequência. Faixa espectral selecionada $900 \text{ a } 650 \text{ cm}^{-1}$44

Figura 5.5b. Espectros dos BTEX na região selecionada de $1600 \text{ a } 1310 \text{ cm}^{-1}$44

Figura 5.5 c. Espectros dos BTEX na região selecionada de $3115 \text{ a } 2985 \text{ cm}^{-1}$45

Figura 5.6. Sinal da 1ª derivada em função do tempo de extração da fase sensora em contato com solução aquosa de 80 mg L^{-1} dos BTEX em seus respectivos picos.....46

Figura 5.7. Regeneração do filme de PVC_EP. Evaporação dos Xilenos. Pico em 778 cm^{-1} 47

Figura 5.8. Efeito do aumento da concentração de plastificante no PVC_EP, de 25 % para 40 %. (a) Absorção do tolueno por um tempo de 60 min numa solução de 80 mg L ⁻¹ e (b) Curva analítica. Pico em 728 cm ⁻¹	51
Figura 5.9. Efeito do aumento da concentração de plastificante na (a) Inclinação da curva analítica e no (b) Limite de detecção (25 % e 40 %). Absorção dos BTEXs num tempo de 60 min numa solução de 80 mg L ⁻¹ de cada analito.	51
Figura 5.10. Estrutura química dos plastificantes DOP, DOS e NPOE.....	52
Figura 5.11a. Espectros do PVC_EP com os plastificantes DOP, DOS e NPOE. Região de 900 a 650 cm ⁻¹	53
Figura 5.11b. Espectros do PVC_EP com os plastificantes DOP, DOS e NPOE. Região de 1800 a 1320 cm ⁻¹	54
Figura 5.11c. Espectros do PVC_EP com os plastificantes DOP, DOS e NPOE. Região de 3100 a 2800 cm ⁻¹	54
Figura 5.12. Espectros de uma solução aquosa de tolueno (concentração de 80 mg L ⁻¹) em PVC com DOP, DOS e NPOE após 60 min de extração. Regiões : (a) 3100 a 2975 cm ⁻¹ (b) 1600 a 1375 cm ⁻¹ e (c) 900 a 650 cm ⁻¹	55
Figura 5.13. Perfil do tempo de saturação para o filme de PVC com DOS, DOP e NPOE. Sinal da 1ª derivada em função do tempo de extração com uma solução aquosa de 80 mg L ⁻¹ do tolueno. Pico em 728 cm ⁻¹	56
Figura 5.14. Evaporação do Tolueno. Pico em 728 cm ⁻¹ . Sinal da 1ª derivada depois do filme exposto numa solução de 80 mg L ⁻¹ de tolueno por um tempo de extração de 60 minutos.....	57
Figura 5.15. Curva de regeneração da fase sensora de PVC com DOS. Solução de 60 mg L ⁻¹ de tolueno. Pico em 728 cm ⁻¹	58
Figura 5.16. Espectros de infravermelho para os BTEX em matriz de PVC com DOP (a) e DOS (b). Solução de 80 mg L ⁻¹ de cada analito após extração por 60 min. Região 850 a 650 cm ⁻¹	60
Figura 5.17a. Curva de evaporação para os BTEX em matriz de PVC com DOS. Solução de 80 mg L ⁻¹ de cada analito após extração por 60 min.....	61
Figura 5.17b. Curva de evaporação para os BTEX em matriz de PVC com DOP. Solução de 80 mg L ⁻¹ de cada analito após extração por 60 min.....	62
Figura 5.17c. Curva de evaporação para X e T em DOS e DOP. Solução de 80 mg L ⁻¹ de cada analito após extração por 60 min.	63

Figura 5.18a. Gráfico dos escores das amostras aquosas contaminadas por BTEX utilizando uma fase sensora de PVC_EP com DOS. Região selecionada 850 a 650 cm^{-1} ...66

Figura 5.18b. Gráfico dos escores das amostras aquosas contaminadas por BTEX utilizando uma fase sensora de PVC_EP com DOP. Região selecionada 850 a 650 cm^{-1} ...67

Figura 5.19. Espectros de infravermelho dos combustíveis gasolina A, gasolina C, diesel puro e diesel com 2% de biodiesel. Região destacada 725 a 751 cm^{-1}68

Figura 5.20. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, diesel puro e diesel com 2 % de biodiesel após a seleção de variáveis 725 a 751 cm^{-1} . Dados sem nenhum pré-tratamento. (a) DOS e (b) DOP.....69

Figura 5.21. Cuvas analíticas univariadas para os Xilenos (pico em 1522 cm^{-1}) e Benzeno (pico em 676 cm^{-1}).....71

Figura 5.22. Comparação dos espectros na região do infravermelho médio da água e da solução aquosa de clorobenzeno (concentração de 80 mg L^{-1}) com e sem o uso da fase sensora de PVC. Região 900 a 650 cm^{-1} 72

Figura 5.23. Estudo da regeneração da fase sensora. Solução de 60 mg L^{-1} de ClB. Pico em 681 cm^{-1} . Fase sensora de PVC_EP com 25 % de DOP.....73

Figura 5.24. Efeito da concentração do plastificante DOP no espectro do ClB. Regiões (a) 3100 a 2900 cm^{-1} , (b) 1600 a 1470 cm^{-1} , (c) 1040 a 1000 cm^{-1} e (d) 780 a 675 cm^{-1} 74

Figura 5.25. Efeito da concentração de plastificante DOP na inclinação da curva analítica e no limite de detecção para o clorobenzeno.....75

Figura 5.26. Estudo do tempo de saturação na fase sensora de PVC_EP com 25 % de plastificante DOP, DOS e NPOE. Pico em 1481 cm^{-1} 76

Figura 5.27. Evaporação do clorobenzeno em diferentes fases sensoras. Estudo realizado após 60 min de extração numa solução de ClB de 80 mg L^{-1} . Pico em 1481 cm^{-1}77

Figura 5.28a. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada de 950 a 650 cm^{-1}78

Figura 5.28b. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada de 3150 a 3000 cm^{-1} 79

Figura 5.28c. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada de 1600 a 1440 cm^{-1} 80

Figura 5.28d. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada 1070 a 1000 cm^{-1}	80
Figura 5.29. Evaporação dos analitos na fase sensora de PVC_EP com DOS.....	81
Figura 5.30. Influência do metanol na difusão do analito no filme de PVC.....	82
Figura 5.31. Gráfico dos escores das amostras aquosas contaminadas com Clorobenzeno, Triclorobenzeno e Tricloroetileno. Região 850 a 650 cm^{-1} . Dados sem pré-tratamento e normalizados.....	85

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1. Compostos organoclorados citados na literatura.....8

Tabela 2.2. Regiões espectrais do infravermelho.11

Tabela 2.3. Propriedades físico-química dos plastificantes e do PVC.....21

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Propriedades físico-química dos analitos.....33

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1. Figuras de mérito para os filmes poliméricos estudados.....41

Tabela 5.2. Figuras de mérito para os BTEX extraídos em PVC-EP com 25 % de plastificante, para um tempo de extração de 60 min, com $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.....49

Tabela 5.3. Comparação do $LD_{\text{tradicional}}$ e $LD_{\text{ruído}}$50

Tabela 5.4. Figuras de mérito (espectros derivativos) para o tolueno, na fase sensora de PVC_EP com os plastificantes DOP, NPOE e DOS.....57

Tabela 5.5. Dados da curva analítica para o B, E e X, para um tempo de extração de 60 min.....64

Tabela 5.6. Comparação de diferentes fases sensores e métodos para determinação de BTEX em amostras aquosas.....65

Tabela 5.7. Efeito dos plastificantes nas figuras de mérito para o clorobenzeno.....77

Tabela 5.8. Figuras de Mérito para o TCE e TriClB em PVC_EP com DOS 25 %.....83

Tabela 5.9. Comparação de diferentes fases sensores e métodos para determinação de clorados em amostras aquosas.....84

APÊNDICE A

Tabela A.1. Coeficientes para o Benzeno, pico em 3045 cm^{-1} 101

Tabela A.2. Coeficientes para o Benzeno, pico em 3028 cm^{-1}102

Tabela A.3. Coeficientes para o Benzeno, pico em 1484 cm^{-1} 103

Tabela A.4. Coeficientes para o Benzeno, pico em 676 cm^{-1} 104

Tabela A.5. Coeficientes para o Tolueno, pico em 3021 cm^{-1}	105
Tabela A.6. Coeficientes para o Tolueno, pico em 3036 cm^{-1}	106
Tabela A.7. Coeficientes para o Tolueno, pico em 1499 cm^{-1}	107
Tabela A.8. Coeficientes para o Tolueno, pico em 1491 cm^{-1}	108
Tabela A.9. Coeficientes para o Tolueno, pico em 728 cm^{-1}	109
Tabela A.10. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 3021 cm^{-1}	110
Tabela A.11. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 1491 cm^{-1}	111
Tabela A.12. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 756 cm^{-1}	112
Tabela A.13. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 695 cm^{-1}	113
Tabela A.14. Coeficientes para o Xilenos, pico em 3062 cm^{-1}	114
Tabela A.15. Coeficientes para o Xilenos, pico em 1522 cm^{-1}	115
Tabela A.16. Coeficientes para o Xilenos, pico em 778 cm^{-1}	116

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR - Reflexão total atenuada

B - Benzeno

BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CIB - Clorobenzeno

DOP - di-2-etilhexil ftalato

DOS - di-2-etilhexil sebacato

E - Etilbenzeno

E/Pco - copolímero etileno / propileno

FAR - Região do infravermelho distante

GC - Cromatografia gasosa

I – Inclinação da curva analítica

IR - Infravermelho

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD - Limite de detecção

LDPE - Polietileno de baixa densidade

MIR - Região do infravermelho médio

min - minutos

NIR - Região do infravermelho próximo

NPOE - 2-nitrofeniloctil éter

PC - Componentes principais

PCA - Análise por componentes principais

PDMS - Polidimetilsiloxano

PIB - Poli-isobutileno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

PVC_C - Poli(cloreto de vinila) comercial

PVC_E - Poli(cloreto de vinila) com estabilizante

PVC_P - Poli(cloreto de vinila) com plastificante

PVC_EP - Poli(cloreto de vinila) com plastificante e estabilizante

q - número de componentes da mistura

R² - Coeficiente de regressão linear

RSD (%) - Desvio padrão relativo

S - Sensibilidade da curva analítica

SD - Desvio padrão

SPME - micro-extração em fase sólida

T - Tolueno

TCE - Tricloroetileno

THF - Tetraidrofurano

Tinuvin - 2-(2-hidroxi-5-terc-octifenil)benzotriazol

Tg - Temperatura de transição vítrea

TriCIB - Triclorobenzeno

UA - Unidades arbitrárias

X - Xilenos

NOTAÇÃO

$\text{\AA}$ - Angstrom

D – Debye

E_p - Energia potencial do sistema

$\hbar$ - Constante de Planck

k_F - Constante de força do oscilador harmônico

β_i - coeficiente de interação de primeira ordem

β_{ij} - coeficiente de interação de segundo ordem

β_{ijk} - coeficiente de interação de terceira ordem

ϵ - Constante dielétrica

λ - Comprimento de onda (nm)

μ - Massa reduzida

$\vec{\mu}$ - Momento de dipolo

ν_m - Frequência de vibração

v - Número quântico vibracional

ω - Frequência vibracional

$\omega\chi$ - Constante de anarmonicidade

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais, principalmente os relacionados à preservação e qualidade das águas para consumo humano, têm despertado o interesse de muitos pesquisadores, órgãos de fiscalização e de monitoramento ambiental de todo o mundo (BATALHA, 1977; WEBER, 1992; JARDIM, 1992; BRANCO, 1999; DERÍSIO, 2000; ROCHA, 2004; GRASSI, 2001; TIBURTIUS, 2004; ARMAS, 2005; FORTE, 2007). Em função desse fato, as águas subterrâneas têm se tornado um alvo na busca por uma alternativa para abastecimento de água de boa qualidade. Essas águas são potáveis e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio (OLIVEIRA, L., 1998).

No entanto, a crescente perfuração de poços de forma não controlada e a poluição dessas águas têm comprometido a qualidade da mesma. Entre as principais fontes de contaminação pode-se citar os vazamentos em dutos e tanques de armazenamento de combustíveis, atividades de mineração, compostos orgânicos sintéticos e defensivos agrícolas (REBOUÇAS, 1996; ALABURDA, 1998; AZEVEDO, 1999; FREIRE, 2000; ARMAS, 2005; FORTE, 2007).

As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação das águas subterrâneas, por derramamento de combustível, vêm crescendo em diversas cidades brasileiras. São Paulo, Belo Horizonte, Florianópolis e Curitiba possuem legislação sobre o tema (PENNER, 2000; FORTE, 2007). Em Joinville, a Prefeitura realizou um estudo em 65 postos de combustíveis da cidade, no qual foi constatado que apenas um deles não possuía qualquer tipo de vazamento (CORSEUIL, 1996; CORSEUIL, 1997).

Em um derramamento de gasolina, por exemplo, devido à sua baixa solubilidade em água, este combustível inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa. Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos, chamados de BTEX, são os constituintes da gasolina mais solúveis em água. Em contato com a água subterrânea certamente irão atingir o lençol freático (PROMMER, 1999). Além



disso, no Brasil, a gasolina comercializada é aditivada com cerca de 24 a 26 % de etanol (MAPA, 2003, 2006), fator que aumenta a solubilidade destes poluentes e, conseqüentemente, a sua migração em corpos d'água (CORSEUIL, 1999). O etanol, que é completamente miscível em água, por efeito de co-solvência, aumenta a solubilização e migração de BTEX (CORSEUIL, 1998).

Os compostos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX, com comprovados efeitos carcinogênicos (ZHIHUA, 1995; RITTER, 2002; FERNANDES, 2002).

Além dos BTEX, alguns defensivos agrícolas (agroquímicos) são contaminantes ambientais altamente tóxicos e de difícil degradação natural. Segundo SILVA, J. N. (1991) e SILVA, A. B. (1999) o desconhecimento da legislação, o descumprimento das constituições federal, estadual e municipal e dos códigos penal e civil, a falta de informação dos usuários e a não utilização do receituário agrônomo, a omissão de funcionários e de órgãos públicos e o pouco conhecimento de técnicas de serviços de extensão rural, fazem de Pernambuco um dos grandes consumidores de agroquímicos do País.

Alguns dos agroquímicos têm, em sua composição, compostos organoclorados, os quais apresentam, freqüentemente, alta resistência à degradação química e biológica, baixa solubilidade em água e alta capacidade de adsorção na matéria orgânica. Isso acarreta um acúmulo desses compostos ao longo da cadeia alimentar, especialmente nos tecidos ricos em gorduras dos organismos vivos, com resultados desastrosos para espécies, incluindo o homem, que ocupa o topo desta cadeia (TORRES, 1998; ROCHA, 2004). Uma vez no solo, podem ser transportados em grandes quantidades pelas águas das chuvas, que levam a cobertura vegetal e parte do solo, atingindo, principalmente, águas superficiais como rios e lagos. Podem também infiltrar no solo, atingindo as águas subterrâneas e ser encontrados em poços utilizados para abastecimento de água para uso doméstico. Mesmo sendo proibido e restrito o uso de agroquímicos clorados no Brasil, ainda existe a utilização sem controle.

Dessa forma, o monitoramento de contaminantes ambientais, como os relatados acima é de fundamental importância, porém é pouco eficiente em várias partes do mundo, especialmente em países em desenvolvimento, como o Brasil. Embora estejam incluídos



em vários programas governamentais, há falta de verba e dificuldades de aplicá-los. Além disso, ainda é custosa a realização das análises, devido à problemas de falta de profissionais qualificados, reagentes e técnicas analíticas adequadas.

A maioria desses contaminantes, tanto derivados de petróleo como de compostos organoclorados são freqüentemente determinados em águas por Cromatografia Gasosa (GC), a qual é empregada em conjunto com alguma técnica de pré-concentração, tais como *purge and trap* (MARTINEZ, 2002), micro-extração em fase sólida (SPME) (FLOREZ MENENDEZ, 2000; WANG, 2002), *headspace* estático (PENTON, 1992) e *headspace / SPME* (ALONSO, 2003). Esses métodos, em geral, são bastante sensíveis, mas de custo relativamente alto, oferecendo dificuldades para o monitoramento em campo. Assim, se faz necessário o desenvolvimento de metodologias simples e de baixo custo para análise desses contaminantes ambientais.

Uma alternativa que vem sendo bastante indicada são os métodos de rastreamento, reconhecimento e varredura, conhecidos como *screening*. São levantamentos que têm como função confirmar ou não a suspeita de contaminação numa determinada área de interesse, através de técnicas que economizem tempo e investimentos. O objetivo desse método é obter dados analíticos para posterior definição de uma caracterização detalhada do local afetado e também orientar futuros planos de monitoramento e recuperação. É na fase do *screening* que é definida a continuação do processo, direcionando-se novas tomadas de amostras e posterior investigação detalhada. (COMPTON, 1992; SERRANO, 2004)

Os trabalhos de *screening* requerem rapidez nas respostas e baixo custo na execução dos testes. Assim, é importante prever quais os contaminantes apresentam uma probabilidade maior de serem encontrados, em função do local contaminado e da atividade estabelecida, ou seja, tentar relacionar produtos e compostos que são inerentes à atividade desenvolvida na área investigada.

Dentre as possibilidades analíticas de *screening*, os sensores químicos são classificados como uma tecnologia nova e emergente que pode oferecer muito na identificação e quantificação de compostos (PEJCIC, 2007). Contudo, sua aplicação no campo ambiental ainda é relativamente pouco utilizada, necessitando de estudos fundamentais para possibilitarem o desenvolvimento de métodos mais simples e rápidos para execução em campo.



Com base nessa discussão, o objetivo geral desse trabalho é realizar estudos analíticos fundamentais com filmes poliméricos de poli(cloreto de vinila) - PVC para servirem como fases sensoras empregando uma metodologia simples e de baixo custo para determinação de BTEX e organoclorados em água com detecção na região do infravermelho.

Espera-se que o trabalho desenvolvido possa auxiliar futuramente no desenvolvimento de um método de *screening* baseado em sensores químicos para a determinação desses contaminantes ambientais em água.

Os capítulos dessa tese estão organizados da seguinte maneira:

O capítulo 2 tem como finalidade apresentar informações e conceitos relevantes para a compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo 5.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica do tema proposto.

No capítulo 4 é descrito o procedimento experimental utilizado para avaliação da fase sensora.

Os resultados obtidos são o tema do quinto capítulo, que é dedicado à interpretação e discussão dos mesmos.

No capítulo 6 abordam-se as conclusões e discutem-se as perspectivas de continuação do trabalho.

No capítulo 7 encontram-se as referências bibliográficas.

No Apêndice A são apresentadas as tabelas com os coeficientes do modelo cúbico especial, utilizado no trabalho.

E, finalmente, nos Apêndices B e C, expõe-se o tratamento dos resíduos gerados no trabalho e a produção científica obtida, respectivamente.



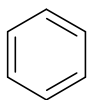
CAPÍTULO 2

CONCEITOS E INFORMAÇÕES RELEVANTES

Como comentado no capítulo anterior, a contaminação por derivados de petróleo e organoclorados é um problema ambiental sério. Nesse capítulo, serão apresentados alguns aspectos importantes dos compostos envolvidos em contaminações desta natureza e os conceitos fundamentais para o entendimento do trabalho proposto.

2.1. Contaminações Subterrâneas em Águas por Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira.

Os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno, são extremamente tóxicos à saúde humana e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados (MACKAY, 1989; AN, 2004).



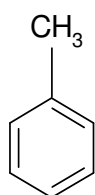
Benzeno

A maior fonte de benzeno para o meio ambiente são as contaminações com gasolina. O benzeno pode difundir no ambiente, também através de derramamentos de benzeno puro, uma vez que é um solvente usado em outras atividades industriais. Hoje em dia, existe uma tendência em substituir esta substância por outras que não sejam carcinogênicas (PORTARIA Nº 3214, 1978).

Os seres humanos são expostos ao benzeno especialmente através da inalação de ar contaminado próximo a postos de abastecimento de combustíveis, de fábricas que utilizam benzeno em sua produção sem as devidas precauções e em áreas com tráfego intenso de automóveis. Outra fonte significativa de exposição é a água subterrânea contaminada que geralmente tem como fonte os tanques de armazenamento subterrâneo de gasolina e aterros



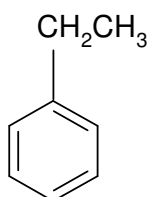
de resíduos (FINOTTI, 2001; SILVA, R. L., 2002). O teor máximo de benzeno na gasolina, pela PORTARIA nº 309 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis é de 1 % (PORTARIA Nº 309, 2001). No Brasil, a PORTARIA nº 518 / 2004 do Ministério da Saúde determina que uma água pode ser considerada potável se a concentração de benzeno for abaixo de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ (PORTARIA Nº 518, 2004). Porém, sua concentração dissolvida em água em contato com gasolina pode chegar a 30 mg L^{-1} (MENDES, 1993; OLIVEIRA, L., 1998).



Tolueno

O tolueno penetra no meio ambiente principalmente através da gasolina, seja por vazamentos no seu transporte e armazenamento, seja através de sua combustão nos veículos automotores. Outra forma de entrada no ambiente é através do uso de solventes a base de tolueno. Em derramamentos no solo e na atmosfera, o tolueno apresenta um comportamento muito similar ao do benzeno (FINOTTI, 2001).

No Brasil, a portaria nº 518 / 2004 do Ministério da Saúde determina que uma água pode ser considerada potável se a concentração de tolueno não ultrapassar $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ (PORTARIA Nº 518, 2004).

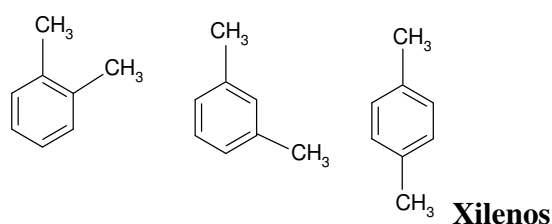


Etilbenzeno

O etilbenzeno apresenta uma baixa solubilidade em água e uma moderada tendência a adsorver ao solo. Pode ser lixiviado até a água subterrânea através do seu uso como solvente ou de fontes derivados de petróleo. É biodegradável e possivelmente não bioacumulativo (FINOTTI, 2001).



No Brasil , a Portaria nº 518 / 2004 do Ministério da Saúde determina que uma água pode ser considerada potável se o limite máximo de etilbenzeno for de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (PORTARIA Nº 518, 2004).



A principal fonte é a gasolina, mas também pode penetrar no ambiente através de seu uso como solvente. Esse uso é aumentado uma vez que o xileno está sendo empregado como um substituto mais seguro para o benzeno. Apresenta três isômeros: *orto*, *meta* e *para*-xileno, que diferem um pouco em termos de suas propriedades físico-químicas. Alguns agroquímicos também apresentam xilenos em suas composições (FINOTTI, 2001).

Quando derramado no solo apresenta grande volatilidade, mas uma parte infiltra podendo alcançar a água subterrânea. No solo é relativamente móvel, sendo sua adsorção de moderada a baixa. Apesar de ser sujeito à degradação natural, de acordo com estudos laboratoriais, pode persistir durante vários anos na água subterrânea (EPA, 1999).

No Brasil , a Portaria nº 518 / 2004 do Ministério da Saúde determina que uma água pode ser considerada potável se o limite máximo de xileno for de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (PORTARIA Nº 518, 2004).

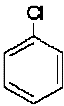
Outros contaminantes ambientais preocupantes para o meio aquoso são os compostos organoclorados.

2.2. Contaminações em Águas por Compostos Organoclorados: Toxicidade e a Legislação Brasileira.

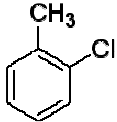
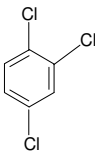
Os organoclorados são hidrocarbonetos, na sua maioria sintéticos, que contém cloro associado a sua estrutura química. Possuem grande persistência no meio ambiente, são de difícil degradação e bioacumulativos. O uso indiscriminado e sem controle está relacionado a inúmeros danos ambientais provocados pelos agroquímicos e outras substâncias químicas que contém cloro em sua molécula (SUWALSKY, 2005). Por isso, seu uso é bastante restrito no Brasil (LARINI, 1999).

Nesse trabalho, selecionou-se alguns compostos organoclorados levando em consideração os seguintes parâmetros: importância ambiental, facilidade de aquisição, limite de detecção reportado pelos artigos científicos, as técnicas analíticas utilizadas e o valor permitido pelo ministério da saúde, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Compostos organoclorados citados na literatura.

Organoclorado	Técnica analítica Infravermelho	Limite de detecção do método (mg L ⁻¹)	Referência	Valor permitido (Ministério da Saúde)* (mg L ⁻¹)
Clorofórmio CHCl ₃	ATR	1,5	GOBEL, 1994	NI
	ATR	0,753	YANG, 2005	
	Transmitância	1,290	HEGLUND, 1996	
	ATR	0,574	YANG, 2002	
Tetracloroetileno Cl ₂ C = CCl ₂	ATR	2	GOBEL, 1994	0,040
Tricloroetileno ClHC = CCl ₂	Transmitância	4 a 100	MERSCHMAN, 1998	0,070
	ATR	0,485	YANG, 2002	
	ATR	0,681	YANG, 2005	
Clorobenzeno 	ATR	0,16	YANG, 2002	0,12
	Transmitância	0,187	HEGLUND, 1996	
	ATR	0,256	YANG, 2005	
	ATR	1,5	GOBEL, 1994	



Tetracloroeto de Carbono <chem>CCl4</chem>	ATR	0,773	YANG, 2005	0,002
	Transmitância	0,200	HEGLUND, 1996	
p-clorotolueno 	Transmitância	0,066	HEGLUND, 1996	NI
Triclorobenzeno 	ATR	NI	HOWLEY, 2003	0,020

* PORTARIA N 518, 25 março de 2004, Ministério da Saúde. NI = Não informado

Por ser um analito largamente usado como solvente e frequentemente detectado em efluentes industriais, além do uso em pesticidas, o clorobenzeno foi o escolhido como analito clorado teste para este trabalho.

Tendo em vista os problemas descritos acima, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas rápidas, como *screening* para o monitoramento ambiental. Dentro dessa necessidade, os sensores ópticos com detecção na região do infravermelho têm sido investigados e propostos para a determinação desses contaminantes ambientais em amostras aquosas, sendo usualmente menos sensíveis, embora mais simples que as técnicas cromatográficas (MILANOVICH, 1994; GOBEL, 1994, 1995; REGAN, 1997; JAKUSCH, 1997; KRAFT, 2002; KOLHED, 2002; STEINER, 2003; MURPHY, 2003a, 2003b; KARLOWATZ, 2004; VIGANO, 2005; FLAVIN, 2006; FLAVIN, 2007; MULROONEY, 2007).

2.3. Sensores Ópticos

Os métodos que empregam este tipo de sensores são baseadas em transdutores ópticos, que acompanham as mudanças ópticas por meio de medidas de absorbância, reflectância, luminescência, dispersão, refração, interferometria, elipsometria, difusão, interferência e difração (PEJCIC, 2007). Nestes sensores, a fase sensora é o constituinte



mais importante, pois é onde está a espécie a ser determinada e o local que ocorre a geração do sinal óptico proporcional à concentração do analito.

Os sensores ópticos oferecerem vantagens, como não requerem um sinal de referência e não sofrem interferências elétricas ou eletromagnéticas. Isto permite efetuar medidas sob fortes campos elétricos ou em atmosferas explosivas. São também seguros para monitorização in vivo e permitem através de fibras ópticas, a transmissão de sinais ópticos a grandes distâncias. A detecção remota constitui uma vantagem importante na análise de ambientes perigosos, tóxicos, radioativo ou em locais de difícil acesso. São facilmente miniaturizáveis, o que constitui uma vantagem adicional em termos de concepção de dispositivos portáteis e também em situação em que se dispõe de volume reduzido da amostra. Ainda podem responder a mais de um analito simultaneamente, usando vários reagentes imobilizados com resposta a diferentes comprimentos de onda (JANATA, 1989; MURRAY, 1989; EDELMAN, 1992; CATTRALL, 1997).

Os sensores ópticos também apresentam alguns inconvenientes. Sofrem interferência da luz exterior, o que obriga muitas vezes à modulação do sinal. Os reagentes utilizados são suscetíveis a sofrerem fotodecomposição e lixiviação, o que prejudica o tempo de vida do sensor. O número de reações reversíveis é limitado, o que obriga à regeneração dos sensores ópticos a cada medida. Apresentam um intervalo de resposta analítico limitado (exceto para a transdução fluorimétrica). Apesar dessas limitações (JANATA, 1989; CATTRALL, 1997), os sensores ópticos apresentam-se como potenciais alternativas a outros sistemas e têm sido largamente aplicados em várias áreas.

Com relação à classificação dos sensores ópticos, existem o de radiação confinada (onde se utiliza uma fibra óptica) e o de radiação não confinada (a medida é realizada diretamente na fase sensora). Quanto ao tipo de interação com o analito, podem ser classificados como sensores reversíveis e irreversíveis. Com relação à fase reativa do sensor, podem ser baseados em fenômenos de superfície e de matriz polimérica.

Aliado aos sensores ópticos, a espectroscopia na região do infravermelho tem se destacado como método para detecção, já que apresenta grande versatilidade e possibilidade de aplicações diversas (MIZAIKOFF, 2003a, 2003b).



2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho como Técnica Analítica Quantitativa

2.4.1. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de 780 a 10^6 nm .

Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro no infravermelho é convenientemente dividido em infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e distante (FAR). Os limites aproximados de cada região são apresentados na Tabela 2.2 (SKOOG, 2002).

Tabela 2.2. Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Intervalo de Comprimento de Onda (nm)	Região de Número de Onda (cm^{-1})	Região de Frequências (Hz)
Próximo (NIR)	780 a 2500	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	2500 a 50000	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{14}$
Distante (FAR)	50000 a 10^6	200 a 10	$6,0 \times 10^{14}$ a $3,0 \times 10^{14}$

As técnicas e aplicações de métodos baseados nessas três regiões espectrais diferem consideravelmente. Os espectros de IR originam-se devido a diversas variações de energia causadas por transições de um estado vibracional / rotacional para outro (SKOOG, 2002). A espectroscopia vibracional é baseada no conceito de que as ligações entre os átomos que formam as moléculas vibram com frequência que podem ser descritas por leis físicas e, portanto, podem ser calculadas. Quando ocorrem transições vibracionais / rotacionais em moléculas, através da absorção ressonante de radiação de uma frequência particular, elas são excitadas para um nível de energia mais alto. As frequências fundamentais de quaisquer dois átomos ligados por meio de uma ligação química podem ser calculadas assumindo que a energia segue o comportamento de um oscilador harmônico diatômico, representado pelo



modelo mecânico, consistindo de duas massas ligadas por uma mola que obedece a lei de Hooke, conforme equação 2.1 (PASQUINI, 2003).

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu}} \quad (2.1)$$

onde ν_m é a frequência de vibração, k_F é a constante de força da ligação e μ é a massa reduzida dos dois átomos de massas m_1 e m_2 , definida de acordo com a equação 2.2.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.2)$$

Este modelo funciona bem para o cálculo de frequências fundamentais de moléculas diatômicas simples, apresentando resultados que não estão distantes dos valores médios encontrados de um estiramento de uma ligação entre dois átomos em uma molécula poliatômica. Contudo, essa aproximação apenas fornece a média ou a frequência central de transições de estados vibracionais e rotacionais de ligações diatômicas. Em moléculas reais, os elétrons sofrem influências de átomos ou grupos vizinhos, influenciando no estiramento, no comprimento da ligação, no ângulo de ligação e, portanto, na frequência de vibração das ligações químicas. Estas diferenças específicas geradas por essas interações são o que proporcionam que cada substância tenha um espectro característico. Os valores de “ k_F ” (constante de força da ligação) variam muito e proporcionam diferenças de energia que podem ser utilizadas para interpretação espectral.

O modelo clássico acima descrito prevê níveis de energia contínuos para as vibrações moleculares. Entretanto, o modelo quântico para vibrações moleculares não possui níveis de energia contínuos. Ao invés disso, há níveis discretos de energia, que são descritos pela teoria quântica. Pode-se, no entanto, usar o conceito do oscilador harmônico simples para desenvolver novas equações com base nas funções de onda provenientes da resolução da equação de Schrödinger. As soluções dessas equações para as energia potenciais, considerando o modelo mecânico de massas e mola, podem ser escritas de acordo com a equação 2.3 (SKOOG, 2002).



$$E_p = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu}} \quad (2.3)$$

Onde: E_p é a energia potencial do sistema, $\hbar$ é a constante de Planck e v é o número quântico vibracional, que pode assumir somente valores inteiros e positivos (incluindo zero).

Para o caso de moléculas poliatômicas, os níveis de energia tornam-se numerosos. Em uma aproximação, pode-se tratar uma molécula como uma série de osciladores harmônicos diatômicos, independentes, como generalizada pela equação 2.4.

$$E_p(v_1, v_2, \dots) = \sum_{i=0}^{i=3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu}} = \sum_{i=0}^{i=3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_m \quad (2.4)$$

Onde $3N - 6$ é o número de vibrações possíveis em uma molécula com N átomos (para moléculas lineares existem $3N - 5$ vibrações possíveis), ν_m é a frequência vibracional do modelo clássico e $v_1, v_2, v_3, \dots = 0, 1, 2, \dots$ (PASQUINI, 2003).

A transição de um estado de energia 0 para 1 ou 2 para 3 ou, em outras palavras, qualquer transição em que $\Delta v = 1$, é considerada uma transição fundamental. Tais transições são permitidas pela teoria quântica e, segundo esta, somente elas poderiam existir, sendo esta restrição chamada de regra de seleção (SKOOG, 2002 ; PASQUINI, 2003).

Se os níveis energéticos vibracionais se apresentassem como previsto para um oscilador harmônico, estes seriam igualmente espaçados, mas as moléculas se desviam da idealidade comportando-se como um oscilador anarmônico. A Figura 2.1 mostra um gráfico comparando os diagramas de energia para osciladores harmônico e anarmônico de um molécula diatômica. Em ambos os casos a energia potencial varia em função da distância entre as massas dos dois átomos ligados. A partir da observação do comportamento das curvas de energia potencial dos modelos do oscilador harmônico e anarmônico, pode-se concluir que o modelo harmônico é imperfeito.



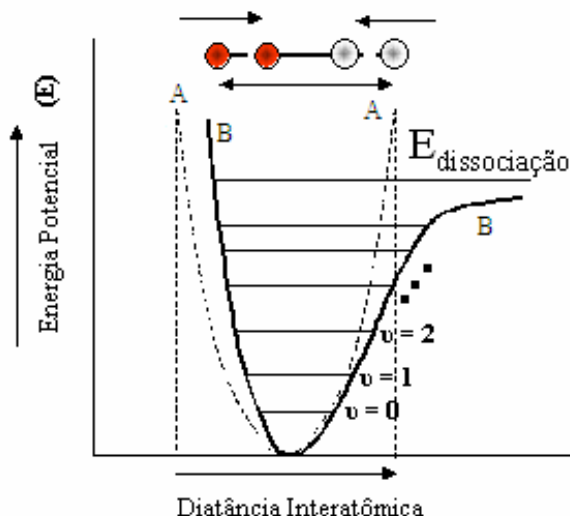


Figura 2.1. Esquema do diagrama de energia potencial. (A) oscilador harmônico, (B) oscilador anarmônico.

Por exemplo, à medida que dois átomos se aproximam, a repulsão coulombiana entre os dois núcleos produz uma força que age na mesma direção da força de restauração da ligação. Assim, espera-se que a energia potencial aumente mais rapidamente do que o observado no modelo do oscilador harmônico. Na situação oposta, em que a distância entre os átomos aumenta, um decréscimo na força de restauração e, portanto, da energia potencial, é observado quando a distância interatômica se aproxima daquela em que ocorre a quebra da ligação (SKOOG, 2002).

O comportamento anarmônico conduz a desvios de duas espécies, o primeiro deles é que os níveis de energia não são iguais, como pode ser visto na representação da Figura 2.1. A diferença entre os níveis de energia diminui à medida que a energia aumenta. Este fenômeno pode ser descrito na equação 2.5 (PASQUINI, 2003).

$$E_p = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega \chi + \text{termos de ordem superior} \quad (2.5)$$

onde: $\omega \chi$ é a constante de anarmonicidade e ω é a frequência vibracional, definida de acordo com a equação 2.6.



$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu}} \quad (2.6)$$

onde: k_F é a constante de força harmônica.

A segunda espécie de desvio provocado pela anarmonicidade é que a regra de seleção não é seguida rigorosamente. Como resultado, harmônicos que ocorrem em frequências de aproximadamente duas ou três vezes a de uma transição fundamental são observadas, isto é, $\Delta v = \pm 2$ ou ± 3 , sendo esse tipo de transição conhecida como sobretom (do inglês “overtone”). A maior parte dos sinais do tipo sobretom ocorre na região do NIR e as intensidades dessas transições são cerca de 10 a 1000 vezes menores que as observadas para transições fundamentais. Este fato é inconsistente com a teoria quântica, uma vez que esta prevê que tais transições seriam proibidas (SKOOG, 2002; PASQUINI, 2003).

Além desses dois desvios, também são observadas bandas de combinação, que ocorrem quando um fóton excita simultaneamente dois estados vibracionais diferentes. A frequência da banda de combinação é aproximadamente igual à soma ou à diferença entre as duas frequências das bandas fundamentais que interagem para a sua formação.

A aplicação do MIR na identificação de compostos orgânicos é amplamente reconhecida e isso se deve, principalmente, ao fato de, nessa região, ocorrerem, essencialmente, transições fundamentais e na existência de uma faixa espectral conhecida como região de *impressão digital*. Nessa região, pequenas alterações na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção do espectro que são relacionados com a estrutura da molécula. Com base nessa informação, a identificação de compostos pode ser realizada pela comparação do seu espectro MIR com bancos de dados existentes.

Bandas de absorção de sobretoms ocorrem principalmente entre 12800 e 5500 cm^{-1} e bandas de combinação entre 5500 e 4000 cm^{-1} . Logo, os sinais observados no NIR são essencialmente devidos a esses dois fenômenos. Estas absorções correspondem a sobretons e bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares de transições fundamentais de ligações X-H, onde X pode ser diversos elementos químicos ou grupos funcionais, por exemplo: átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono, grupos aromáticos, etc; outros grupos funcionais importantes incluem estiramentos carbono-oxigênio e grupos



carbonila, estiramentos de ligações carbono-nitrogênio, estiramentos de ligações carbono-carbono, etc. Algumas vezes, absorções que ocorrem no NIR são capazes de caracterizar e identificar compostos, como no caso da caracterização de aminas primárias, secundárias e terciárias. Contudo, uma atribuição precisa de bandas na região do NIR é difícil, devido ao fato que uma simples banda pode ser atribuída a uma combinação de várias possíveis combinações de sobretons e bandas de combinação, todas severamente sobrepostas (WORKMAM, 1999; BUMS, 2001).

As medidas feitas na região do infravermelho possibilitam o estudo de amostras que podem se encontrar na fase sólida, líquida ou gasosa. Na grande maioria das vezes, não requer grande preparo da amostra e, dependendo da técnica utilizada para a análise, pode ser não-destrutiva e relativamente rápida.

Em particular, os métodos analíticos, utilizando a espectroscopia na região do infravermelho, desenvolvidos para análise de hidrocarbonetos em água, se baseiam em estratégias que eliminam a água da medida, uma vez que a molécula da água apresenta uma grande banda de absorção que interfere na determinação direta do analito de interesse (ALBUQUERQUE, 2005). Geralmente, os poluentes estão presentes na água em quantidade pequena e a determinação direta é difícil. Assim, se os analitos presentes na água forem transferidos e concentrados numa fase sólida (um polímero, por exemplo) haverá a possibilidade de determinação sem muita dificuldade (JONSSON, 2000). Esse artifício é conhecido como microextração em fase sólida (SPME) na cromatografia, que consiste em concentrar o contaminante ambiental para posterior detecção (VALENTE, 2000; LANÇAS, 2004). Na região do infravermelho, a SPME é adaptada e utilizada por meio de técnicas de Reflexão Total Atenuada (ATR), Transflectância e medidas simples de Transmitância.

A técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR) é utilizada para se obter espectros de amostras líquidas, sólidas, de solubilidade limitada, filmes poliméricos, pastas, fios, adesivos e pós. Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um menos denso, ocorre uma reflexão. O elemento de reflexão para servir de suporte para a amostra geralmente utilizado é um cristal de seleneto de zinco. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência e além de um certo ângulo crítico, a reflexão é total. A profundidade de penetração depende do comprimento de onda da radiação

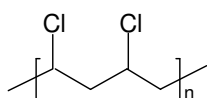


incidente, dos índices de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe incidente em relação à interface. A radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Se o meio menos denso absorver a radiação evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção (SKOOG, 2002).

O uso de filmes poliméricos (fases sensoras) que atuam como meio de extração do analito da fase aquosa, se faz necessário para utilização dessa técnica. Dentro dessa abordagem, muitas membranas poliméricas são propostas como fases sensores. Na prática, buscam-se materiais de baixo custo e de fácil preparação, que interajam de forma rápida e reversível com o analito de interesse. Além disso, alguns fatores químicos e físicos são levados em consideração para a escolha de uma matriz polimérica para servir como fase sensora. Por exemplo, afinidade do polímero com o analito, espessura do filme, temperatura de transição vítrea (T_g), cristalinidade, coeficiente de partição, região espectral de interesse, que favorecem ou não a difusão do analito e a sua determinação (GOBEL, 1994; JANOTTA, 2003; FLAVIN, 2006).

Nesse trabalho, realizamos medidas simples de transmitância acoplada com a técnica SPME, tendo como principal filme polimérico o poli(cloreto de vinila) - PVC.

2.5. Filme Polimérico de PVC



O poli(cloreto de vinila) - PVC é um polímero rígido, mecanicamente resistente, considerado amorfo, que apresenta predominância pela sindiotaticidade, isto é, tem alternância de configuração entre os átomos de cloro (BILLMEYER JR, 1984; YARAHMADI, 2003; NUNES, 2006). Em suas propriedades térmicas, o PVC apresenta uma temperatura de transição vítrea, temperatura acima da qual as cadeias poliméricas adquirem mobilidade, em torno de 85°C (SPERLING, 1986; CANEVAROLO JR, 2002; VINHAS, 2004; NUNES, 2006).

O PVC pode ser aditivado para apresentar características específicas, tais como flexibilidade, transparência, resistência à exposição ao calor, radiação, umidade, etc. Os principais aditivos incorporados às resinas de PVC são: agentes de expansão, antibloqueios,



antiestáticos, tensoativos, espessantes, estabilizantes, lubrificantes, plastificantes, retardantes de chama, etc (KUHN, 2000; PETER, 2000; RABELLO, 2000).

Dentre os aditivos citados, os que merecem mais atenção no contexto deste trabalho são os aditivos plastificantes e os estabilizantes. A associação de plastificante (aditivos de baixo peso molecular) ao PVC pode resultar em uma matriz polimérica flexível com características químicas e físicas desejáveis (TITOW, 1984; NUNES, 2006). Favorece também o aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, podendo assim facilitar a penetração do analito na matriz e aumentar a interação da fase sensora com o contaminante ambiental de interesse (GÄTHER, 1984; REGAN, 2003).

Apesar de existir uma variedade de plastificantes propostos na literatura para a preparação de filmes de PVC, é evidente que a escolha adequada do plastificante é fundamental para obtenção das características desejáveis do polímero como fase sensora.

2.5.1. Teoria da Plastificação

Para entender o significado da plastificação no polímero, pode-se recorrer à teoria do volume livre, que foi inicialmente desenvolvida para explicar o escoamento de fluidos e posteriormente também aplicada para a plastificação. Esta teoria baseia-se em fundamentos matemáticos e termodinâmicos, como apresentados por Titow (TITOW, 1984), onde o aparecimento ou adição de pequenas moléculas proporciona o aumento do volume livre (espaço vazio) em torno das macromoléculas, possibilitando seu movimento e favorecendo, deste modo, a plastificação do polímero (BOREK, 1996; ELICEGUI, 1997; BOREK, 1998).

O PVC apresenta muitos pontos de interação dipolar ao longo das cadeias (Figura 2.2 a). A introdução de um plastificante separa as macromoléculas, provocando um afastamento que quebra as interações responsáveis pela atração intermolecular, produzindo um efeito muito semelhante ao que existe em um polímero com menos pontos de interação (Figura 2.2b). Desta forma, a adição do plastificante favorece a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, resultando, então, na flexibilidade (RABELLO, 2000; NUNES, 2006).



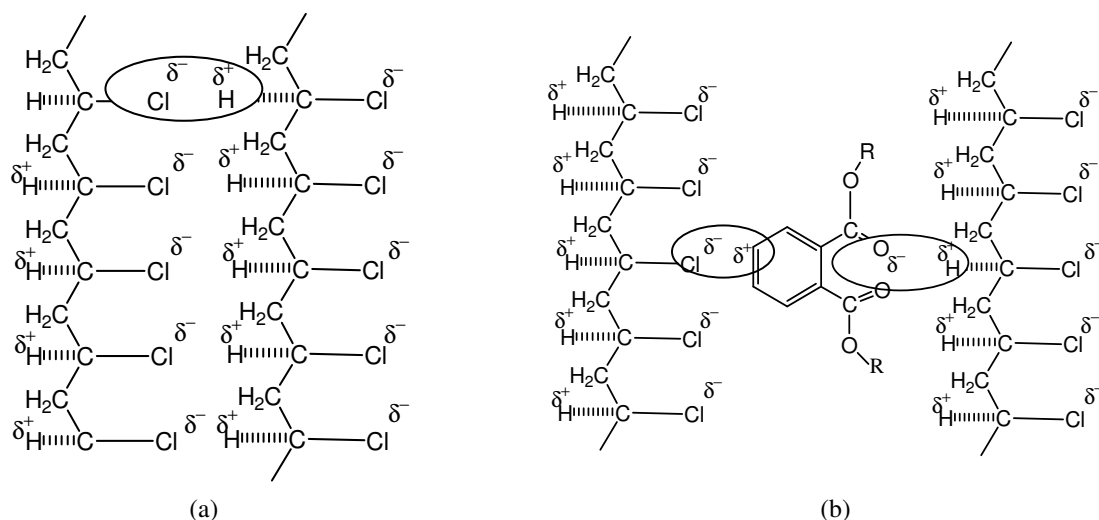


Figura 2.2. (a) Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC. (b) Efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante, tipo ftalato, em meio às cadeias poliméricas.

2.5.2. Tipos de Plastificantes

O plastificante deve apresentar uma boa compatibilidade, miscibilidade, baixa volatilidade, baixa toxicidade, resistência à migração e extração, e provocar também uma diminuição na viscosidade, na temperatura de transição vítrea (T_g) e no módulo de elasticidade do polímero (GATHER, 1984; OLIVEIRA, 1991; ZORN, 2006).

Dentre os plastificantes que podem ser usados nas formulações do PVC destacam-se: ésteres ftálicos, ésteres de fosfatos, diésteres (lineares), benzoatos, citratos, óleos epoxidados, parafinas cloradas, poliésteres plastificantes poliméricos, hidrocarbonetos, ésteres sulfônicos e sulfonamidas. Os plastificantes ftalatos são os plastificantes mais utilizados na indústria do PVC, uma vez que apresentam excelente compatibilidade com polímeros vinílicos e baixo custo.

Os plastificantes adipatos e sebacatos, considerados plastificantes lineares, podem conferir ao polímero um grande abaixamento da T_g e, dependendo do comprimento da cadeia, podem conferir ao material polimérico características bem distintas.



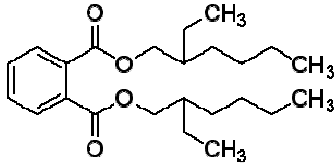
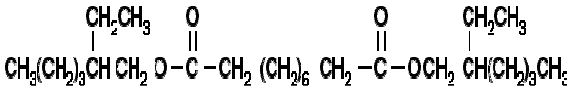
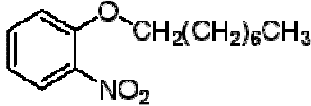
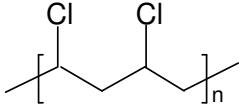
Em geral, a compatibilidade entre um plastificante e um polímero, pode ser estimada por dois parâmetros: parâmetro de solubilidade e constante dielétrica (CANEVAROLO JR., 2001). A inclusão da constante dielétrica como fator de controle da compatibilidade é importante, uma vez que alguns plastificantes com parâmetros de solubilidade e pesos moleculares semelhantes podem conferir propriedades diferentes quando adicionados a um mesmo polímero.

O plastificante pode não apenas atuar como espaçador molecular mas também formar ligações, embora momentâneas, com as moléculas do polímero através de interações dipolo entre um grupo polar do polímero e um do plastificante (RABELLO, 2000; NUNES 2006). Quanto mais forte for a interação, menor o efeito do espaçamento.

Nesse trabalho foram escolhidos três plastificantes compatíveis com o PVC e que apresentam propriedades químicas e físicas distintas: DOP (di-2-etilhexilftalato), DOS (di-2-etilhexilsebacato) e NPOE (2-nitrofeniloctil éter), conforme Tabela 2.3 (GATHER, 1984; ARMSTRONG, 1987, 1988, 1989; BRANDRUP, 1999).



Tabela 2.3. Propriedades físico-químicas dos plastificantes e do PVC.

Reagentes	Constante Dielétrica (ϵ)	Parâmetro de Solubilidade (cal / cm^3) ^{1/2}	Estrutura Química
DOP	5,1	7,9	
DOS	4,2	8,6	
NPOE	24	-	
PVC PURO	3,4	9,5	

Os aditivos tipo estabilizantes apresentam capacidade de retardar ou impedir reações responsáveis pela degradação do polímero quando o mesmo é exposto a qualquer fonte degradativa como o calor, agentes oxidantes, radiações, etc (RABELLO, 2000; CANEVAROLO JR., 2001).

2.5.3. Estabilização do PVC

O estabilizante escolhido nesse trabalho foi o Tinuvin P (2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol), cuja estrutura está apresentada na Figura 2.3. Este estabilizante é o mais utilizado na formulação do PVC comercial que combate a fotodegradação, podendo auxiliar no maior tempo de vida da fase sensora.

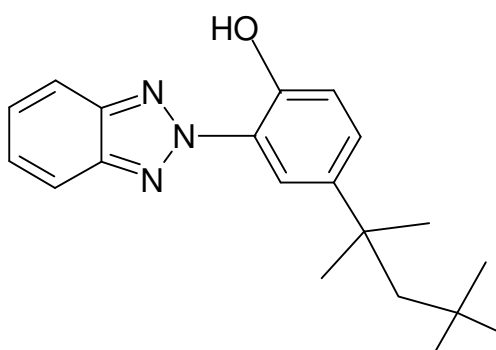


Figura 2.3. Estrutura química do estabilizante Tinuvin.

Depois de definir os analitos e o método a ser utilizado, como a fase sensora e a técnica de detecção, foram estimadas as principais figuras de mérito.

2.6. Figuras de Mérito

O desempenho dos procedimentos analíticos são avaliados estimando-se as suas figuras de mérito.

A definição mais comumente utilizada para sensibilidade (S) é aquela obtida através da inclinação da curva analítica. Contudo, para iguais inclinações é mais sensível aquela que corresponde à curva estabelecida com maior precisão. Assim, nesse trabalho foi adotado o termo inclinação da curva analítica (I) ao invés de sensibilidade de calibração (SKOOG, 2006).

O limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. Para os métodos analíticos que empregam uma curva analítica, o limite de detecção é definido como a concentração analítica que gera uma resposta com um fator de confiança k superior ao desvio padrão do branco, SD_{branco} , de acordo com a equação 2.7.

$$LD = \frac{kSD_{branco}}{S} \quad (2.7)$$

Em geral, o fator k utilizado é 3 (SKOOG, 2006, IUPAC, 1976).

O desvio padrão relativo (RSD – Relative Standard Deviation) é o desvio padrão em termos relativos, ou seja, é o cálculo do desvio padrão dividido pelo valor da média do conjunto de dados, conforme a equação 2.8.

$$RSD = \frac{SD}{média} \quad (2.8)$$

que pode ser expresso em termos percentuais, multiplicando o resultado por 100. O RSD percentual é também denominado coeficiente de variação.

Para aplicação do sensor, investigou-se uma contaminação de água por gasolina A, gasolina C, diesel puro e diesel com 2 % de biodiesel, empregando-se análise por componentes principais aos dados espectrais obtidos.

2.7. Análise por Componentes Principais

A análise por componentes principais (*principal component analysis* – PCA) é uma técnica de compressão da informação que consiste em projetar o máximo de informação no menor número possível de eixos não correlacionados. Esse novo conjunto de eixos, ou componentes principais, são combinações lineares das variáveis originais, com pesos (ou *loadings*) escolhidos de forma a maximizar a variância, que em estatística é tomada como uma medida da informação. Assim, a primeira componente principal (PC1) representa a



direção de máxima variância (e conseqüentemente de máxima informação) no espaço multidimensional em que o conjunto de dados está representado. A segunda componente (PC2) é ortogonal à primeira e descreve o máximo da informação ainda não descrita por PC1 e assim por diante. Os escores são as coordenadas de cada amostra no novo sistema de eixos definidos pelas componentes principais.

Em termos matemáticos, a contribuição de cada eixo para uma componente principal é o cosseno do ângulo formado entre o eixo da variável e o eixo da componente principal. Se a componente principal tem exatamente a mesma direção que a variável individual, o ângulo entre eles será zero e o cosseno será 1. Da mesma forma, se a componente principal for perpendicular ao eixo da variável individual, o cosseno será zero, indicando que a variável não contribui para esta PC. Estes valores de cosseno são chamados de *loadings* e podem variar de -1 a +1.

A PCA pode indicar se uma determinada amostra é semelhante ou não a outra, que variável contribui mais para esta diferenciação, quais as variáveis que contribuem da mesma maneira, isto é, são correlacionadas ou independentes de cada outra (BEEBE, 1998).

Além da PCA, investigou-se as possíveis interações e interferências entre os BTEX numa mistura, ajustando-se um modelo cúbico especial aos dados obtidos, empregando-se um planejamento de misturas.

2.8. Planejamento de Mistura

Misturas são sistemas cujas propriedades dependem das proporções relativas dos seus componentes e não de suas concentrações. Não há restrições quanto ao estado físico, de modo que os componentes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, desde que as propriedades do sistema químico sejam definidas pela sua proporção na mistura. Assim, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável (variável de mistura), que não é independente das demais, pois o somatório das proporções de seus componentes deve ser a unidade (CORNELL, 1990).

Isso, em termos matemáticos, pode ser descrito de acordo com a equação 2.9.



$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (2.9)$$

onde q é o número de componentes da mistura e x_i é a proporção do componente i .

Dessa forma, o modelamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial aos dados experimentais obtidos segundo um planejamento experimental específico, conhecido como planejamento estatístico de misturas (SCHEFFÉ, 1963; BARROS NETO, 2003).

Para a modelagem de misturas, costuma-se utilizar apenas os modelos mais simples possíveis (COSCIONE, 2005). Esses são os modelos lineares, quadráticos e cúbicos especiais, descritos, respectivamente nas equações 2.10 a 2.12.

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_q x_q = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (2.10)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.11)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j} \sum_{j < k} \sum_k \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.12)$$

Nas equações acima β_i , β_{ij} , β_{ijk} são os coeficientes de interações de primeira, segunda e terceira ordens calculados para os componentes x_i , x_j e x_k e y é a resposta experimental.

O planejamento experimental que permite ajustar até o modelo cúbico especial, sem que se tenha de adicionar mais experimentos de composições variadas, é o centróide simplex, sendo assim mais empregado (REIS, 1996). Segundo esse planejamento, para quatro componentes quaisquer (A, B, C e D), devem ser feitos experimentos com componentes puros, experimentos com misturas binárias, ternárias e um ponto central com uma mistura quaternária.

Em geral, para misturas de quatro componentes são necessários 15 experimentos. (BARROS NETO, 2003). Na prática, é necessário incluir réplicas para estimar o erro experimental. No trabalho proposto fez-se 5 repetições. Para o ajuste dos coeficientes do modelo e avaliação das suas significâncias estatísticas, utilizou-se o programa Statistica.



CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os sensores químicos ópticos são dispositivos que podem atender a requisitos importantes para um método analítico, particularmente em estratégias de *screening*, como rapidez, versatilidade, baixo custo e confiabilidade (TAIB, 1995; PEJCIC, 2007). Como técnica de detecção, a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) merece destaque devido a ser não-destrutiva, não-invasiva, aplicável em tempo real, possível de automação, apresentar robustez e permitir detecção multianalito. Dessa forma, a associação de fases sensoras e a espectroscopia NIR e MIR tem sido proposta para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos e clorados em amostras aquosas (BURCK, 1992, 1994; MILANOVICH, 1994; GOBEL, 1994, 1995; JAKUSCH, 1997; REGAN, 1997; MERSCHAMAN, 1998; STAHL, 1999; BUERCK, 2001; KOLHED, 2002; HOWLEY, 2003; STEINER, 2003; MURPHY, 2003a, 2003b; KARLOWATZ, 2004; YANG, 2005; FLAVIN, 2006, 2007; MULROONEY, 2007; SILVA, A. M. 2008). A maior parte dos métodos analíticos desenvolvidos empregam técnicas de reflexão total atenuada (ATR), com extração do analito em uma fase polimérica. Uma grande variedade de polímeros tem sido investigada para esse fim, como o polisobutileno (PIB) (GOBEL, 1994, 1995; ACHA, 2000; YANG, 2005), polietileno de baixa densidade (LDPE) (GOBEL, 1994; REGAN, 1997; ACHA, 2000), copolímero etileno / propileno (E/Pco) (GOBEL, 1994, 1995; JAKUSCH, 1997), 1,2-polibutadieno (BR) (GOBEL, 1994), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) (FIELDSON, 1995).

Dentro dessa abordagem, HEGLUND e colaboradores (1996) desenvolveram um método para determinação de compostos orgânicos voláteis em água usando SPME acoplado com a espectroscopia no MIR (medidas de transmitância), para a detecção de dez compostos orgânicos voláteis em água utilizando-se *Parafilm M* como fase sólida. Embora o *Parafilm M* tenha proporcionado um limite de detecção (LD) baixo (0,066 a 1,3 mg L⁻¹)



para os compostos orgânicos voláteis, o tempo de equilíbrio foi longo, chegando a 200 minutos.

Em outros trabalhos do mesmo grupo, MERSCHMAN (1998) e STAHL (1999) investigaram o uso dos polímeros Poli(dimetilsiloxano) – PDMS e Teflon®, respectivamente, para extração em fase sólida, utilizando medidas de transmitância diretamente na fase sensora.

Destacando o PDMS, que é a fase sólida mais comumente usada na pré-concentração em cromatografia (TUAN, 1997a, 1997b; BALTUSSEN, 1998a, 1998b; COCCHINI, 2002), MERSCHMAN e colaboradores (1998) selecionaram os compostos tricloroetileno, percloroetileno, o-xileno, p-xileno e trifluralina para caracterizar o PDMS. De um modo geral, os autores observaram um tempo rápido de equilíbrio (60-85 min) e limites de detecção de 0,2 mg L⁻¹ a 4,4 mg L⁻¹.

Utilizando o PDMS, ALBUQUERQUE (2004, 2005) e colaboradores propuseram o uso de uma sonda de transfectância com 10 mm de caminho óptico para a determinação de BTEX em amostra aquosa com detecção na região do infravermelho próximo. O monolito de PDMS foi adaptado à sonda e as medidas realizadas na região de 11765 a 5556 cm⁻¹, resultando em limites de detecção 2,6; 3,0; 7,0 e 8,0 mg L⁻¹ para benzeno, tolueno, etilbenzeno e m-xileno, respectivamente. Em um outro trabalho do mesmo grupo, LIMA e colaboradores (2007) descreveram o uso de PDMS como fase sensora para determinação de BTEX em água, com medidas de transmitância na região de 12820 a 4000 cm⁻¹ incluindo um estudo da salinidade da solução com o objetivo de baixar o limite de detecção do método proposto. O efeito *salting out* é largamente empregado em SPME-CG, onde a salinidade da solução reduz a solubilidade em água dos compostos orgânicos voláteis, enriquecendo a fase gasosa (XIE, 1997). Os limites de detecção obtidos, para a extração com 2,0 mol L⁻¹ de NaCl, empregando um disco de PDMS de 5,0 mm e medidas numa cela com fibra óptica para guiar o percurso óptico, foram de 0,080; 0,12; 0,14 e 0,27 mg L⁻¹ para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente.

A influência das propriedades físicas e químicas dos polímeros na resposta da fase sensora foram variáveis avaliadas por GÖBEL e colaboradores (1994). Estes pesquisadores estudaram a difusão de três hidrocarbonetos clorados (clorobenzeno, clorofórmio e



tetracloreto de etileno) em meio aquoso dentro de oito diferentes polímeros, utilizando medidas de reflexão total atenuada (ATR) / MIR. O filme polimérico incorporado ao cristal de ZnSe (espessura $22 \pm 2 \mu\text{m}$) serviu como fase sensora. Os resultados obtidos indicam que para obter 90 % de saturação da fase sensora é necessário um tempo de 8 a 40 min, dependendo da natureza do polímero. Para variação da concentração de 5 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} em água depois de 5 min de extração, o coeficiente de regressão linear (R^2) foi da ordem de 0,99 e o limite de detecção de 1.5 to 2 mg L^{-1} para os três analitos estudados no polímero polisobutileno (PIB). Em um segundo trabalho, os autores (GOBEL, 1995) investigaram a difusão dos mesmos hidrocarbonetos clorados em algumas membranas poliméricas (LDPE, E/Pco e PIB) através de modelos teóricos. Os resultados obtidos mostraram a importância do entendimento no processo de difusão em diferentes materiais poliméricos para otimizar o sistema sensor de fibra óptica para hidrocarbonetos clorados em águas.

Além de polímeros, o sol-gel tem sido proposto como fase sensora (JANOTTA, 2003a, 2003b). Em um dos seus trabalhos (JANOTTA, 2003a), os autores demonstraram a possibilidade de um filme de sol-gel modificado, revestindo um cristal de ZnSe pela técnica de *spin coating*, servir como sensor extrínseco utilizando medidas ATR / MID para detectar pesticidas (parationa, fenitrotona e paraoxona). O sistema em fluxo utilizado mostra que a banda de interferência da água é reduzida quando se reveste o elemento de reflexão com um filme de sol-gel modificado. Para se obter limites de detecção menores que 1 mg L^{-1} se fez necessário um tempo de 200 min de exposição, enquanto que para níveis acima deste valor apenas 25 min. As medidas apresentaram boa reprodutibilidade em diferentes dias, além de indicar alta estabilidade e possibilidade de reutilização do material.

Outros tipos de materiais são disponíveis para o desenvolvimento dos sensores. Um exemplo é o xerogel como revestimento polimérico de fibras ópticas (MATEJEC, 2004; SKOKANKOVA, 2006). Os autores SKOKANKOVA e colaboradores (2006) investigaram experimentalmente as propriedades ópticas de filmes constituídos de xerogel aplicados à fibras ópticas de sílica, medindo a sensibilidade com relação ao tolueno dissolvido em água. Vários revestimentos poliméricos, tais como tetraetoxissilano (TEOS), metiltrietoxissilano (MTES) e uma mistura de metiltrietoxissilano e polidimetilsiloxano (PDMS), foram comparados com o desempenho de finas camadas de PDMS aplicadas às fibras em soluções de tolueno. Os resultados experimentais mostraram que a fibra



constituída por metiltrietoxissilano / xerogel apresentou a maior sensibilidade para o tolueno e limite de detecção de 1 mg L^{-1} .

O poli(cloreto de vinila) - PVC também tem sido alvo de investigação como possível fase sensora na determinação de compostos orgânicos voláteis em água. EARTAN-LAMONTAGNE e colaboradores (1995) demonstraram experimentalmente que um filme polimérico de PVC pode ser aplicado sobre uma fibra de *FiberCell*, resultando num sistema capaz de detectar a presença de solutos orgânicos em água. O limite de detecção para o benzeno, clorofórmio e nitrobenzeno foram calculados em 0,02 %, 0,11 % e 0,006 % por volume, respectivamente.

REGAN e colaboradores investigaram algumas fases sensoras utilizando o princípio de ondas evanescentes na região do MID (WALSH, 1996; REGAN, 1997, 2003; MCCUE, 2006). Em um dos trabalhos (WALSH, 1996) foi demonstrado o potencial desses sensores para o monitoramento *in situ* de hidrocarbonetos clorados e pesticidas. Para isso, uma fibra óptica de haleto de prata de 0,15 m de comprimento e 1000 μm de diâmetro foi revestida por *dipcoating*, que consiste em mergulhar a fibra dentro de uma solução polimérica. Alguns materiais poliméricos como polisobutileno, polibutadieno, poli(etilene-co-propileno), poli(cloreto de vinila) e polietileno foram utilizados. Com relação aos pesticidas, os melhores resultados foram obtidos com a cobertura de 2 % de PVC e 5 % de plastificante cloroparafina em tetrahidrofurano. Para o pesticida alachlor, obtiveram um limite de detecção de 5 mg L^{-1} e um tempo de resposta de 40 min, considerando um enriquecimento de 90 % do sensor. Para os hidrocarbonetos clorados, os resultados mais satisfatórios foram com o polímero polisobutileno em decalina quente, uma vez que apresentou desvio padrão relativo de 2,5 % para 4 repetições, com medidas em amostras de 50 mg L^{-1} de tricloroetileno.

Em outro trabalho (REGAN, 2003), o mesmo grupo avaliou o poli(cloreto de vinila) – PVC como fase sensora para determinação de BTEX utilizando a espectroscopia no MIR. O PVC apresenta muitos pontos de interação dipolar ao longo das cadeias, no entanto, a introdução de um plastificante separa as macromoléculas, provocando um afastamento que quebra as interações responsáveis pela atração intermolecular. Espaços livres são então produzidos entre as cadeias, aumentando, conseqüentemente, a difusão de substâncias de interesse através da fase polimérica (RABELLO, 2000). Neste sentido, os autores



investigaram apenas qualitativamente uma variedade de plastificantes para o PVC na determinação de compostos BTEX usando a espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada (ATR) (REGAN, 2003). A principal dificuldade do método proposto, está relacionada com a aderência do filme ao elemento de ATR. Quando a camada polimérica é mantida em solução aquosa por um longo período de tempo, o filme pode destacar-se da superfície, prejudicando a interação entre o polímero e a superfície do elemento de ATR. Uma outra dificuldade observada está relacionada à difusão lenta da água na camada polimérica resultando em interferência espectral e mudança no índice de refração da camada. Com o objetivo de minimizar estes problemas, um fluxo de ar foi usado em sistema fechado permitindo a transferência do analito volátil da fase aquosa para o elemento de reflexão (YANG, 1999). Empregando este sistema, os autores demonstraram qualitativamente o potencial de alguns filmes de PVC plastificado para a determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Recentemente o mesmo grupo (MCCUE, 2006) descreveu um sistema baseado em fibra óptica com modulador na região do infravermelho médio (MIR) usando ondas evanescentes e tendo o PVC como polímero para revestir a fibra óptica. Neste trabalho, o limite de detecção para o benzeno foi de 500 mg L^{-1} quando se trabalhou com um tempo de extração de 150 segundos.

Nestes trabalhos nos quais se propõe o uso do PVC como fase sensora, há sempre necessidade de empregar acessório de ATR ou de um sistema fechado para análise, tornando as estratégias pouco práticas e dificultando possíveis aplicações em campo. O desenvolvimento de métodos mais simples para determinações qualitativas e quantitativas de contaminantes ambientais foi justamente o alvo do presente trabalho.



CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Os reagentes benzeno (Aldrich), tolueno (Vetec), etilbenzeno (Aldrich), xilenos (mistura de isômeros – Merck), metanol (Vetec), clorobenzeno (Merck), tricloroetileno (Merck), triclorobenzeno (Vetec), tetrahidrofurano - THF (Vetec) e cloreto de sódio (F. Maia Indústria e Comércio Ltda) foram utilizados sem prévia purificação.

A água, para preparação das soluções aquosas, foi destilada e deionizada em um sistema Milli-Q-Millipore, apresentando uma resistividade final de 17 MΩ cm e um pH 5,5.

O PVC em pó foi fornecido pela Tiletron, o plastificante DOP (di-2-etilhexilftalato) e o estabilizante Tinuvin P (2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol) pela Ciba-Geigy. O DOS (di-2-etilhexilsebacato) e NPOE (2-nitrofenilóctil éter) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O PVC comercial (PVC_C) foi o *plastifilm* da marca Rochedo.

As amostras de gasolina A, gasolina C (gasolina A + 25 % de etanol), diesel puro e diesel com 2 % de biodiesel foram coletadas em diferentes estados brasileiros (Alagoas, Pernambuco e Sergipe) e fornecidas pelo Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco.

4.2. Preparação das Soluções

As soluções de referência para cada composto BTEX e clorados foram preparadas inicialmente em metanol (50.000 mg L⁻¹ para benzeno, tolueno, clorobenzeno, tricloroetileno e triclorobenzeno; 10.000 mg L⁻¹ para etilbenzeno e xilenos) seguindo diluições para obtenção das soluções de referência em meio aquoso nas concentrações de 0 a 80 mg L⁻¹. Na última etapa, a concentração do metanol em todas as soluções de referência, incluindo o branco, foi mantida em 1 % para os BTEX e 3,2 % para os clorados, com exceção do triclorobenzeno, que foi de 16 %. Para a preparação das soluções, algumas



propriedades físicas e químicas dos analitos investigados foram avaliadas. A Tabela 4.1 apresenta as principais propriedades.

Tabela 4.1. Propriedades físico-química dos analitos.

Analito	Densidade (g mL ⁻¹) (MERCK, 2007)	Pressão Vapor (mmHg) (20 ^o C) (MERCK, 2007)	Momento Dipolo → (μ / D) (LIDE, 2002)	Constante Dielétrica (ε) (LIDE, 2002)	Volume Molecular [#] (Å ³)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) 20 ^o C (MERCK, 2007)
Benzeno	0,88	75	0	2,28	328,61	1780
Tolueno	0,87	22	0,38	2,38	380,00	500
Etilbenzeno	0,87	10	0,59	2,45	428,30	150
Mistura de isômeros de Xilenos	mistura 0,86	o- 5 m- 6 p- 9	o- 0,64 m- 0 p- 0	o- 2,56 m- 2,36 p- 2,27	o- 425,12 m- 431,34 p- 430,99	mistura 170
Clorobenzeno	1,11	12	1,69	5,68	373,16	400
Tricloroetileno	1,46	61	0,80	3,39	330,21	1000
Triclorobenzeno	1,48	1,0	NI	NI	416,14	40

Valores fornecidos pelo Prof. Gerd Rocha da UFPB. As geometrias foram otimizadas no RM1 do programa Hyperchem e o módulo de QSAR. NI = Não Informado.

4.3. Análise por Componentes Principais: Contaminação por Combustíveis

A análise por componentes principais foi realizada com a matriz de dados constituída pelos espectros obtidos com os BTEX individuais e com as amostras de combustíveis. Para avaliação da fase sensora frente a uma contaminação da água por combustíveis derivados de petróleo, utilizou-se gasolina A, gasolina C, diesel e diesel com 2 % de biodiesel em volumes de 1,5; 3,10; 6,50 e 10,0 mL. Em um funil de separação contendo 150 mL de água foi transferido o volume de cada combustível, deixando o mínimo de espaço confinante no funil. A mistura foi agitada manualmente durante 5 minutos e deixada em repouso por 5 horas para separação das fases orgânica e aquosa. Em seguida, a fase aquosa saturada foi



transferida para um frasco de 35 mL contendo 3,0 g de NaCl e fechada para realização da etapa de pré-concentração da fase sensora. Foram realizados 30 experimentos.

4.4. Planejamento de Mistura: Análise Multicomponente

Para o planejamento das misturas (centróide simplex) as soluções individuais apresentaram concentração máxima de 80 mg L^{-1} e mínima, quando estavam presentes os quatro compostos, de 20 mg L^{-1} . Foram realizados 15 experimentos com 5 repetições. As misturas individuais (fração do analito, x_i , igual a um) continham, portanto, 80 mg L^{-1} de cada composto. As misturas binárias ($x_i=1/2$), ternárias ($x_i=1/3$) e quaternárias ($x_i=1/4$) foram preparadas com 40 mg L^{-1} , 27 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} para cada analito, respectivamente. Todas as soluções foram preparadas a partir das soluções padrões individuais, em um banho de gelo, para minimizar as perdas por evaporação. A ordem da adição dos analitos nas misturas foi xilenos, etilbenzeno, tolueno e benzeno. O metanol foi utilizado como reagente mediador e a sua concentração no final não excedeu 1 %. Para avaliação dos coeficientes significativos, utilizou-se o modelo cúbico especial do programa Statistica 6.0 no Windows XP.

4.5. Preparação do Filme de PVC

Três tipos de PVC foram preparados pela técnica de evaporação do solvente: PVC_P (PVC com plastificante), PVC_E (PVC com estabilizante) e o PVC_EP (PVC com estabilizante e plastificante).

O PVC, o plastificante e o estabilizante foram dissolvidos em THF e, após completa dissolução, o sistema polimérico foi transferido para uma placa de Petri (diâmetro de 10 cm) na temperatura ambiente, sem controle de temperatura nem umidade. A massa total utilizada foi de 2g (PVC + Plastificante) para 40 mL de THF. A percentagem de estabilizante (0,3 %) foi sempre em relação a massa de PVC na mistura. O filme de PVC_EP foi confeccionado na proporção de 25 % ou 40 % de plastificante e 0,3 % de estabilizante. O filme de PVC_E na proporção de 0,3 % de estabilizante e o filme de PVC_P na proporção de 25 % ou 40 % de plastificante.



A espessura média dos filmes utilizados foi de 0,150 mm e a área de 54 mm². A Figura 4.1 mostra o esquema de preparação do filme e a fase sensora obtida.

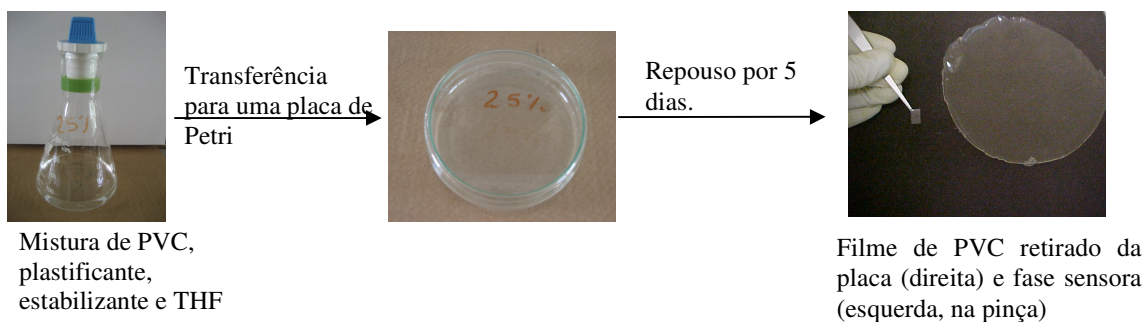


Figura 4.1. Esquema da preparação do filme de PVC.

O filme de PVC_C foi cortado na mesma dimensão, 54 mm², porém a espessura foi de 0,050 mm. Para a realização das medidas de espessura, utilizou-se um micrômetro da marca Mitutoyo.

4.6. Instrumentação

Todos os espectros foram adquiridos em um espectrofotômetro FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX com uma resolução de 8 cm⁻¹. Cada espectro foi obtido como média de 8 varreduras.

Os espectros foram obtidos na faixa de 12820 a 650 cm⁻¹, utilizando-se como referência à própria fase sensora, que foi marcada com um pequeno corte do lado direito, para garantir sempre o mesmo posicionamento no suporte.

A medida de transmitância foi realizada diretamente no filme polimérico, sem a necessidade de um suporte especial, conforme mostra a Figura 4.2.

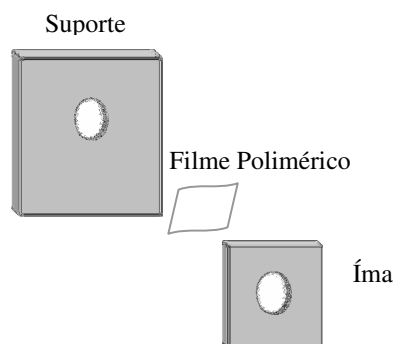


Figura 4.2. Esquema do suporte utilizado para aquisição dos espectros.

Para avaliação da interferência da banda da água na região do infravermelho, utilizou-se uma sonda de Reflexão Total Atenuada (ATR), modelo DIPPER-210 da Axiom Analytical, cujo elemento de reflexão é de seleneto de zinco. A medida foi realizada diretamente na solução aquosa do analito tendo como branco a água.

4.7. Procedimento

Inicialmente, antes do processo de extração, um espectro de cada filme foi adquirido para servir como referência. Em seguida, o filme polimérico (espessura de $0,15 \pm 0,02$ mm) foi introduzido em um frasco de 35 mL (que continha 3,0 g de NaCl, uma barra magnética e a solução do hidrocarboneto de interesse, com mínimo de espaço confinante) e mantido livremente dentro do frasco sob agitação pelo tempo determinado.

Depois do tempo determinado, o filme polimérico era retirado, seco rapidamente com papel absorvente e inserido em um suporte no percurso óptico do espectrofotômetro, conforme esquema da Figura 4.3.

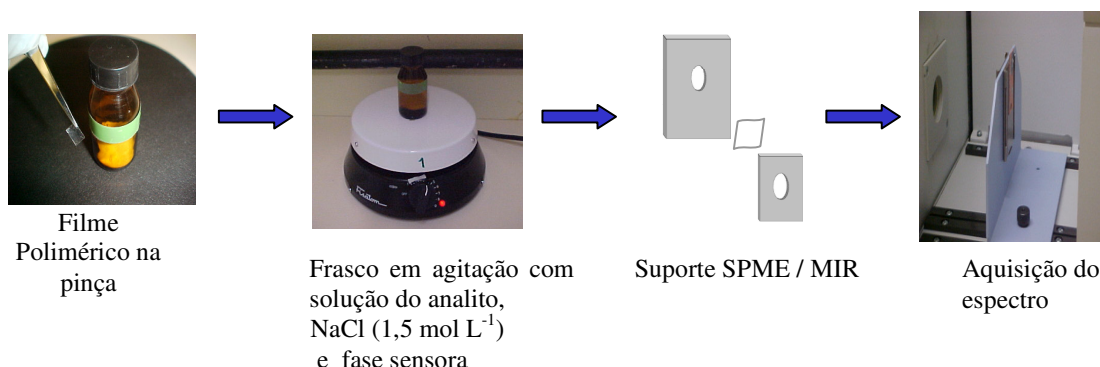


Figura 4.3. Esquema do procedimento para medida do analito no filme polimérico.

Para a investigação inicial dos filmes poliméricos (PVC_C, PVC_E, PVC_P e PVC_EP), construíram-se curvas analíticas com soluções padrão do analito teste tolueno nas concentrações de 0, 20, 60, 80, 120 e 200 mg L^{-1} . A partir dos espectros de cada polímero foram avaliados picos característicos do analito, que apresentassem uma relação linear entre a concentração e a absorbância.

Para a estimativa das figuras de mérito nas investigações posteriores com o filme de PVC_EP, trabalhou-se com soluções padrão de tolueno em concentrações de 0, 20, 40, 60 e 80 mg L^{-1} . Foram construídas curvas analíticas em diversos comprimentos de onda, empregando-se os espectros brutos, os espectros derivativos (1^{a} derivada com suavização Savitzky-Golay com janela de 11 pontos) e os espectros com correção de linha de base.

Os valores dos desvios padrão relativos (RSD) foram estimados através de 5 repetições (diferentes extrações com diferentes fases sensoras) da solução de cada analito na concentração de 40 mg L^{-1} . O limite de detecção (LD) foi estimado por $3 \text{ SD}_{\text{branco}} / \text{Inclinação da curva analítica}$, onde $\text{SD}_{\text{branco}}$ é o desvio padrão do branco (para cinco extrações com solução de 1 % de metanol para os BTEX e 3,2 % para os Clorados).

4.8. Estudo Cinético e Regeneração da Fase Sensora

Para o estudo do tempo de extração da fase sensora, construiu-se uma curva do sinal analítico versus tempo de exposição da fase sensora numa solução de 80 mg L^{-1} do analito de interesse. Uma nova fase sensora foi utilizada em cada medida. Os tempos investigados foram: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180 e 360 min.

Para o estudo da regeneração da fase sensora, as medidas foram realizadas registrando os espectros imediatamente após a fase sensora ser retirada do meio aquoso e colocada no suporte. O sinal analítico foi acompanhado pelo tempo de exposição da fase sensora ao ar.

4.9. Tratamento Estatístico

Os dados foram analisados sem pré-tratamento (dados brutos), normalizados, derivados (1^{a} derivada com suavização Savitzky-Golay com janela de 11 pontos) e derivativos normalizados em várias regiões selecionadas do espectro. Utilizou-se o programa Unscramber 9.2.

4.10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – Medidas da Tg

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes de PVC foi realizada no Instituto de Química da Unicamp, em um equipamento DSC TA 29-10 (Thermal Analysis Instruments), na taxa de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$, na faixa de temperatura de $20 - 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de argônio.



CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Escolha do Filme Polimérico

Uma limitação para determinação de hidrocarbonetos em meio aquoso empregando a espectroscopia na região do infravermelho está relacionada às bandas largas e intensas de absorção da ligação O-H da água. Na Figura 5.1 pode-se observar o espectro de absorção da água utilizando uma sonda de reflexão total atenuada (ATR) empregando como referência o ar. São também apresentados os espectros de uma solução aquosa contendo 80 mg L⁻¹ de tolueno. Um deles foi obtido com a sonda de ATR (referência água), podendo-se observar a impossibilidade de determinação direta. O outro, realizando medida de transmitância em uma fase sensora de PVC, que havia sido imersa na solução de tolueno de 80 mg L⁻¹ por um tempo de extração de 60 min, tomando-se como referência a própria fase sensora.

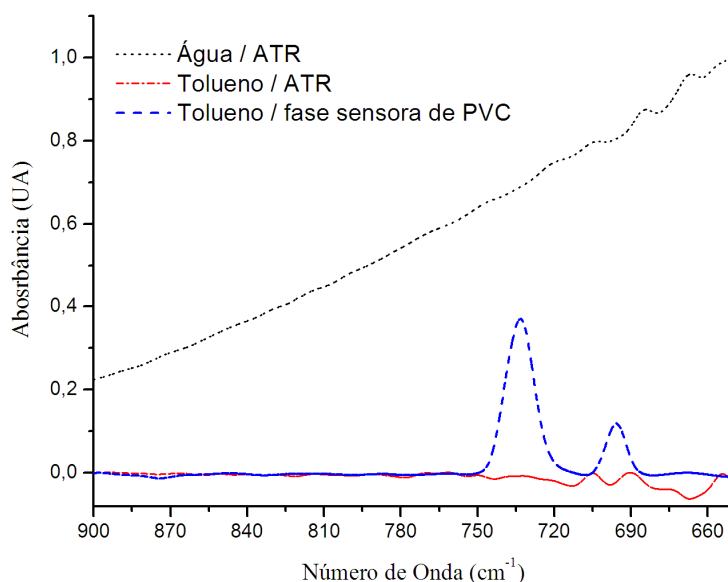


Figura 5.1. Comparação dos espectros na região do infravermelho médio da água e da solução aquosa de tolueno (concentração de 80 mg L⁻¹) com e sem o uso da fase sensora de PVC.



A importância da fase sensora para extrair e concentrar o analito do meio aquoso é facilmente observada nas bandas de 732 cm^{-1} e 696 cm^{-1} , que são características da molécula do tolueno, mas que não são observadas quando se usa a sonda de ATR.

Esse trabalho foi iniciado investigando quatro tipos de PVC, que foram selecionados devido à facilidade de obtenção e preparação. Os filmes poliméricos escolhidos foram: PVC_C (PVC comercial da marca Rochedo), PVC_E (PVC com estabilizante), PVC_P (PVC com plastificante) e PVC_EP (PVC com estabilizante e plastificante).

O plastificante e o estabilizante utilizado nessa primeira etapa do trabalho foram o DOP e o Tinuvin, já que são os mais utilizados na indústria do PVC.

5.1.1. Considerações Espectroscópicas dos Filmes Investigados

Na Figura 5.2 é apresentado o espectro de infravermelho de todos os filmes de PVC utilizados, empregando o ar como referência.

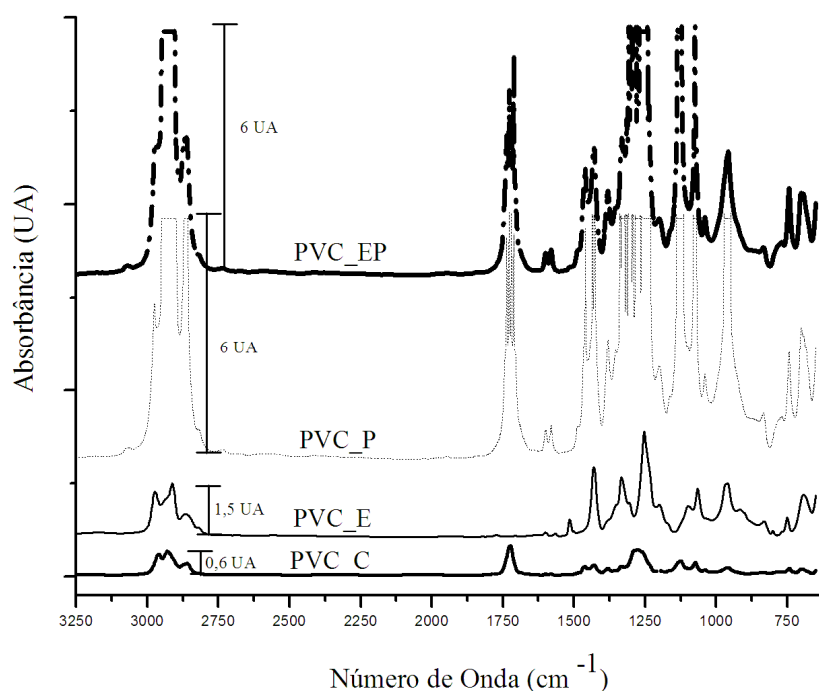


Figura 5.2. Espectros dos filmes poliméricos investigados: PVC_E, PVC_P, PVC_C e PVC_EP.

As bandas correspondentes aos estiramentos vibracionais C-Cl estão na região entre 715 a 667 cm^{-1} . Essas bandas são de origens complexas e dependem da estrutura conformacional do polímero e da posição espacial dos átomos próximos às ligações C-Cl. As outras bandas do espectro correspondem às diferentes vibrações C-C e C-H (BELTRAN, 1997). As principais bandas do PVC no espectro de infravermelho são: 2970 cm^{-1} (estiramento C-H do CHCl); 2875 cm^{-1} (estiramento C-H do CH_2); 1737, 1468, 1435 cm^{-1} (deformação CH_2); banda entre 1399 a 1227 cm^{-1} (deformação C-H do CHCl); 1128 e 1076 cm^{-1} (estiramento C-C), 965 cm^{-1} (rotação CH_2) (BELTRAN, 1997; SILVERSTEIN, 1998; VINHAS, 2004).

As bandas correspondentes ao plastificante DOP (di-2-etilhexilftalato) e o estabilizante Tinuvin P são bastante complexas e se superpõem às bandas do próprio PVC. As principais bandas que caracterizam o DOP estão nas regiões compreendidas entre 1798 a 1646 cm^{-1} ; 1316 a 1264 cm^{-1} e 1167 a 1103 cm^{-1} . A principal banda para o estabilizante está entre 1534 a 1494 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 5.2.

5.1.2. Figuras de Mérito

Para se encontrar a melhor fase sensora dos quatro filmes poliméricos investigados, realizou-se uma série de medidas utilizando-se a estratégia descrita no capítulo 4, tendo como analito teste o tolueno.

Para cada filme polimérico, fez-se um estudo preliminar das figuras de mérito (coeficiente de regressão linear (R^2), inclinação da curva analítica (I), desvio padrão da reta (SD_{reta}), limite de detecção pelo desvio padrão da reta (LD_{reta})), analisando-se os dados sem pré-processamentos, os dados na primeira derivada (com suavização Savitzky-Golay e janela de 11 pontos) e com correção de linha de base. Os melhores resultados foram obtidos com a primeira derivada, como mostrado na Tabela 5.1.



Tabela 5.1. Figuras de mérito para os filmes poliméricos estudados.

Polímero (Número de onda, cm^{-1})	Espessura do Filme (μm)	R^2	I L mg^{-1}	SD_{reta}	* LD_{reta} mg L^{-1}
PVC_EP	140				
3094		0,9771	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$	36
3067		0,9868	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	27
3036		0,9896	$3,5 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-4}$	24
1497		0,9845	$4,4 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-4}$	30
729		0,9708	$4,1 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-4}$	41
699		0,9908	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	28
PVC_P	130				
1497		0,9720	$3,5 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-4}$	40
1490		0,9524	$3,3 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-4}$	53
729		0,9504	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-4}$	54
PVC_C	50	#	#	#	#
PVC_E	70	#	#	#	#

* $LD_{\text{reta}} = 3 SD_{\text{reta}} / I$

Para os filmes PVC_C e PVC_E, não foram observados picos com correlação.

O filme polimérico de PVC_EP com estabilizante Tinuvin e plastificante DOP apresentou os maiores coeficientes de regressão, os menores LD_{reta} e foram os mais fáceis para manusear. Com base nessa avaliação, escolheu-se o PVC_EP para a investigação com os outros analitos de interesse. É importante notar que as espessuras dos polímeros investigados deveriam ser iguais para uma melhor comparação, porém não foi realizado um controle inicial e também não é possível alterar a espessura do filme comercial de PVC_C. No entanto, todas as medidas futuras foram realizadas com a fase sensora de PVC_EP numa espessura de $0,15 \pm 0,02 \text{ mm}$.

Antes de iniciar os estudos com a fase sensora de PVC_EP para os BTEX, foi realizada uma avaliação das bandas de absorção dos filmes de PVC_EP, a fim de verificar se existia algum tipo de degradação gerada pela presença do metanol e do NaCl na amostra aquosa. Para isso, foram obtidos os espectros de 12 fases sensoras antes e após exposição das mesmas por 1 h numa solução com 1% de metanol e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Não foram evidenciadas alterações significativas nas bandas do PVC, como mostra a Figura 5.3.

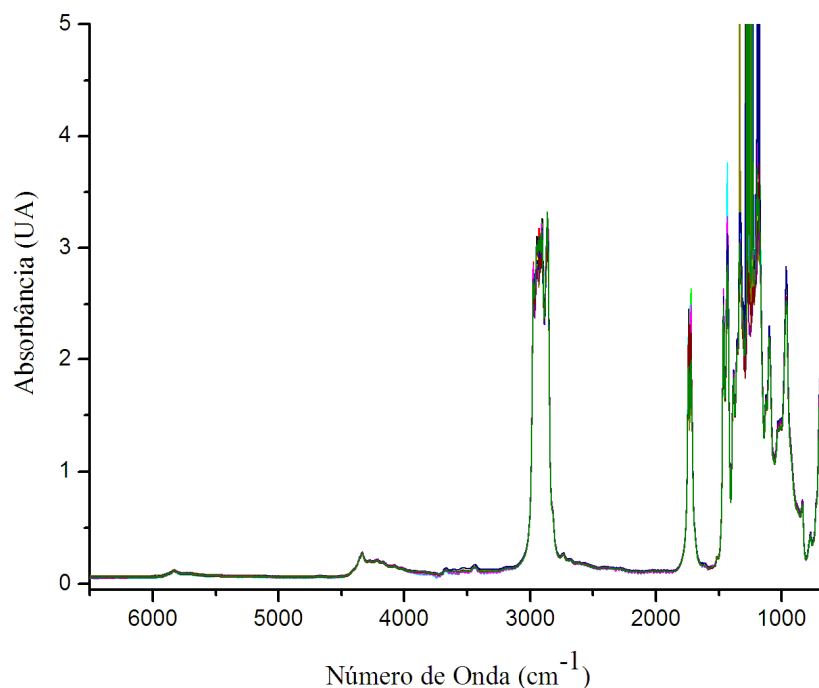


Figura 5.3. Espectros de 12 fases sensores de PVC_EP, antes e após exposição numa solução com 1 % de MeOH e 1,5 mol L⁻¹ de NaCl.

5. 2. PVC_EP como Fase Sensora

Na Figura 5.4 são apresentados os espectros de infravermelho da fase sensora PVC_EP após imersão em soluções aquosas de 80 mg L⁻¹ dos BTEX por 60 min.

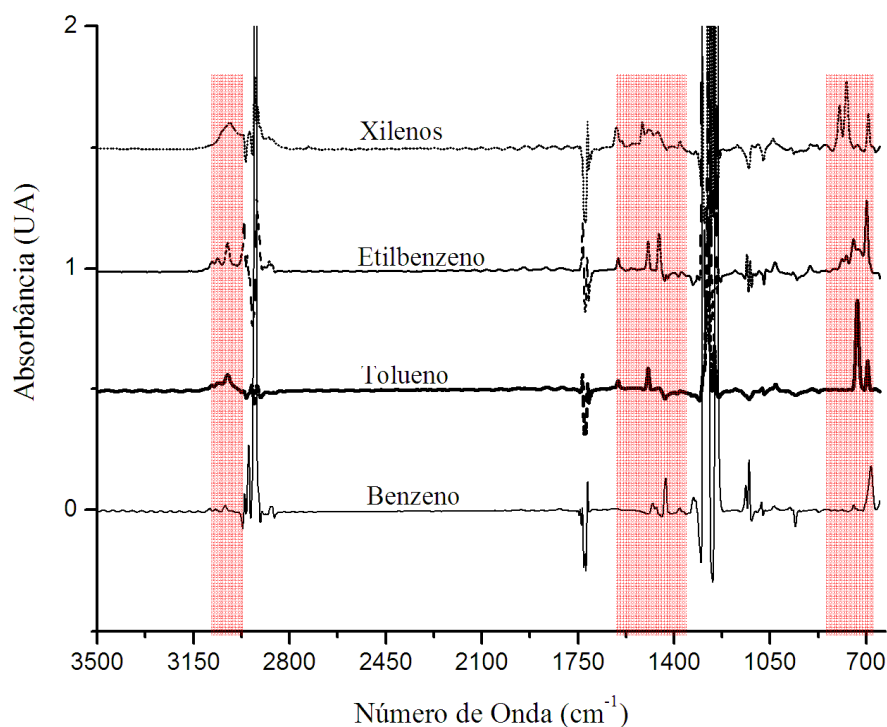


Figura 5.4. Espectros de infravermelho obtido no PVC_EP, após extração por 60 min em água contendo 80 mg L⁻¹ de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

Existem vários picos informativos para os BTEX quando se utiliza o PVE_EP como fase sensora. Entretanto, nesse trabalho concentrou-se nas três regiões selecionadas (Figura 5.4) e ampliadas (Figura 5.5a-c). Estas foram escolhidas porque seus picos apresentavam-se com menor sobreposição e correlacionavam-se com as concentrações das soluções.

As bandas mais importantes e que fornecem maiores informações sobre os compostos aromáticos são encontradas na região de baixas frequências, entre 900 e 675 cm⁻¹ (SILVERSTEIN, 1998). Para os hidrocarbonetos investigados, extraídos no filme de PVC_EP, encontrou-se os seguintes picos: benzeno (681 cm⁻¹), tolueno (734 e 696 cm⁻¹), etilbenzeno (748 e 699 cm⁻¹) e xilenos (798, 773 e 693 cm⁻¹), como pode ser observado na Figura 5.5a.

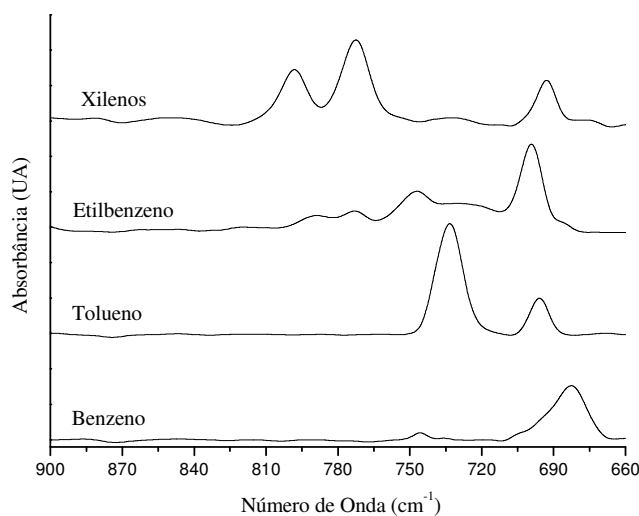


Figura 5.5a. Espectros dos BTEX na região de baixa frequência.

Estas bandas intensas provêm da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático. Como existem diferenças significativas nessa região, os picos dos analitos não se sobrepõem completamente (SILVERSTEIN, 1998).

As vibrações do anel aromático aparecem em 1500 a 1400 cm^{-1} . Na Figura 5.5b pode ser observada a banda de deformação axial das ligações carbono - carbono do anel.

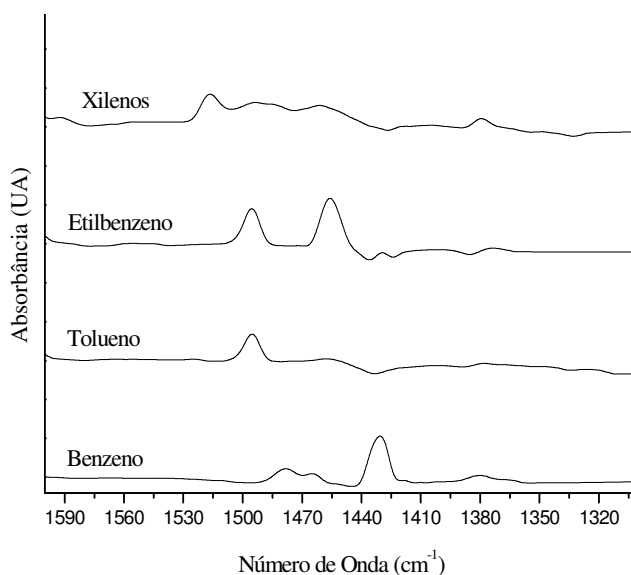


Figura 5.5b. Espectros dos BTEX na região selecionada de 1600 a 1310 cm^{-1} .

A Figura 5.5c mostra a região entre 3100 - 3000 cm^{-1} que corresponde as bandas de deformação axial das ligações C-H dos aromáticos.

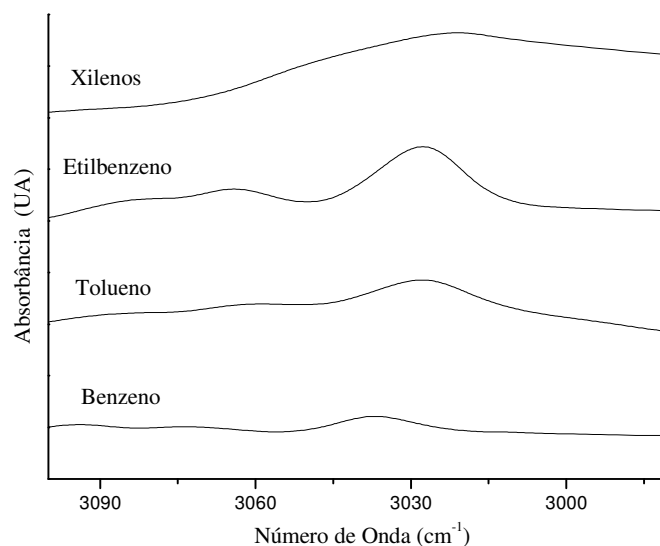


Figura 5.5c. Espectros dos BTEX na região selecionada de 3115 a 2985 cm^{-1} .

5.2.1. Tempo de Extração

Diversos parâmetros afetam a microextração em fase sólida (SPME). O efeito da adição de eletrólitos, agitação, temperatura e dimensão da membrana são alguns exemplos. A adição de um eletrólito à solução da amostra tem-se mostrado útil na extração. Em geral, o aumento da força iônica provoca redução na solubilidade do analito na matriz, facilitando sua extração pela membrana (XIE, 1997; LIMA 2007). A eficiência da técnica de agitação influencia no tempo de equilíbrio. A agitação geralmente é realizada por meio de agitadores magnéticos, assim, é importante assegurar que a velocidade de agitação seja mantida constante e igual para todas as medidas (LANÇAS, 2004). A temperatura influencia a solubilidade dos analitos e, portanto, o processo de partição entre as duas fases, sendo também importante o seu controle. Com relação à dimensão da membrana, filmes de maior espessura apresentam maior capacidade de extração, mas requerem maior tempo de extração (ALBUQUERQUE, 2005). Estes efeitos têm sido estudados em cromatografia (SPME-GC) (LANÇAS, 2004) e espectroscopia (SPME-IR) (GOBEL, 1994). Dentro das

condições experimentais desenvolvidas nesse trabalho, foram controlados esses quatro parâmetros descritos acima.

A escolha do tempo de extração dos compostos BTEX, na etapa de pré-concentração, foi estudada monitorando-se o sinal analítico de uma solução de 80 mg L^{-1} do analito em função do tempo, como mostra a Figura 5.6. Cada medida foi realizada com uma nova fase sensora. A agitação foi mantida constante em todos os experimentos e a temperatura ambiente controlada em $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

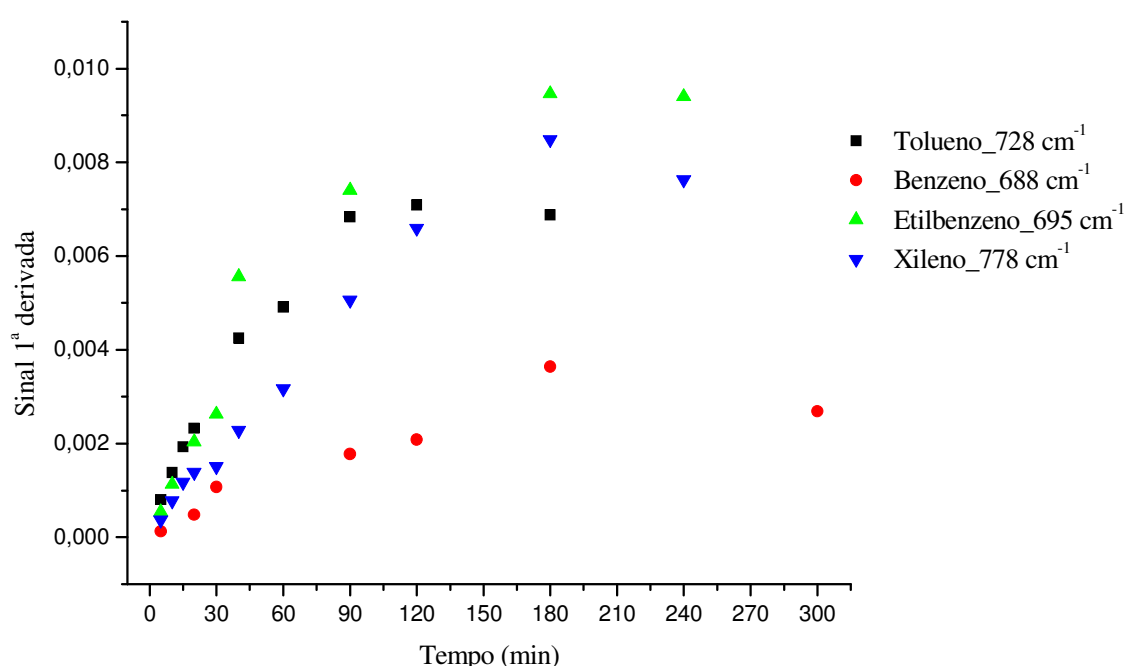


Figura 5.6. Sinal da 1ª derivada em função do tempo de extração da fase sensora em contato com solução aquosa de 80 mg L^{-1} dos BTEX em seus respectivos picos.

Foram escolhidos os picos 688 , 728 , 695 e 778 cm^{-1} do sinal da primeira derivada para se observar o comportamento cinético, pois estes são os picos com maiores valores de absorvância para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Observou-se que o tempo de saturação da fase sensora foi cerca de 180 min para todos os analitos estudados, exceto para o tolueno, que apresentou um tempo menor (90 min).

Realizar experimentos no tempo de equilíbrio pode aumentar a sensibilidade do método. Entretanto, devido ao longo tempo para análise, torna-se pouco prático. Neste

sentido, escolheu-se o tempo de 60 min, pois é um tempo razoável para muitas aplicações práticas (LIMA, 2007).

5.2.2. Regeneração da Fase Sensora

A absorção dos BTEX pela fase sensora de PVC_EP mostrou-se reversível a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Apesar da fase sensora ter um custo reduzido, podendo ser descartada após o uso, os resultados indicam a possibilidade de sua reutilização, como ilustrado para os xilenos na Figura 5.7.

A dessorção dos xilenos no PVC_EP ocorre a partir do momento que o filme polimérico é retirado da fase aquosa, dessa forma a leitura deve ser realizada imediatamente. Nesse trabalho, se utiliza o termo evaporação no lugar do termo dessorção dos analitos da fase sensora, uma vez que a perda dos analitos se faz para o ar. Observa-se no gráfico da Figura 5.7, que inicialmente a perda do analito é bastante pronunciada, tendendo a uma eliminação total do analito e conseqüentemente a sua reutilização.

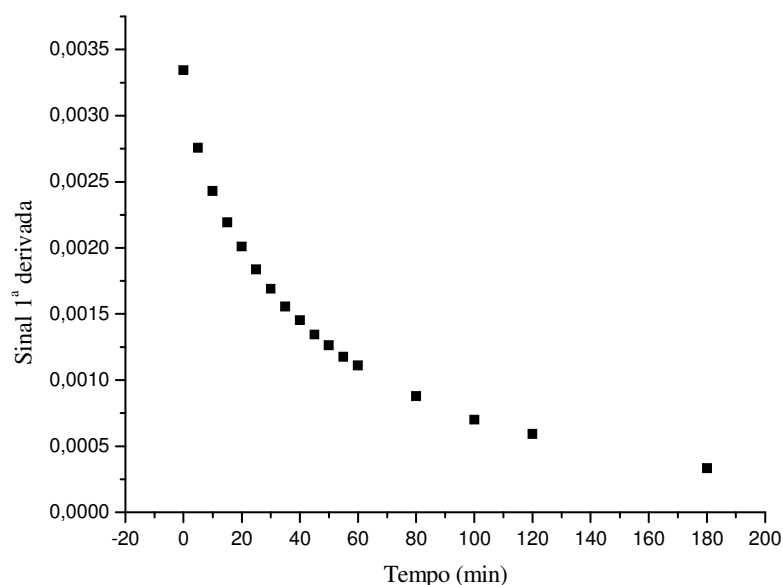


Figura 5.7. Regeneração do filme de PVC_EP. Evaporação dos Xilenos. Pico em 778 cm^{-1} .

A evaporação do sistema é acelerada quando o PVC_EP é aquecido pela radiação infravermelho. Dessa forma, quanto maior o número de varreduras maior a perda do sinal (REGAN, 1997). Por isso, em todo trabalho, utilizou-se apenas 8 varreduras, que corresponde aproximadamente a 40 segundos para a obtenção do espectro. Este tempo é concordante com o obtido por HEGLUND e colaboradores (1996).

5.2.3. Figuras de Mérito

As curvas analíticas para cada analito foram construídas nas mesmas condições experimentais, ou seja, soluções com concentração 0, 20, 40, 60 e 80 mg L⁻¹, tempo de extração de 60 min, temperatura de 22 ± 2 °C e concentração de cloreto de sódio de 1,5 mol L⁻¹. Foram avaliados os coeficientes de correlação (R^2), a inclinação da curva analítica (I) e os limites de detecção (LD) empregando-se curvas construídas com os espectros sem pré-processamento, os espectros derivativos (1ª derivada com suavização Savitzky-Golay com janela de 11 pontos) e os espectros com correção de linha de base. Os melhores resultados foram obtidos quando se trabalhou com os espectros derivativos. A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos das curvas analíticas com o sinal derivativo nos picos para os hidrocarbonetos estudados.



Tabela 5.2. Figuras de mérito para os BTEX extraídos em PVC-EP com 25 % de plastificante, para um tempo de extração de 60 min, com 1,5 mol L⁻¹ de NaCl.

Analito	Banda analítica (cm ⁻¹)	I (L mg ⁻¹)	R ²	*LD (mg L ⁻¹)
B	3045	3,0 x10 ⁻⁵	0,9823	11,2
	1484	2,8 x10 ⁻⁵	0,9894	10,6
	688	2,6 x10 ⁻⁵	0,9639	5,1
T	3021	7,3 x10 ⁻⁵	0,9845	5,9
	1499	4,7 x10 ⁻⁵	0,9860	6,9
	728	3,6 x10 ⁻⁵	0,9797	7,4
E	3021	1,3 x10 ⁻⁴	0,9815	3,3
	1499	8,7 x10 ⁻⁴	0,9592	3,2
	1491	1,0 x10 ⁻⁴	0,9653	7,3
	695	4,7 x10 ⁻⁵	0,9894	9,1
X	1522	6,9 x10 ⁻⁵	0,9908	10,2
	778	3,7 x10 ⁻⁵	0,9936	4,1
	696	2,5 x10 ⁻⁵	0,9864	23,6
	689	2,7 x10 ⁻⁵	0,9964	12,2

*LD foi estimado por 3SDB / Inclinação da curva analítica. SDB é o desvio padrão do branco (cinco extrações com solução de 1 % de metanol)

O desvio padrão relativo para cada analito em solução de 40 mg L⁻¹, calculado a partir de cinco repetições autênticas (diferentes extrações com diferentes filmes) foi (na ordem, comprimento de onda / RSD (%)): (a) Tolueno 728 cm⁻¹ / 5; (b) Etilbenzeno 695 cm⁻¹ / 12; (c) Xilenos 778 cm⁻¹ / 8. Para o Benzeno empregou-se uma solução de 80 mg L⁻¹, encontrando-se 688 cm⁻¹ / 20. Os valores encontrados para o RSD (%) estão dentro da faixa aceitável para amostras voláteis (STAHL, 1999).

O procedimento recomendado para a determinação do limite de detecção do método, como empregado nas estimativas apresentadas na Tabela 5.2, é tedioso e demorado. No entanto, STAHL e colaboradores (1999) estimaram o limite de detecção como a concentração que produz uma absorbância equivalente a duas vezes o ruído da linha de

base. Essa definição, apresenta uma forma mais simples de estimar o LD diretamente dos dados espectrais. Este procedimento assume que o ruído da linha de base próxima à banda analítica é equivalente ao ruído do branco na região da absorbância do analito. Assim, um único espectro, compondo pontos da linha de base (20 a 50 pontos), seria uma boa representação estatística do nível de ruído do branco.

Utilizando a equação: $LD_{\text{ruído}} = \frac{2x_{\text{ruído}}}{I}$, onde o ruído é o desvio padrão de 50 pontos próximo ao pico de absorção de um único espectro e I é a inclinação da curva analítica, calculou-se $LD_{\text{ruído}}$, que encontra-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Comparação do $LD_{\text{tradicional}}$ e $LD_{\text{ruído}}$.

Analito	Número de Onda (cm^{-1})	$LD_{\text{tradicional}}$ (mg L^{-1})	$LD_{\text{ruído}}$ (mg L^{-1})
Benzeno	688	5,1	3,1
Tolueno	728	7,4	1,0
Etilbenzeno	695	9,1	3,3
Xileno	778	4,1	4,0

Observa-se que, em geral, o $LD_{\text{ruído}}$ estimado é menor, mas na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelo método tradicional. Apesar desta diferença nas duas estratégias, continuaremos estimando os LD neste trabalho pelo método tradicional, pois acreditamos sua estimativa é mais representativa e confiável.

Com o objetivo de avaliar o efeito da quantidade de plastificante, novos experimentos foram realizados aumentando-se a concentração do mesmo na formulação do PVC.

5.2.4. Efeito da Concentração do Plastificante

Para a realização dessa etapa, foram preparadas fases sensoras de PVC_EP nas concentrações de 25 % e 40 % de plastificante, fixando-se a quantidade de estabilizante.

A Figura 5.8 representa o efeito da concentração do plastificante na absorção do tolueno pela fase sensora. Quando 40 % de plastificante foi usada na preparação do filme de PVC_EP a inclinação da curva analítica aumentou, indicando um aumento no fator de

extração, ou seja, um aumento no coeficiente de difusão e / ou na solubilidade do analito na matriz polimérica.

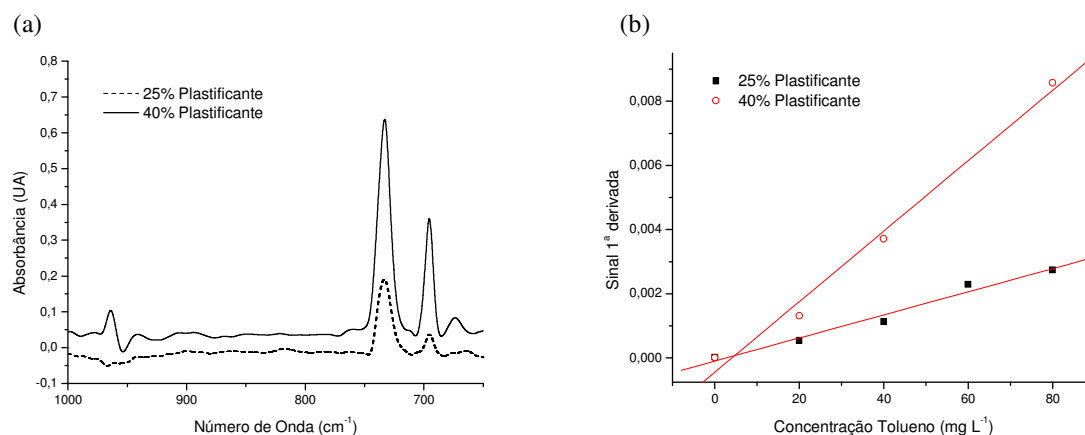


Figura 5.8. Efeito do aumento da concentração de plastificante no PVC_EP, de 25 % para 40 %. (a) Absorção do tolueno por um tempo de 60 min numa solução de 80 mg L⁻¹ e (b) Curva analítica. Pico em 728 cm⁻¹.

O histograma da Figura 5.9 mostra que para todos os BTEX existe um aumento na inclinação analítica, quando se aumenta a concentração de plastificante. Os picos para os respectivos analitos foram (número de onda / analito): 3045 cm⁻¹ / B; 3092 cm⁻¹ / T; 3021 cm⁻¹ / E e 1522 cm⁻¹ / X.

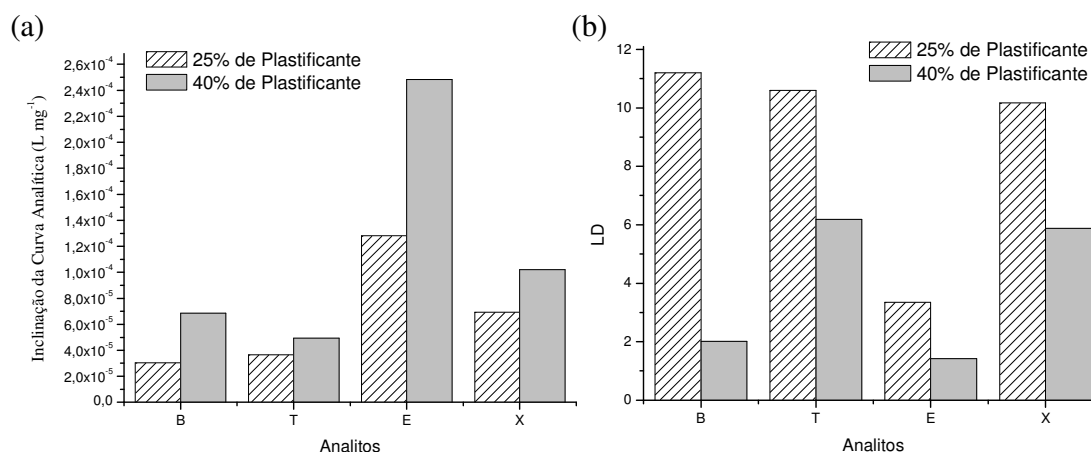


Figura 5.9. Efeito do aumento da concentração de plastificante na (a) Inclinação da curva analítica e no (b) Limite de detecção (25 % e 40 %).



Pode-se observar também na Figura 5.9b que o LD ($LD = 3SD_{\text{branco}} / \text{Inclinação da curva analítica}$) diminui com o aumento da quantidade de plastificante no PVC_EP.

Estes dois efeitos podem ser atribuídos ao aumento do volume livre na estrutura do PVC_EP com o aumento do percentual de plastificante. Porém, a região de baixa frequência é aparentemente prejudicada pelo aumento da quantidade de plastificante, devido às interferências espectrais. Por isso, os picos escolhidos para esse estudo, não foram na região de 900 a 650 cm^{-1} .

Apesar de uma melhoria nos valores das figuras de mérito, o filme de PVC_EP com 40 % de plastificante, apresentou-se bastante “flexível”, tornando-se difícil o seu manuseio, além de apresentar mais interferência espectral, principalmente nas regiões de baixa frequência.

Na tentativa de diminuir o LD e melhorar a sensibilidade analítica, investigou-se o efeito de diferentes plastificantes na fase sensora de PVC_EP para a determinação de BTEX, fixando em 25 % a concentração do plastificante.

5.3. Efeito dos Plastificantes

5.3.1. Considerações Espectroscópicas

Como pode ser observado na Figura 5.10, os plastificantes DOP e NPOE apresentam em comum em sua estrutura um anel aromático. O DOP e o DOS apresentam grupo éster.

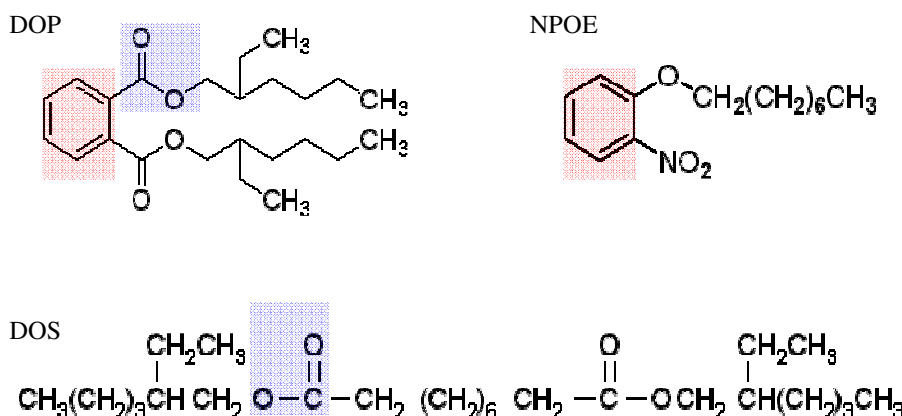


Figura 5.10. Estrutura química dos plastificantes DOP, DOS e NPOE.

Os espectros dos filmes de PVC_EP na região do infravermelho com os diferentes plastificantes, empregando o ar como referência, apresentam algumas bandas características que podem ser analisadas na Figura 5.11a-c.

Na região de baixa frequência (Figura 5.11a), a banda em torno de 750 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano das ligações C-H de anel aromático. Assim, os plastificantes DOP e NPOE apresentam esta banda, que pode ser um interferente espectral para análise de compostos aromáticos. Já o DOS, nessa região não apresenta banda de absorção. A região entre 715 a 667 cm^{-1} correspondente aos estiramentos vibracionais C-Cl do PVC.

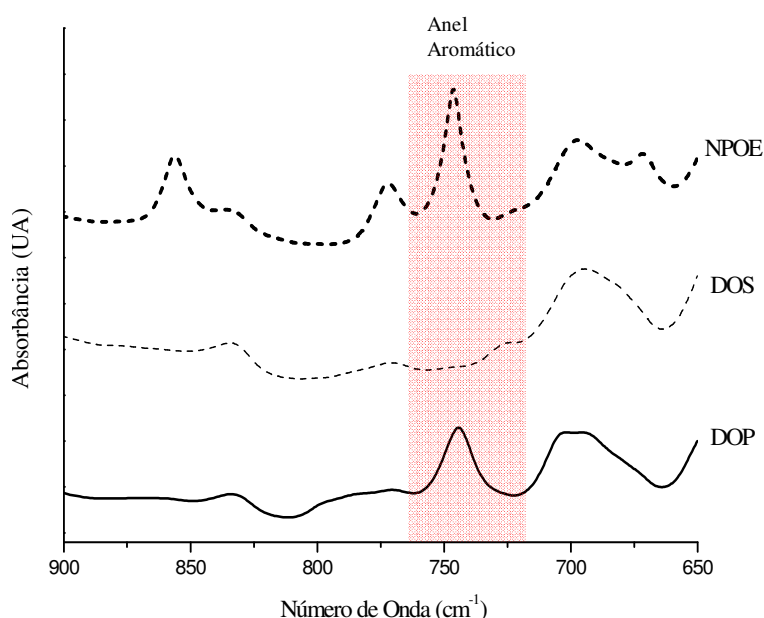


Figura 5.11a. Espectros do PVC_EP com os plastificantes DOP, DOS e NPOE. Região de 900 a 650 cm^{-1} .

Na região de 1800 a 1320 , Figura 5.11b, pode-se observar a forte banda de absorção do grupo C=O de éster do DOS e DOP (banda entre 1750 a 1700 cm^{-1}). Na região entre 1625 a 1550 cm^{-1} encontram-se as vibrações da estrutura do anel aromático e as bandas de deformação axial da ligação C=C do anel ligado a oxigênio do éter do NPOE.

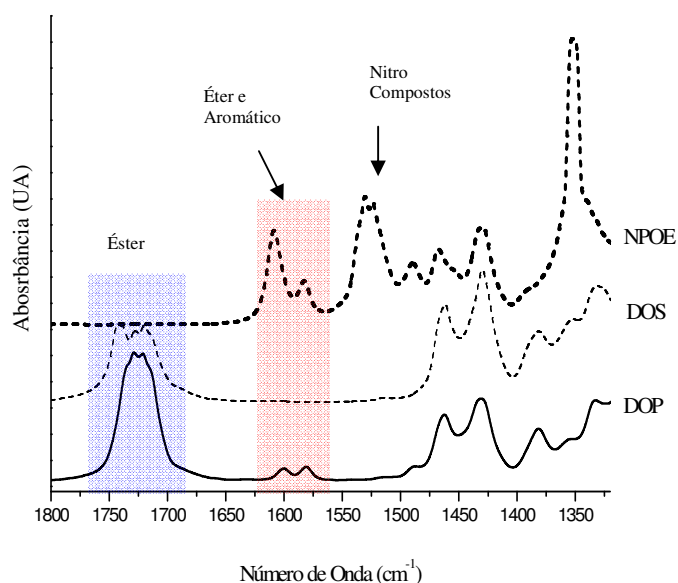


Figura 5.11b. Espectros do PVC_EP com os plastificantes DOP, DOS e NPOE. Região de 1800 a 1320 cm^{-1} .

A banda de absorção que aparece no NPOE em torno de 1500 cm^{-1} corresponde às deformações axiais, assimétricas e simétricas do grupo nitro presente no NPOE. Na região de 3100 a 2800 cm^{-1} as absorções que existem são correspondentes aos estiramentos e deformações das ligações C-H do próprio PVC e dos grupos metila existentes nos plastificantes e no estabilizante (Figura 5.11c).

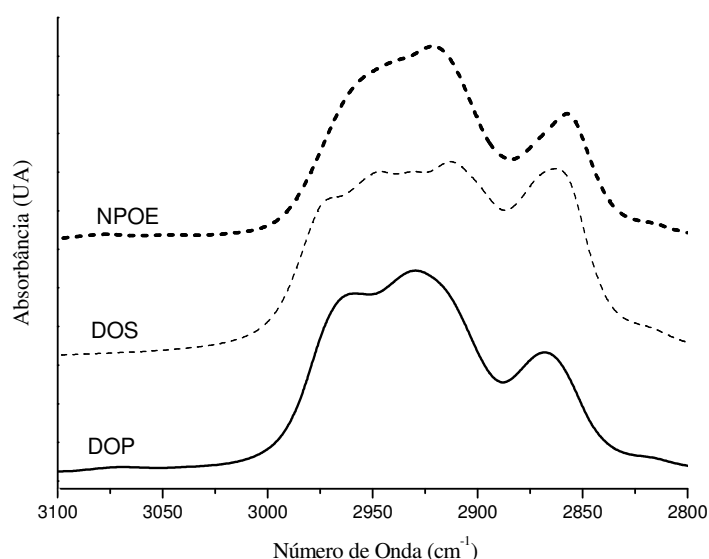


Figura 5.11c. Espectros do PVC_EP com os plastificantes DOP, DOS e NPOE. Região de 3100 a 2800 cm^{-1} .

Utilizando-se o tolueno como analito teste, inicialmente avaliou-se as bandas características dessa molécula nas diferentes matrizes, conforme apresentado de uma forma ilustrativa na Figura 5.12.

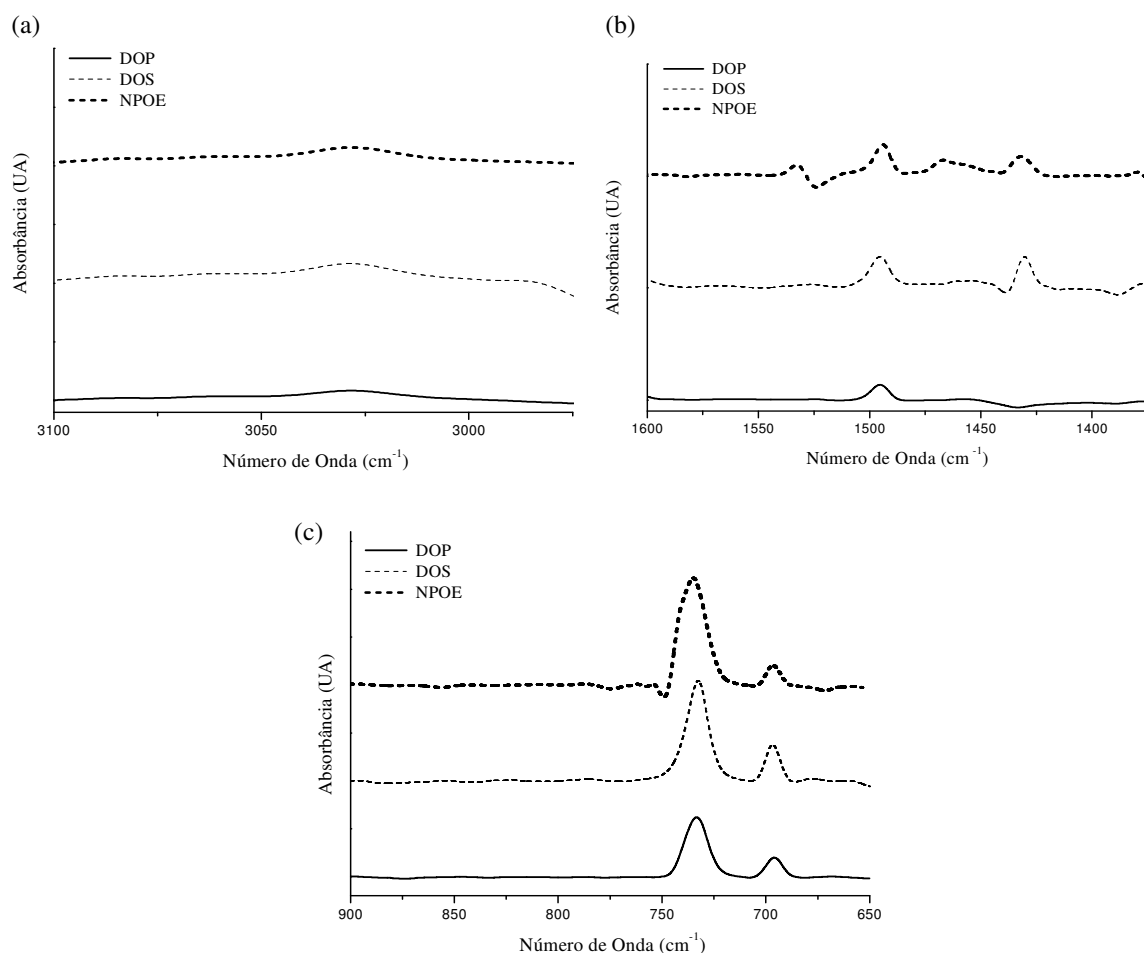


Figura 5.12. Espectros de uma solução aquosa de tolueno (concentração de 80 mg L⁻¹) em PVC com DOP, DOS e NPOE após 60 min de extração. Regiões : (a) 3100 a 2975 cm⁻¹ (b) 1600 a 1375 cm⁻¹ e (c) 900 a 650 cm⁻¹.

A fase sensora foi imersa numa solução de 80 mg L⁻¹ de tolueno por um tempo de 60 min de extração. Os espectros obtidos tiveram como referência a própria fase sensora. Observa-se que não há um deslocamento significativo dos picos com os diferentes plastificantes. Na região de 3000 a 3050 cm⁻¹ os picos apresentam-se menos intensos, porém não há interferência espectral da fase sensora, que não absorve nesta região. Para a

região em torno de 1500 cm^{-1} o plastificante NPOE por ter um pico intenso característico nessa região, pode acarretar interferências espectrais. No pico em torno de 732 cm^{-1} , o plastificante DOS pode apresentar uma menor interferência espectral, uma vez que não apresenta anel aromático em sua estrutura.

5.3.2. Tempo de Extração

Na Figura 5.13, pode-se observar o comportamento da curva de saturação para cada fase sensora através do sinal da 1ª derivada em função do tempo de extração, utilizando uma solução aquosa de 80 mg L^{-1} de tolueno.

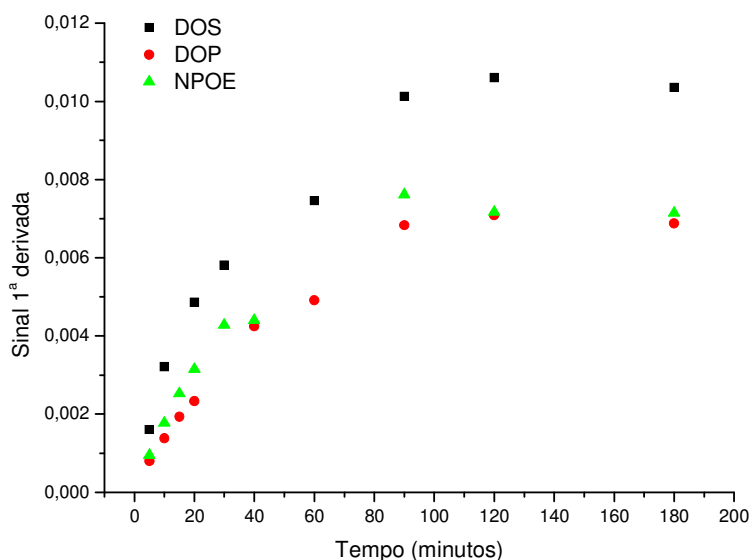


Figura 5.13. Perfil do tempo de saturação para o filme de PVC com DOS, DOP e NPOE. Sinal da 1ª derivada em função do tempo de extração com uma solução aquosa de 80 mg L^{-1} do tolueno. Pico em 728 cm^{-1} .

O perfil da curva cinética revela que não existe uma diferença significativa no tempo de saturação no pico de 728 cm^{-1} , quando se varia o plastificante. O tempo foi em torno de 90 min. No entanto, existe uma maior intensidade do pico quando se utiliza o plastificante DOS. Este resultado está de acordo com a estrutura do próprio plastificante DOS, que apresenta uma cadeia mais longa, proporcionando uma maior superfície de contato, possibilitando maior interação com analitos apolares.

Observou-se que a manipulação do filme de PVC_EP com DOS é melhor em termos de “flexibilidade”. O PVC com NPOE apresentou uma certa dificuldade para o manuseio, uma vez que levou a membrana a ficar muito “flexível”.

Os valores de Tg obtidos para os filmes com NPOE, DOP e DOS foram 65,6 °C, 63,6°C e 69,7 °C, respectivamente.

O tipo do plastificante e a quantidade do mesmo altera substancialmente todas as propriedades mecânicas e dielétricas do polímero e conseqüentemente a resposta da fase sensora.

5.3.3. Estudo da Evaporação do Analito

Na Figura 5.14 é possível observar o comportamento da evaporação do tolueno nas diferentes fases sensoras.

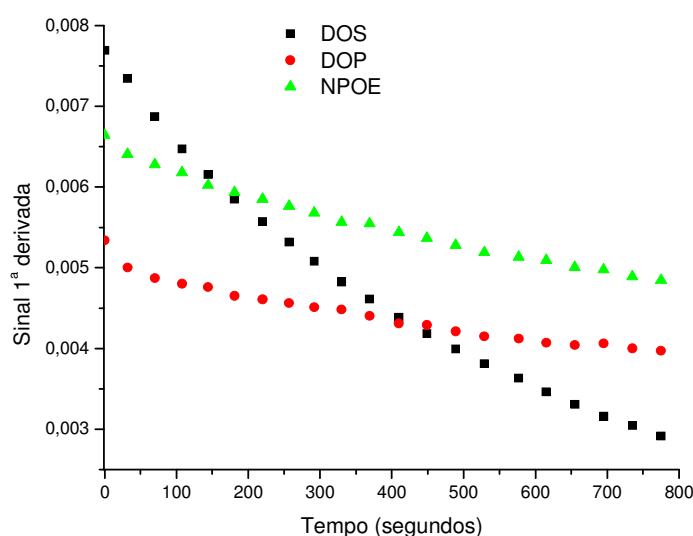


Figura 5.14. Evaporação do tolueno. Pico em 728 cm^{-1} . Sinal da 1ª derivada depois do filme exposto numa solução de 80 mg L^{-1} de tolueno por um tempo de extração de 60 minutos.

O perfil das curvas de evaporação do tolueno nos plastificantes DOP e NPOE apresentam um comportamento parecido. O DOS apresenta uma curva mais inclinada, indicando apresentar uma maior facilidade para saída do analito.

A Figura 5.15 mostra a curva de regeneração de tolueno utilizando como fase sensora de PVC com DOS, depois de dois ciclos de análises.

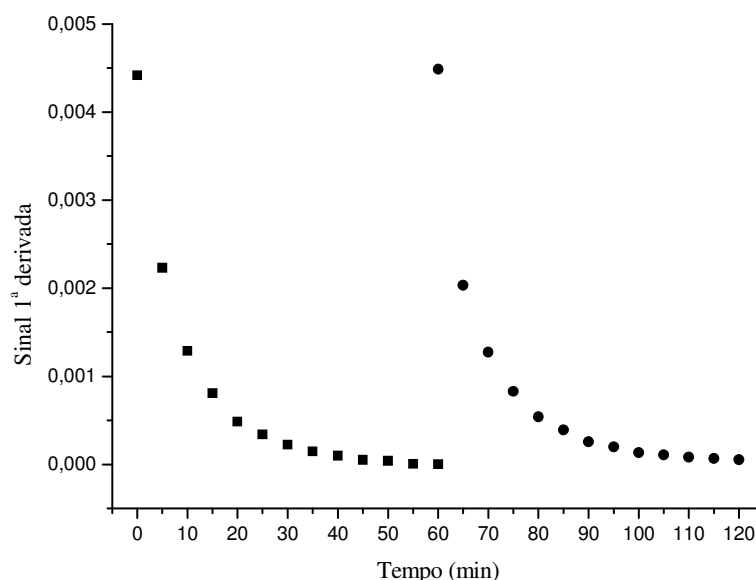


Figura 5.15. Curva de regeneração da fase sensora de PVC com DOS. Solução de 60 mg L^{-1} de tolueno. Pico em 728 cm^{-1} .

A reversibilidade da fase sensora é bem perceptível, quando avaliada num ambiente com uma temperatura de $22 \pm 2 ^\circ\text{C}$, sugerindo assim a possibilidade de reutilização.

5.3.4. Figuras de Mérito

As curvas analíticas foram construídas com soluções de concentração 0, 20, 40, 60 e 80 mg L^{-1} , tempo de extração de 60 min, temperatura de $22 \pm 2 ^\circ\text{C}$ e concentração de cloreto de sódio de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foram avaliados os coeficientes de correlação (R^2), a inclinação da curva analítica (I), os limites de detecção (LD) das curvas construídas com os espectros derivativos e os RSD (%). A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos para os três plastificantes com o sinal derivativo nos picos das três regiões espectrais avaliadas.

Tabela 5.4. Figuras de mérito (espectros derivativos) para o tolueno, na fase sensora de PVC_EP com os plastificantes DOP, NPOE e DOS.

Número de Onda (cm ⁻¹)	DOP			NPOE			DOS		
	R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)
3021	0,9845	7,3 x10 ⁻⁵	5,9	0,9765	9,2 x10 ⁻⁵	5,5	0,9916	1,0 x10 ⁻⁴	4,4
1499	0,9860	4,7 x10 ⁻⁵	6,9	0,9980	1,1 x10 ⁻⁴	9,9	0,9990	1,2 x10 ⁻⁴	5,2
728	0,9797	3,6 x10 ⁻⁵	7,4	0,9837	8,2 x10 ⁻⁵	4,4	0,9992	9,6 x10 ⁻⁵	0,4

O DOS apresenta os maiores coeficientes de correlação e inclinações analíticas, para os picos nas três regiões. O RSD (%), para 5 repetições autênticas da solução de 40 mg L⁻¹ de tolueno, no pico de 728 cm⁻¹ foi de 5, 15 e 3 % para o DOP, NPOE e DOS, respectivamente.

Particularmente, para a região de 728 cm⁻¹ há um decréscimo significativo no desvio padrão do branco para o DOS, que pode ser atribuído a menor interferência espectral da banda proveniente do anel aromático na estrutura do plastificante, conforme mostrado na Figura 5.11. Tal como o aumento da inclinação da curva analítica e diminuição no desvio do branco observou-se uma diminuição de mais de 10 vezes no LD do DOS comparado com o NPOE e DOP.

Os plastificantes NPOE e DOP revelam resultados semelhantes para o tolueno. Como o NPOE apresenta dificuldades experimentais para a manipulação, o mesmo foi descartado para os estudos seguintes.

5.3.5. Plastificantes DOS versus DOP

5.3.5.1. Considerações Espectroscópicas

Na Figura 5.16 são apresentados os espectros de infravermelho para o BTEX em matriz de PVC_EP com DOS e DOP. Para aquisição desses espectros, utilizou-se uma solução aquosa de 80 mg L⁻¹ de cada analito depois de um tempo de extração de 60 min.



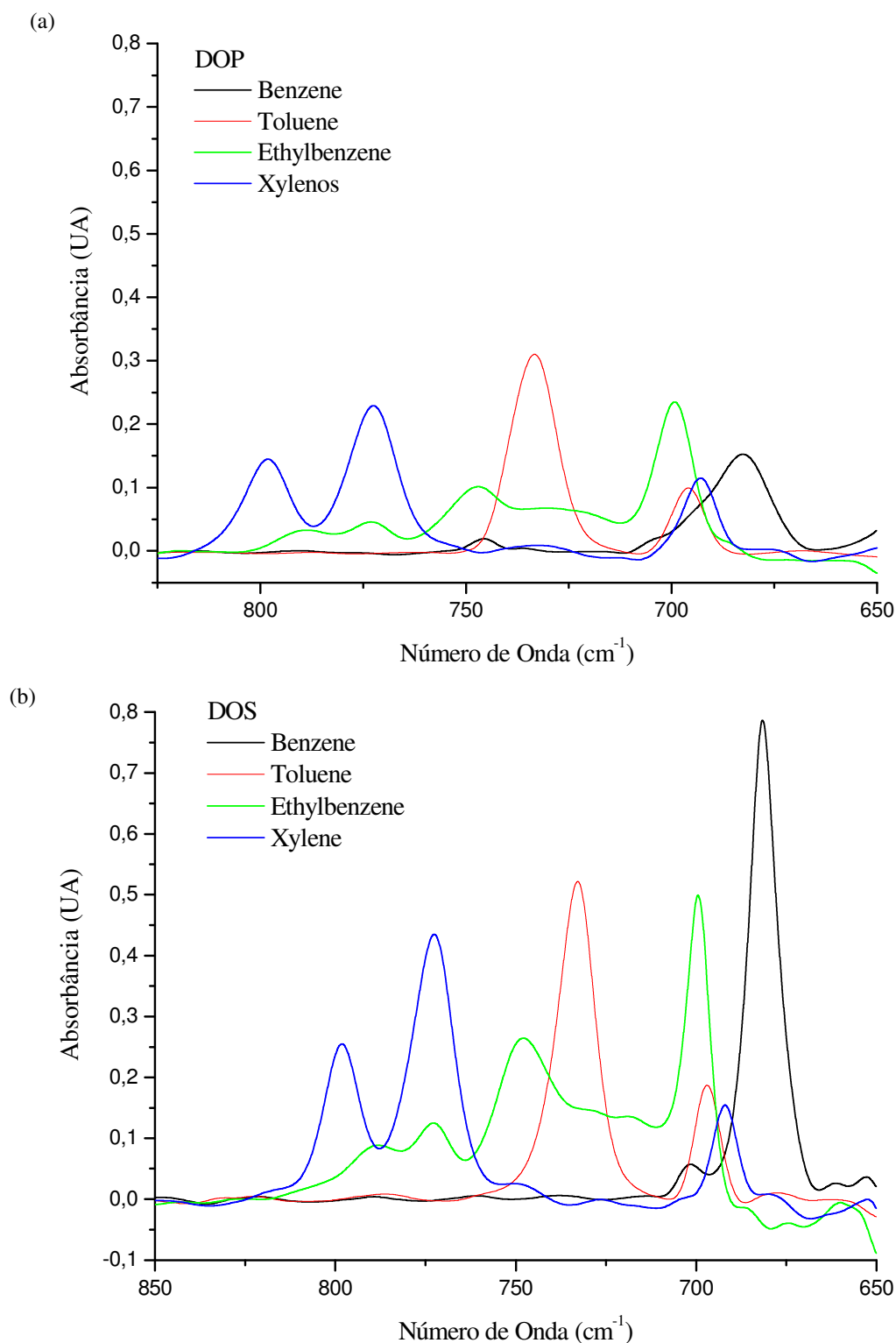


Figura 5.16. Espectros de infravermelho para os BTEX em matriz de PVC com (a) DOP e (b) DOS. Solução de 80 mg L^{-1} de cada analito após extração por 60 min. Região 850 a 650 cm^{-1} .

Como era de se esperar, por ter estruturalmente uma maior afinidade por analitos apolares, o plastificante DOS apresentou as maiores intensidades dos picos para todos os BTEX.

5.3.5.2. Estudo da Evaporação dos Analitos

Na Figura 5.17a é possível observar que o perfil da curva de evaporação do etilbenzeno é semelhante aos xilenos. Considerando o primeiro ponto para o benzeno, o mesmo apresenta um comportamento diferenciado.

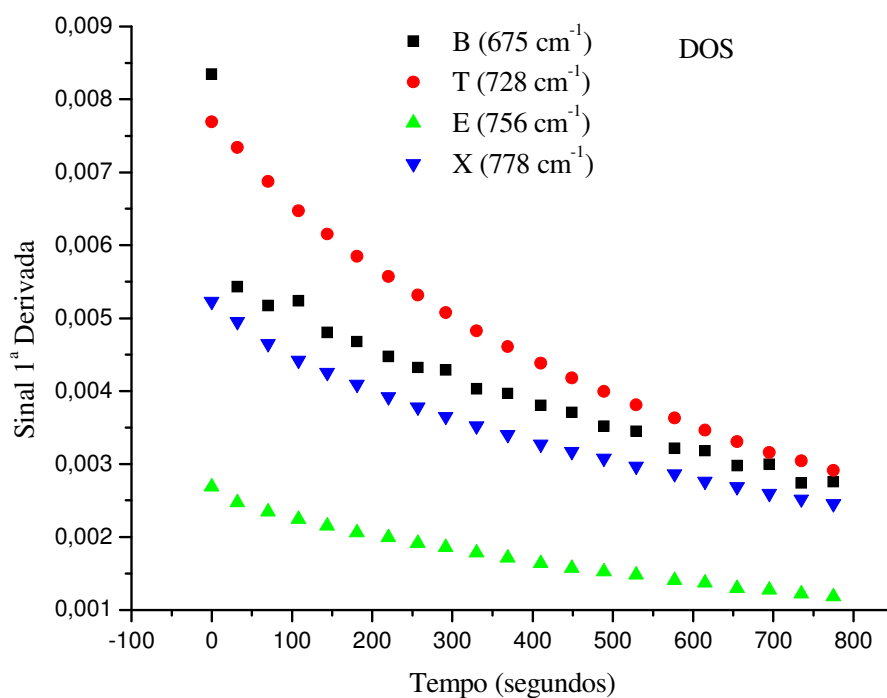


Figura 5.17a. Curva de evaporação para os BTEX em matriz de PVC com DOS. Solução de 80 mg L^{-1} de cada analito após extração por 60 min.

O perfil da curva do tolueno é diferenciado quando está na matriz com DOS. Na matriz DOP, o tolueno apresenta o mesmo comportamento de todos os BTEX (Figura 5.17b).

Vários fatores influenciam a entrada e saída do analito na fase sensora, como o tamanho da molécula, os espaços livres na fase sensora, a superfície de interação do plastificante e a temperatura.

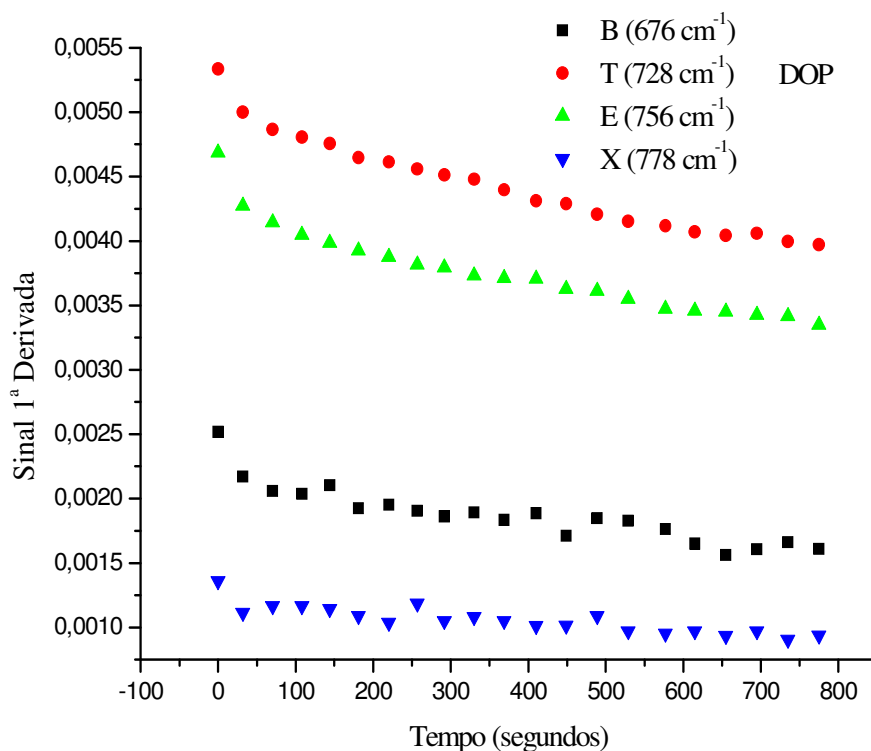


Figura 5.17b. Curva de evaporação para os BTEX em matriz de PVC com DOP. Solução de 80 mg L^{-1} de cada analito após extração por 60 min.

Na Figura 5.17c, é possível verificar o comportamento dos analitos T e X em DOS e DOP. Independente do plastificante, o tolueno comparado com os xilenos apresenta uma maior difusão em termos de maior inclinação da curva de evaporação, podendo ser justificado pelo tamanho da molécula do tolueno (volume molecular de 380.00 Å^3) ser menor que as do xilenos (volume molecular de o-xileno (425.12 Å^3), m-xileno (431.34 Å^3) e p-xileno (430.99 Å^3)). Vale salientar que esses dois analitos apresentam maior intensidade de sinal quando estão na matriz de DOS e, assim como o tolueno, os xilenos em DOS apresentam maior facilidade para penetração e evaporação.

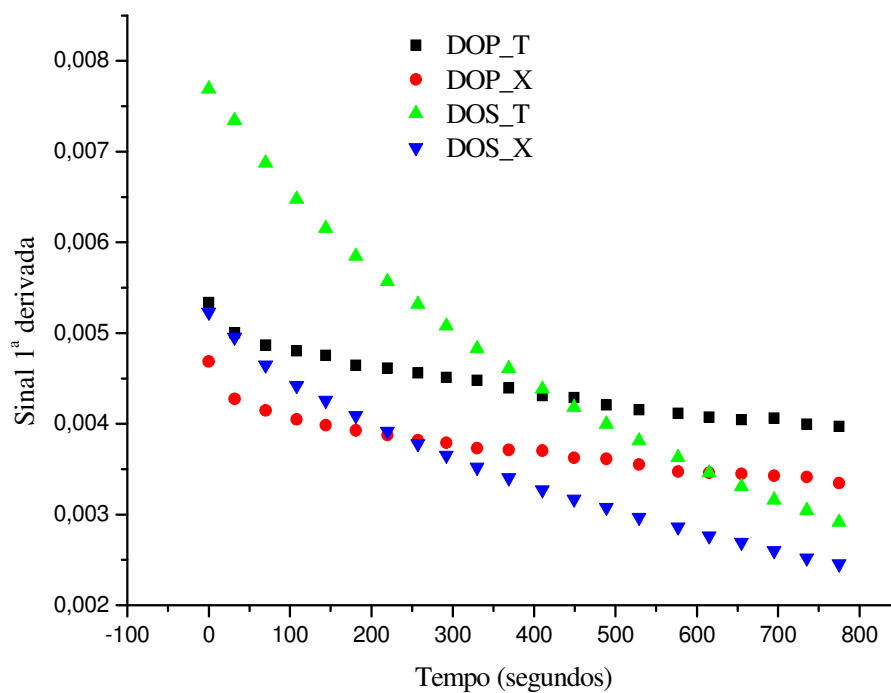


Figura 5.17c. Curva de evaporação para X e T em DOS e DOP. Solução de 80 mg L^{-1} de cada analito após extração por 60 min.

5.3.5.3. Figuras de Mérito para o BEX

A Tabela 5.5 mostra as figuras de mérito para os analitos benzeno, etilbenzeno e xilenos, nas matrizes de DOP e DOS.

Tabela 5.5. Dados da curva analítica para o B, E e X, para um tempo de extração de 60 min.

Analito	Número de Onda (cm ⁻¹)	DOP			DOS		
		R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)
Benzeno	3045	0,9823	3,0 x10 ⁻⁵	11,2	0,9860	1,0 x10 ⁻⁴	4,6
	1484	0,9894	2,8 x10 ⁻⁵	10,6	0,9950	8,3 x10 ⁻⁵	2,5
	676	0,9984	1,6 x10 ⁻⁵	20,3	0,9819	1,0 x10 ⁻⁴	2,4
Etilbenzeno	3021	0,9815	1,3 x10 ⁻⁴	3,3	0,9968	2,6 x10 ⁻⁴	1,6
	1609	0,9633	4,2 x10 ⁻⁵	7,3	0,9954	2,6 x10 ⁻⁴	0,2
	1491	0,9653	1,0 x10 ⁻⁴	7,3	0,9946	1,8 x10 ⁻⁴	2,0
	756	0,9545	1,0 x10 ⁻⁵	40,8	0,9984	1,5 x10 ⁻⁵	4,0
	695	0,9894	4,7 x10 ⁻⁵	9,1	0,9966	3,4 x10 ⁻⁵	1,5
Xilenos	3034	0,9916	5,0 x10 ⁻⁵	8,0	0,9982	5,3 x10 ⁻⁵	9,0
	1522	0,9908	6,9 x10 ⁻⁵	10,2	0,9964	1,4 x10 ⁻⁴	1,3
	778	0,9936	3,7 x10 ⁻⁵	4,1	0,9964	6,7 x10 ⁻⁵	1,2

Para todos os BTEX, na maioria dos picos investigados, quando se utilizou o plastificante DOS houve um aumento na inclinação da curva analítica e uma diminuição no LD. O RSD (%) para matriz com DOP na ordem analito / pico / RSD (%) foi: B / 676 cm⁻¹ / 39,4; E / 695 cm⁻¹ / 12 e X / 778 cm⁻¹ / 8,3. Na matriz com DOS, B / 676 cm⁻¹ / 21, E / 695 cm⁻¹ / 14 e X / 778 cm⁻¹ / 2,3. Pode-se observar, que na região que não há picos da fase sensora, o desvio padrão é menor, como no caso do pico do xilenos em 778 cm⁻¹.

5.3. Comparação do PVC_EP com Outras Fases Sensoras Propostas na Literatura

A Tabela 5.6 apresenta uma comparação entre o PVC e outros tipos de polímeros propostos na literatura como fase sensora para determinação de BTEX.



Tabela 5.6. Comparação de diferentes fases sensores e métodos para determinação de BTEX em amostras aquosas.

Matriz	Método Infravermelho	Tempo Extração (min) / LD (mg L ⁻¹)			
		B	T	E	X
Polisobutileno (YANG, 2002)	ATR	-	20 / 0,292	-	-
Copolímero etileno / propileno (KARLOWATZ, 2004)	ATR	20 / 0,045	20 / 0,080	-	Orto – 10 / 0,010 Meta – 20 / 0,020 Para – 20 / 0,020
Parafilm M (HEGLUND, 1996)	Transmitância	90 / 0,182	30 / 0,752	60 / 0,182	Orto – 165 / 0,102 Meta – 165 / 0,080 Para – 200 / 0,066
Poli(dimetilsiloxano) (ALBUQUERQUE, 2005)	Transflectância	90 / 8	180 / 7	360 / 2,6	405 / 3
Poli(dimetilsiloxano) (LIMA, 2007)	Transmitância	60 / 0,105	60 / 0,256	60 / 0,341	60 / 0,589
Poli(cloreto de vinila) com DOS (Esta tese)	Transmitância	60 / 2,4	60 / 0,4	60 / 1,5	60 / 1,2

Na comparação com a metodologia de ATR pode-se observar que embora os LDs e os tempos de extração sejam mais elevados, a técnica (transmitância) é bem mais simples, podendo inclusive ser empregada em campo. Os LDs do *Parafilm M* são menores, mas os tempos de extração para benzeno e xilenos são maiores. No caso do PDMS com transflectância (ALBUQUERQUE, 2005) os resultados são melhores em termos de LD e tempo de extração. Com relação ao trabalho de LIMA (2007), o PVC apresenta limites de detecção um pouco superior.

Para avaliar se o sensor é capaz de distinguir qualitativamente contaminações pelos BTEX foi realizada uma PCA nos dados espectrais obtidos.

5.4. Análise por Componentes Principais (PCA)

Utilizando-se os dados espectrais de todos os BTEX nas diferentes matrizes DOP e DOS e com diferentes concentrações, investigou-se qual das matrizes apresentaria a melhor separação dos analitos. Foi realizada uma seleção das regiões espectrais (as 3 regiões já citadas), com o intuito de melhorar a separação. Os espectros foram estudados sem e com pré-processamentos (1ª derivada e normalizados).

Os dados sem tratamento e normalizados na região 850 a 650 cm^{-1} foram os que mostraram melhores resultados, apresentando 4 grupos distintos e bem separados. As duas primeiras componentes principais apresentaram uma variância explicada de 75 % dos dados para o plastificante DOS (Figura 5.18a).

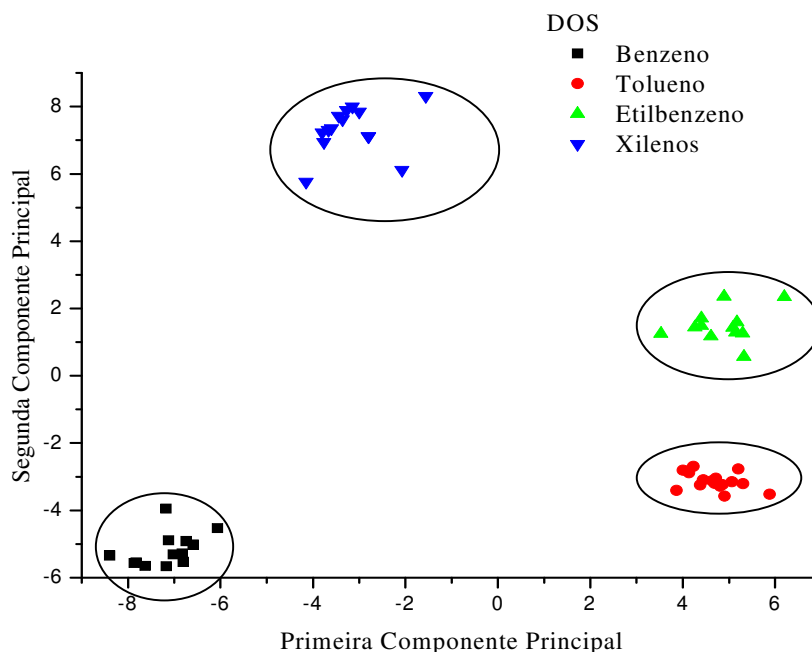


Figura 5.18a. Gráfico dos escores das amostras aquosas contaminadas por BTEX utilizando uma fase sensora de PVC_EP com DOS. Região selecionada 850 a 650 cm^{-1} .

Para o plastificante DOP a variância explicada nas duas primeiras componentes foi de 66 % (Figura 5.18b).

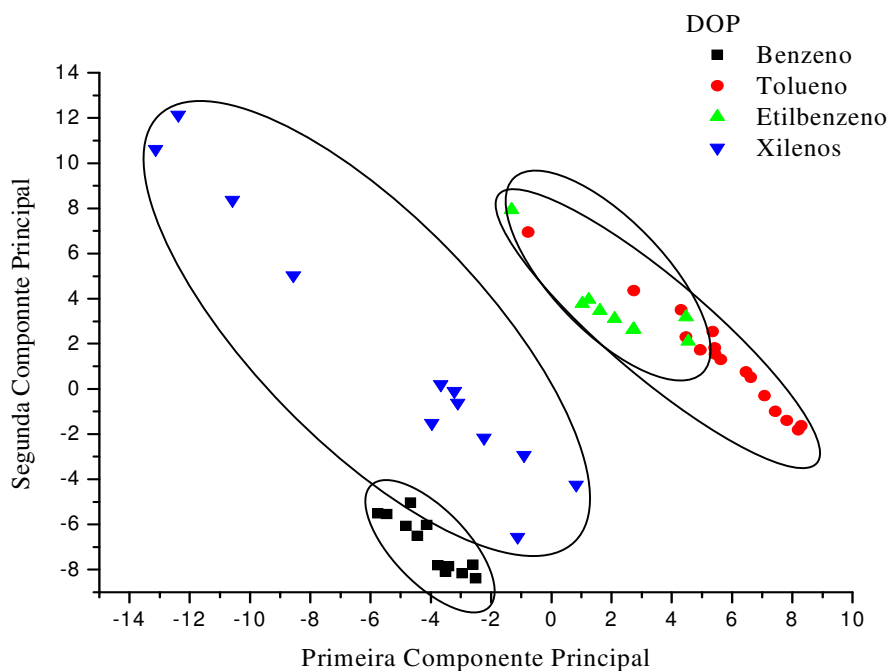


Figura 5.18b. Gráfico dos escores das amostras aquosas contaminadas por BTEX utilizando uma fase sensora de PVC_EP com DOP. Região selecionada 850 a 650 cm^{-1} .

Além desse estudo qualitativo, investigou-se a resposta do sensor frente a contaminações de combustíveis derivados de petróleo.

5.6. Contaminação por Combustíveis

Foi simulada uma contaminação de água por diferentes tipos de combustíveis, de diferentes procedências e concentrações. A análise por componentes principais (PCA) foi aplicada aos dados espectrais obtidos para avaliar se é possível distinguir os tipos de contaminações. Investigou-se os espectros inteiros e em diferentes intervalos espectrais, com o intuito de melhorar a separação dos combustíveis com o menor número de componentes. Os melhores resultados foram observados quando se trabalhou na região destacada da Figura 5.19.

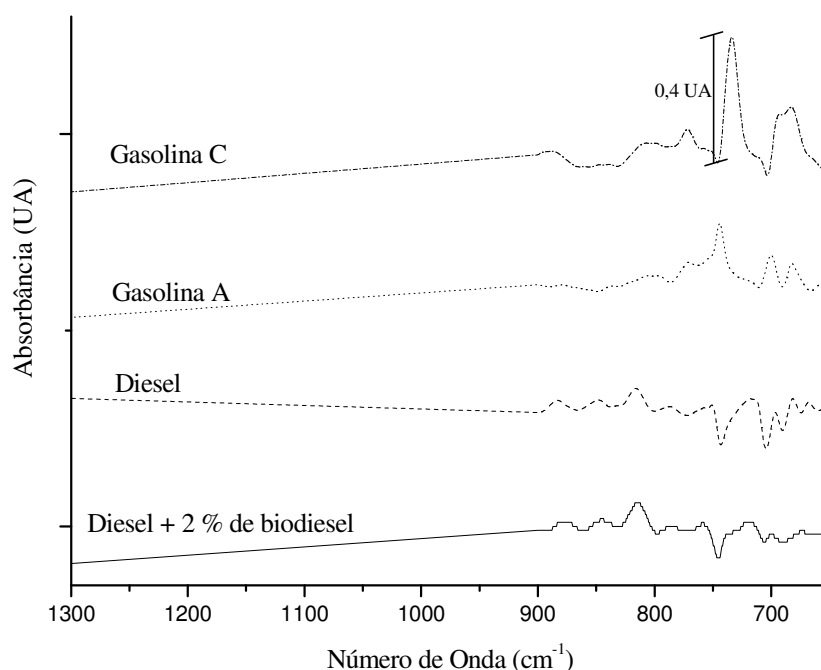


Figura 5.19. Espectros de infravermelho dos combustíveis gasolina A, gasolina C, diesel puro e diesel com 2 % de biodiesel. Região destacada 725 a 751 cm^{-1} .

Independente do tratamento dos dados (normalizados, sem pré-tratamento, derivados e derivados e normalizados) os melhores resultados foram na região de impressão digital (725 a 751 cm^{-1}). Observou-se a formação de três grupos distintos: a gasolina A, gasolina C e diesel puro / diesel com 2 % biodiesel. As duas primeiras componentes explicam 98 % da variância dos dados sem pré-tratamento para o DOP e 99 % para o DOS, salientando que com o DOS há uma melhor separação dos agrupamentos (Figura 5.20).

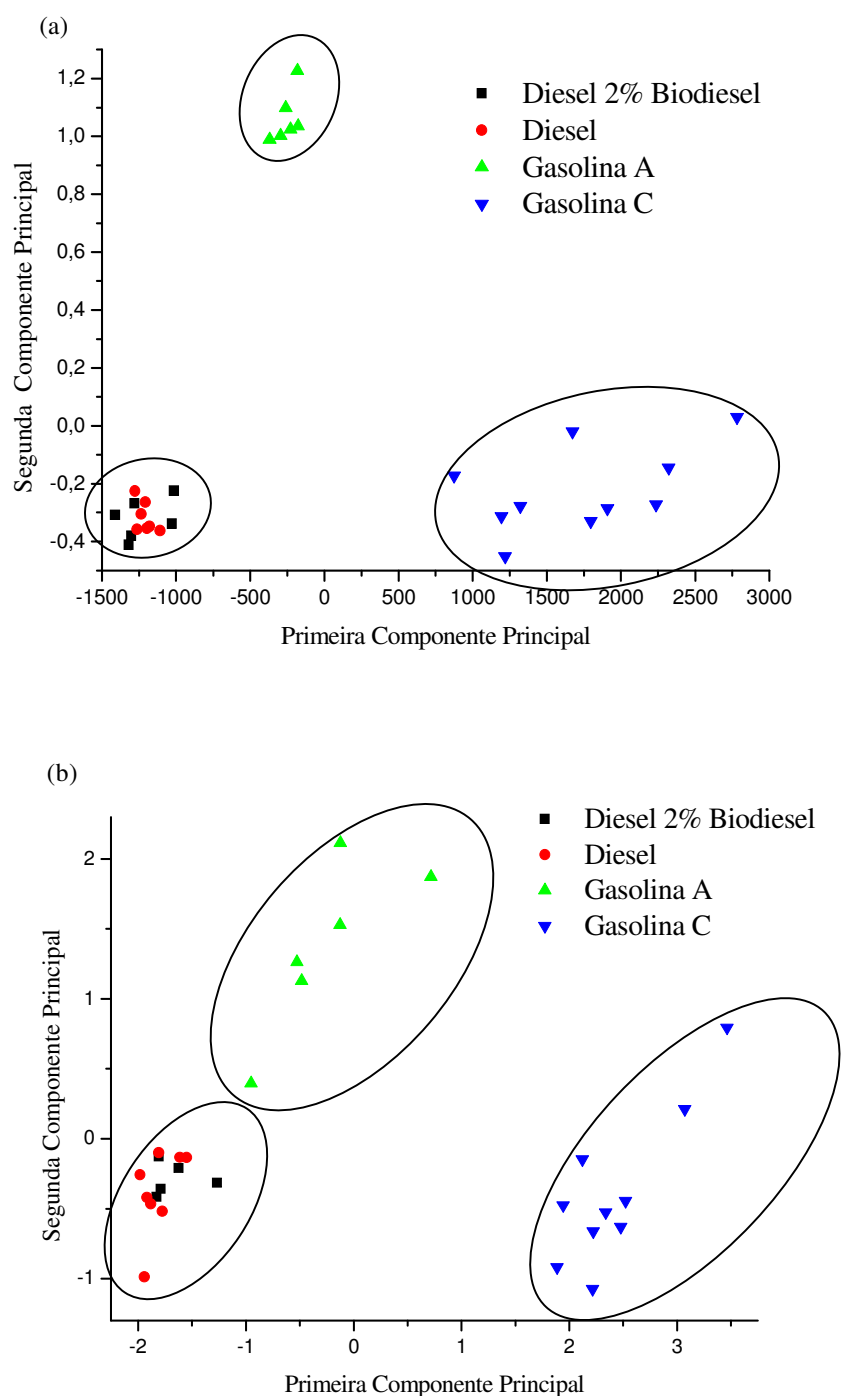


Figura 5.20. Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, diesel puro e diesel com 2 % de biodiesel após a seleção de variáveis 725 a 751 cm^{-1} . Dados sem nenhum pré-tratamento. (a) DOS e (b) DOP.

Com base em todos os resultados já apresentados, a fase sensora empregando PVC plastificado com DOS mostrou, em geral, maior inclinação da curva analítica, menores LD, menores SDR e maior seletividade.

Uma avaliação sobre possíveis interferências e interações em cada pico dos BTEX foi realizada empregando esta fase sensora.

5.7. Análise Multicomponente

Até o item 5.6 os analitos foram estudados individualmente. No entanto, para uma contaminação real de gasolina, por exemplo, vários hidrocarbonetos estarão no meio aquoso, principalmente os BTEX. Dessa forma, a análise multicomponente tem como principal objetivo estudar as possíveis interações e interferências entre os BTEX numa mistura.

Ajustando-se um modelo cúbico especial (Apêndice A) aos espectros derivativos obtidos com a fase sensora de PVC com DOS, na análise dos BTEX numa mistura aquosa, observou-se que o benzeno no pico em 676 cm^{-1} não sofre interferência espectral nem interações significativas dos TEX. No pico em 1484 cm^{-1} sofre interferência espectral do etilbenzeno e do xileno. No pico em 3045 cm^{-1} , sofre interferência espectral do T, X e principalmente do E. Para o tolueno, o pico em 728 cm^{-1} não sofre interferência espectral direta, mas há interações de BT e BTX. No pico em 1499 cm^{-1} , existe interferência espectral de E e X, e observa-se ainda interações com os outros compostos, menos com o benzeno. No pico em 3021 cm^{-1} observou-se alta interferência espectral e interações de todos os BEX. Para o etilbenzeno, o pico em 695 cm^{-1} sofre interferência espectral significativa dos xilenos. No pico em 3021 e 1491 cm^{-1} há interferência espectral do B e T, várias interações entre os constituintes da mistura. Os xilenos, no pico em 778 cm^{-1} , sofre interferência espectral do tolueno. No pico em 1522 cm^{-1} não foi evidenciada interferência espectral e no pico em 3062 cm^{-1} , há interferência espectral do etilbenzeno.

Em resumo, mesmo na presença dos outros componentes pode-se determinar o teor de xilenos no pico de 1522 cm^{-1} e benzeno em 676 cm^{-1} , empregando-se curvas analíticas univariadas, Figura 5.21.



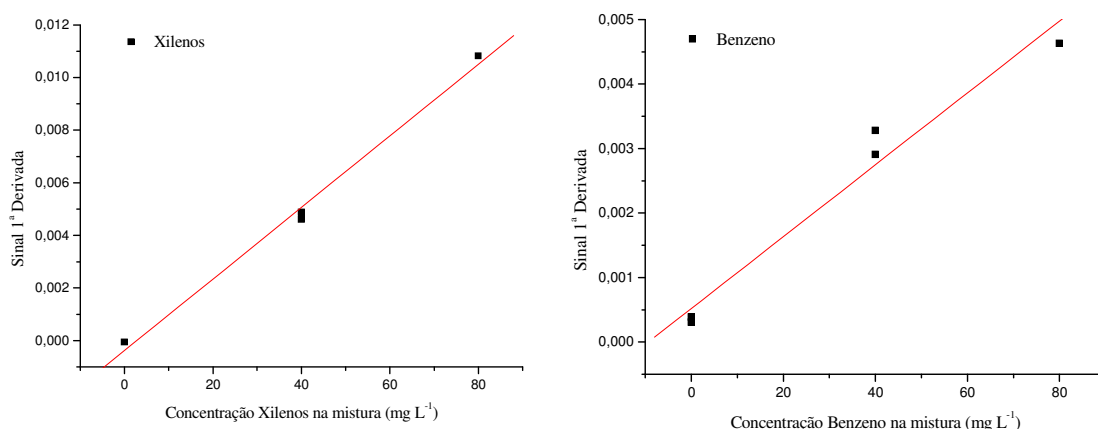


Figura 5.21. Cuvas analíticas univariadas para os Xilenos (pico em 1522cm⁻¹) e Benzeno (pico em 676 cm⁻¹).

Neste sentido, foram construídas curvas analíticas univariadas (0 a 80 mg L⁻¹) para os xilenos e realizou-se a predição da concentração deste composto em amostras contendo misturas com 20 mg L⁻¹ de cada um dos BTEX, 27 mg L⁻¹ de BTX e 40 mg L⁻¹ de TX, obtendo-se erros relativos de predição de -5 %, - 4 % e - 4 %, respectivamente. No caso do benzeno, a curva analítica univariada foi construída para o pico em 676 cm⁻¹. As amostras analisadas foram 20 mg L⁻¹ de cada um dos BTEX, 27 mg L⁻¹ de BTE e 40 mg L⁻¹ de BX obtendo-se erros de predição de -24 %, 28 % e 2%, respectivamente. Os erros relativos para o benzeno estão coerentes com o valor do desvio padrão relativo em absorbância apresentado neste pico e já reportado no item 5.3.5.3. Para o etilbenzeno e tolueno há necessidade de calibração multivariada.

Além dos BTEX, outros contaminantes ambientais que têm chamado atenção são os compostos organoclorados. Na tentativa de investigar como a fase sensora de PVC_EP se comporta frente a estes contaminantes clorados, realizou-se estudos mostrados nos itens seguintes.

5.8. Analitos Clorados

Na Figura 5.22 é possível observar o espectro de absorção da água e da solução aquosa de clorobenzeno (concentração 80 mg L^{-1}) utilizando uma sonda de ATR e uma fase sensora de PVC. Esta medida foi realizada da mesma maneira que no item 5.1 para os BTEX.

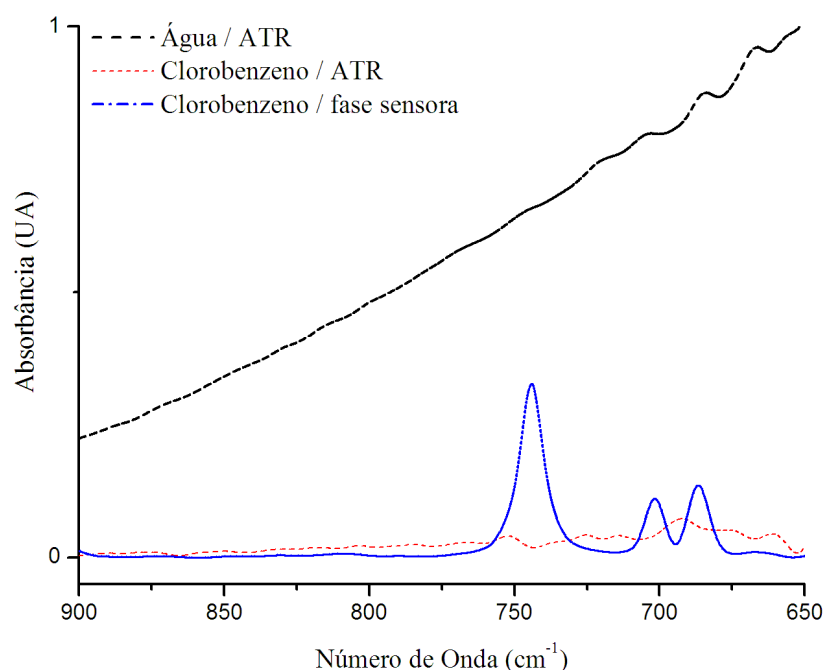


Figura 5.22. Comparação dos espectros na região do infravermelho médio da água e da solução aquosa de clorobenzeno (concentração de 80 mg L^{-1}) com e sem o uso da fase sensora de PVC. Região 900 a 650 cm^{-1} .

A banda da água também deve ser eliminada para análise dos compostos clorados em meio aquoso. Para os estudos iniciais, utilizou-se o clorobenzeno (ClB) como analito teste e o PVC_EP com o estabilizante Tinuvin e o plastificante DOP como fase sensora.

5.8.1. Estudo da Regeneração da Fase Sensora

Na Figura 5.23 pode-se observar a evaporação do analito, indicando a possibilidade de reutilização da fase sensora.

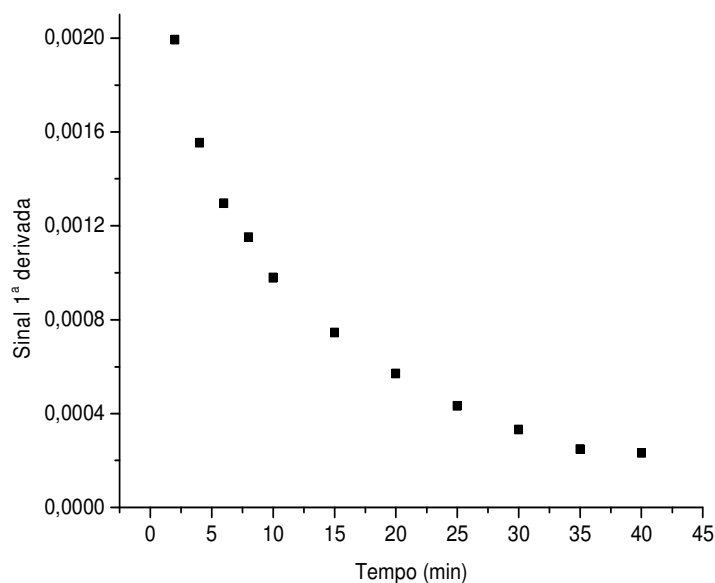


Figura 5.23. Estudo da regeneração da fase sensora. Solução de 60 mg L^{-1} de ClB. Pico em 681 cm^{-1} . Fase sensora de PVC_EP com 25 % de DOP.

5.8.2. Efeito da Concentração do Plastificante

A Figura 5.24 apresenta o efeito da concentração do plastificante na absorção do clorobenzeno pela fase sensora. Quando 40 % de plastificante foi usado na preparação do filme de PVC_EP a absorção do analito aumentou.

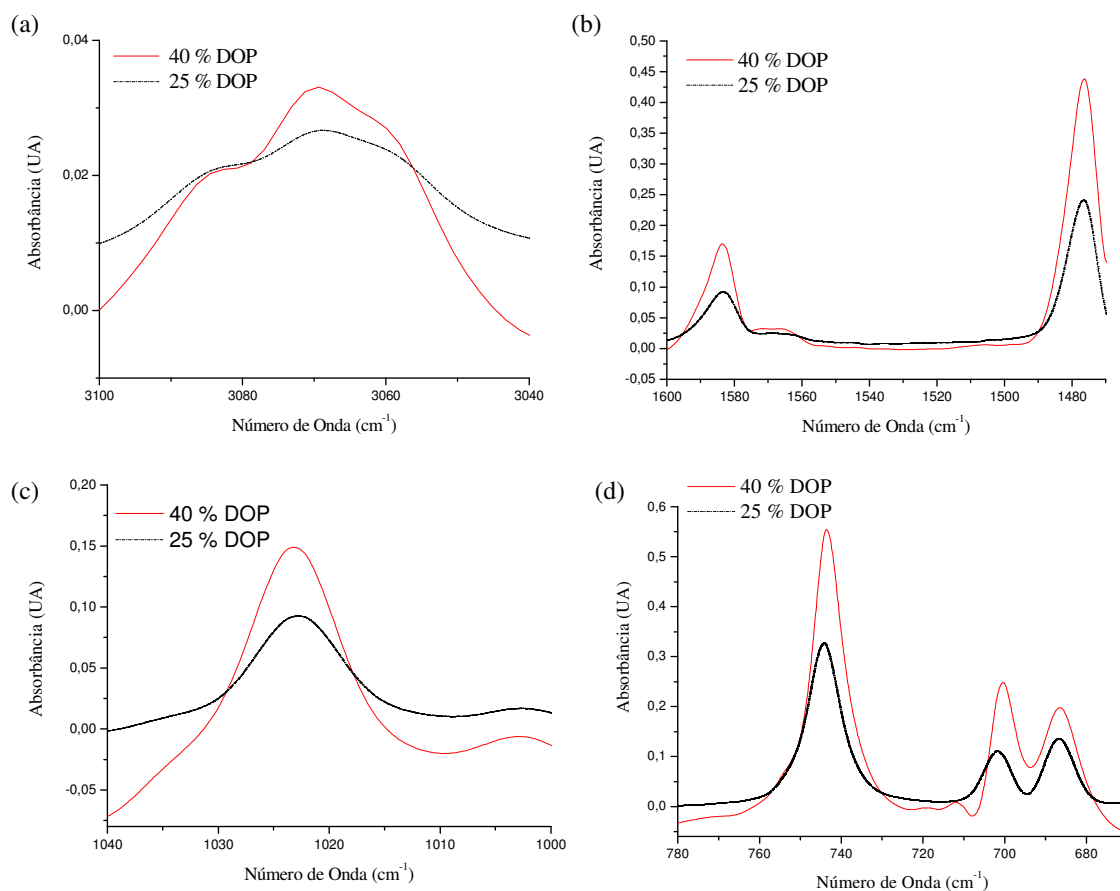


Figura 5.24. Efeito da concentração do plastificante DOP no espectro do ClB. Regiões (a) 3100 a 2900 cm⁻¹, (b) 1600 a 1470 cm⁻¹, (c) 1040 a 1000 cm⁻¹ e (d) 780 a 675 cm⁻¹.

A região entre 3100 e 3040 cm⁻¹ corresponde às bandas de deformação axial do anel. Já as vibrações do anel ocorrem em 1600 a 1580 cm⁻¹ e em 1500 a 1400 cm⁻¹ aparecem as deformações axiais das ligações C-C do anel aromático. As bandas de esqueleto podem ser observadas frequentemente como dubletos, dependendo da natureza dos substituintes do anel. Os clorobenzenos absorvem entre 1096 e 1000 cm⁻¹ (SILVERSTEIN, 2002) e a posição dentro dessa faixa depende do padrão de substituição. Pode-se observar em 1026 cm⁻¹ um pico característico. A absorção C-Cl é observada na região compreendida de 900 a 650 cm⁻¹, as três bandas características são 740 cm⁻¹, 700 cm⁻¹ e 686 cm⁻¹.

Para cada região investigada, analisou-se o efeito da concentração do plastificante na inclinação da curva analítica e no limite de detecção.

Na Figura 5.25, é possível perceber que a medida que se aumenta a concentração de plastificante 25 % para 40 %, aumenta-se a inclinação da curva analítica e diminui o limite de detecção para todos os picos nas regiões selecionadas.

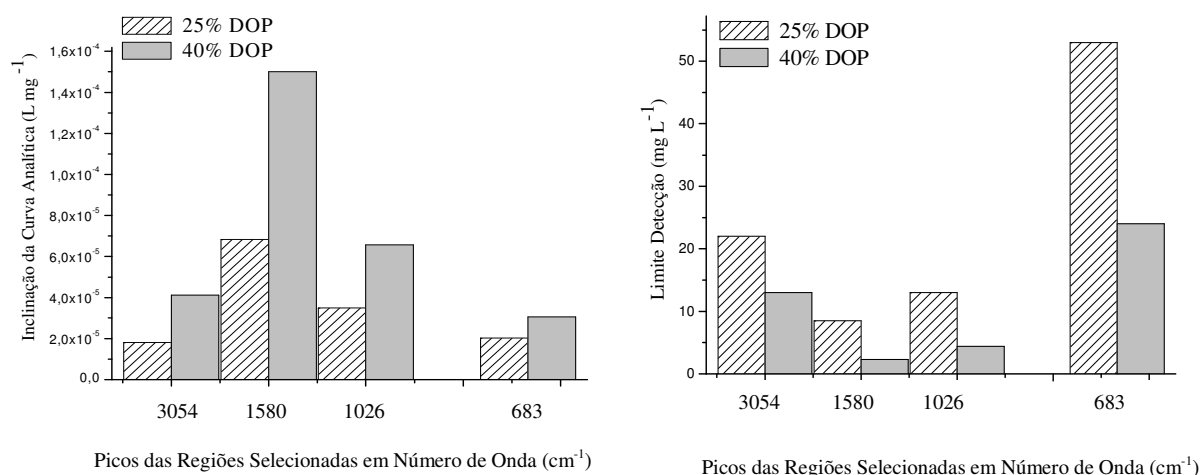


Figura 5.25. Efeito da concentração de plastificante DOP na inclinação da curva analítica e no limite de detecção para o clorobenzeno.

Para verificar o comportamento do analito clorobenzeno em diferentes fases sensoras de PVC, realizou-se o estudo do efeito dos plastificantes.

5.8.3. Efeito dos Plastificantes

5.8.3.1. Estudo do Tempo de Extração

Dos três plastificantes, o NPOE absorve mais o analito clorado (Figura 5.26). Isto pode ser justificado pela maior afinidade deste plastificante com analitos polares. O tempo de saturação observado é em torno de 80 min para os três plastificantes (Figura 5.26).

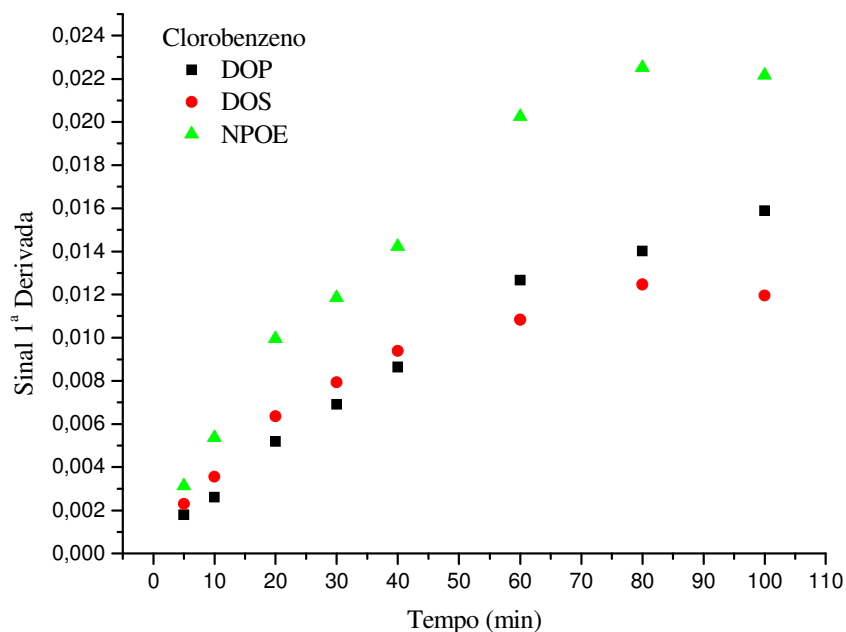


Figura 5.26. Estudo do tempo de saturação na fase sensora de PVC_EP com 25 % de plastificante DOP, DOS e NPOE. Pico em 1481 cm^{-1} .

Esta avaliação foi realizada na região de 1480 cm^{-1} , por ser uma região livre de interferências para todos os plastificantes utilizados. O tempo de extração é em torno de 80 min.

Pelo perfil das curvas cinéticas, há uma ordem de maior intensidade no sinal do analito clorado e inclinação da curva, quando se utiliza o plastificante com maior constante dielétrica. O NPOE se diferencia bastante do DOP e DOS, devido ao alto valor na sua constante.

5.8.3.2. Figuras de Mérito

Na Tabela 5.7 pode-se observar que o plastificante NPOE e DOS apresentam coeficientes de regressão (R^2) e inclinações analíticas próximos. No entanto, o NPOE revelou os piores RSD (%). Isso se deve, em geral, as bandas de interferência do plastificante.

Para o clorobenzeno o RSD (%) no pico de 740 cm^{-1} foi de 20 %, 13 % e 5 % quando se utilizou os plastificantes NPOE, DOP e DOS, respectivamente.

Tabela 5.7. Efeito dos plastificantes nas figuras de mérito para o clorobenzeno.

Número de Onda (cm ⁻¹)	DOP			NPOE			DOS		
	R ²	I L mg ⁻¹	LD mg L ⁻¹	R ²	I L mg ⁻¹	LD mg L ⁻¹	R ²	I L mg ⁻¹	LD mg L ⁻¹
3054	0,9430	1,9 x10 ⁻⁵	24,7	0,9968	3,5 x10 ⁻⁵	2,9	0,9854	3,0 x10 ⁻⁵	8,0
1580	0,9785	8,0 x10 ⁻⁵	11,1	0,9966	8,8 x10 ⁻⁵	22,3	0,9944	1,0 x10 ⁻⁴	1,3
1481	0,9858	1,6 x10 ⁻⁴	2,8	0,9958	2,5 x10 ⁻⁴	10,4	0,9852	2,3 x10 ⁻⁴	2,1
1026	0,9783	3,9 x10 ⁻⁵	6,7	0,9952	6,5 x10 ⁻⁵	28,1	0,9840	5,4 x10 ⁻⁵	4,7
740	0,9984	6,9 x10 ⁻⁵	25,2	0,9643	1,1 x10 ⁻⁴	14,3	0,9938	1,1 x10 ⁻⁴	1,4
683	0,9962	2,9 x10 ⁻⁵	23,4	0,9555	4,0 x10 ⁻⁵	49,9	0,9739	3,8 x10 ⁻⁵	9,8

O plastificante DOS apresenta os melhores limites de detecção e RSD (%). A fase sensora empregando o plastificante DOP apresentou o pior desempenho em relação às figuras de mérito avaliadas.

5.8.3.3. Estudo da Evaporação do Analito

A evaporação do CLB em cada fase sensora é mostrada na Figura 5.27.

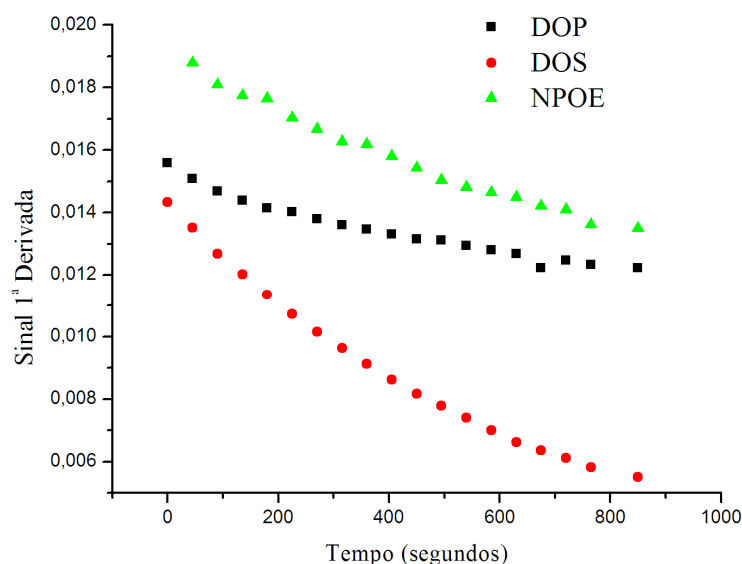


Figura 5.27. Evaporação do clorobenzeno em diferentes fases sensoras. Estudo realizado após 60 min de extração numa solução de CLB de 80 mg L⁻¹. Pico em 1481 cm⁻¹.

O perfil da evaporação do ClB é parecido quando se utiliza o plastificante DOP e NPOE. Já o DOS apresenta um decaimento mais pronunciado. Este comportamento é similar ao observado com os BTEX. O plastificante DOS, mesmo apresentando uma menor interação com o analito clorado que o NPOE, o perfil da evaporação é diferenciado, indicando possivelmente que a fase sensora de PVC_EP com DOS é mais promissora que com os outros plastificantes. Apesar do plastificante NPOE apresentar algumas vantagens em relação aos clorados, a flexibilidade do filme o torna mais difícil de manusear. Assim, trabalhou-se com o plastificante DOS, para a investigação com outros analitos.

5.8.4. Outros Analitos Clorados

5.8.4.1. Considerações Espectroscópicas

Além do ClB, os analitos clorados tricloroetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB), foram avaliados. Na Figura 5.28a, para a região entre 650 a 950 cm^{-1} , observa-se que há picos característicos de cada clorado nos quais não há sobreposição espectral dos demais.

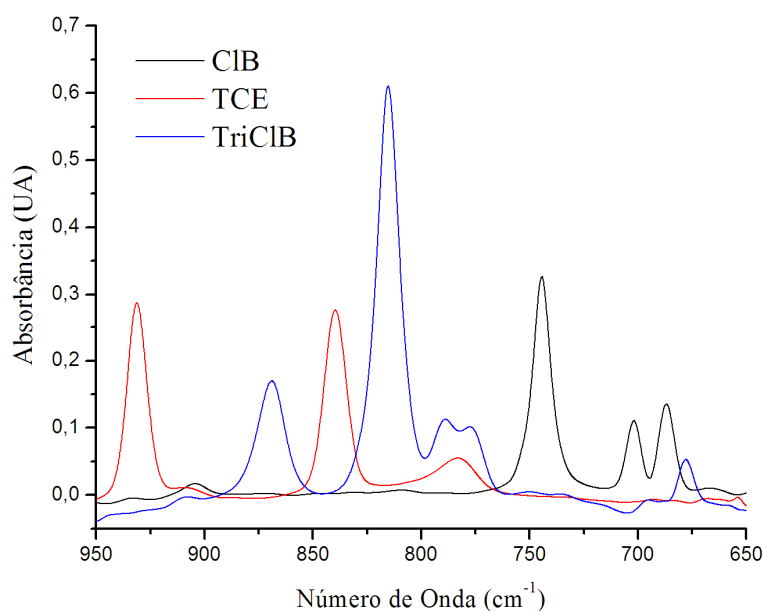


Figura 5.28a. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloroetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada de 950 a 650 cm^{-1} .

Nessa região, observa-se ainda a absorção da ligação C-Cl para todos os compostos clorados, sendo que o pico mais intenso corresponde a banda de 819 cm^{-1} do triclorobenzeno.

Em geral, as bandas de deformação axial de C-H encontradas acima de 3000 cm^{-1} resultam de vibrações de aromáticos, heteroaromáticos e alquenos. A frequência e a intensidade das absorções de C-H são influenciadas pelo modo de substituição. Como é possível observar na Figura 5.28b, os três analitos clorados apresentam bandas características na região de 3100 a 3000 cm^{-1} .

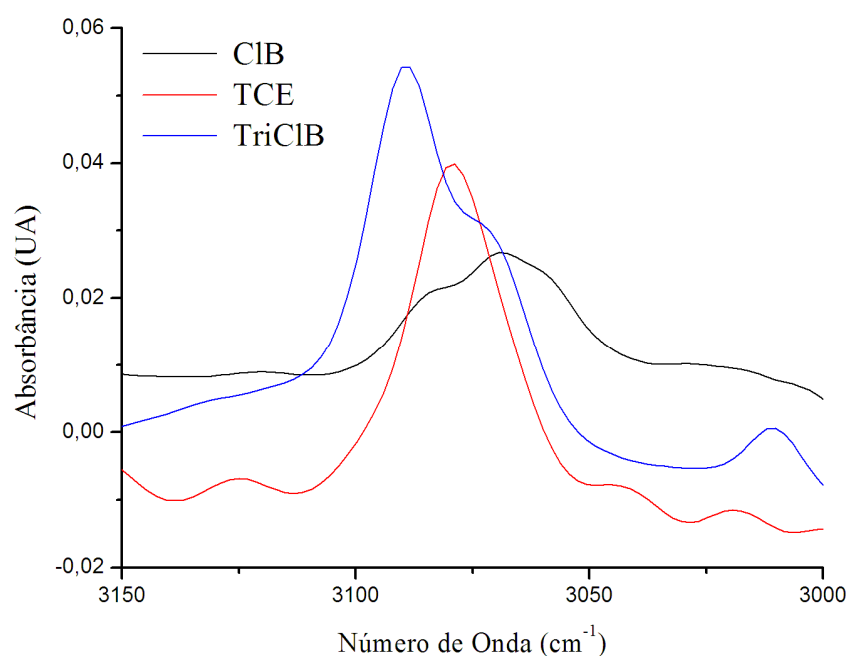


Figura 5.28b. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloroetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada de 3150 a 3000 cm^{-1} .

Os analitos triclorobenzeno e clorobenzeno apresentam bandas deslocadas, mas na mesma região, uma vez que são aromáticos com átomos de cloro em sua estrutura. Porém, o triclorobenzeno apresenta seus picos com uma maior intensidade em todas as regiões selecionadas. O analito tricloroetileno é um alqueno. Assim, as ligações C-H de alquenos podem sofrer deformação angular no plano da ligação C=C ou em um plano perpendicular. O grupamento vinila absorve próximo a 1450 cm^{-1} , como podemos observar na Figura 5.24c.

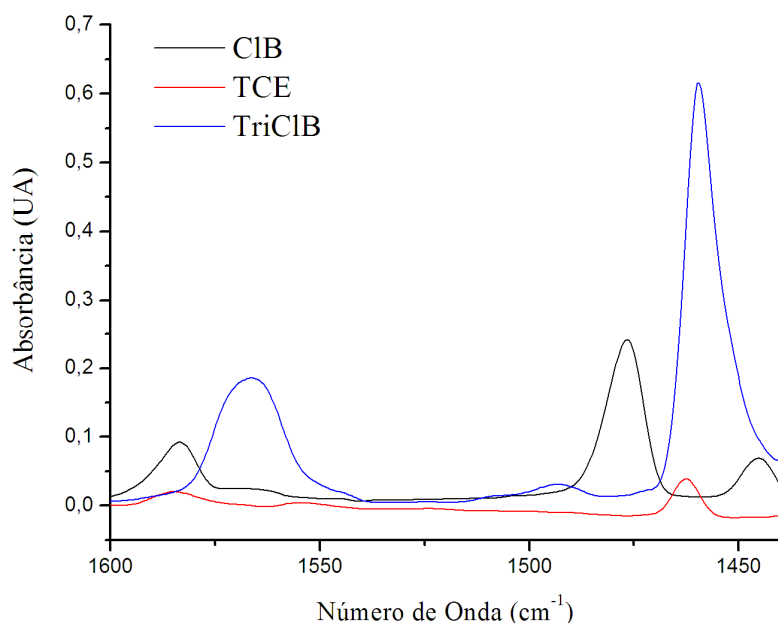


Figura 5.28c. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloroetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada de 1600 a 1440 cm^{-1} .

Os clorobenzenos absorvem entre 1096 e 1000 cm^{-1} (Figura 5.28d). Nessa região não há banda para o tricloroetileno.

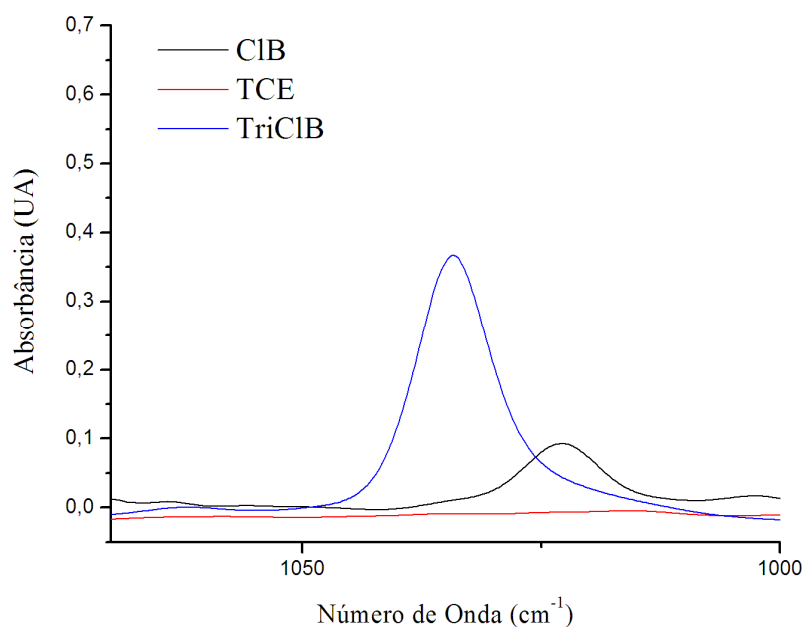


Figura 5.28d. Espectros nos analitos clorados: clorobenzeno (ClB), tricloroetileno (TCE) e triclorobenzeno (TriClB). Região selecionada 1070 a 1000 cm^{-1} .

5.8.4.2. Estudo da Evaporação dos Analitos

Dos três analitos clorados estudados, o TriClB apresenta a menor pressão de vapor e parece ter mais afinidade pela fase sensora, uma vez que apresenta uma pequena inclinação da curva de evaporação, indicando uma evaporação mais lenta (Figura 5.29).

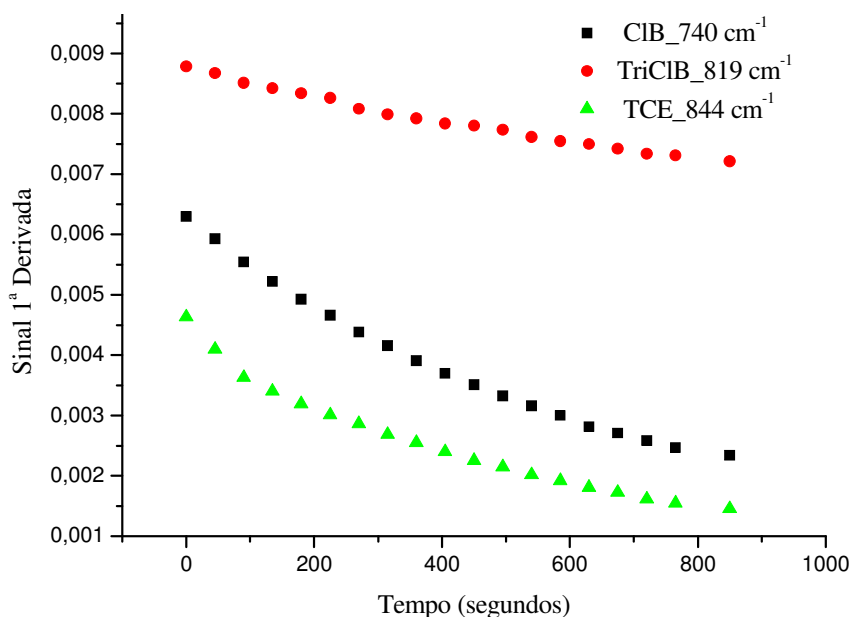


Figura 5.29. Evaporação dos analitos na fase sensora de PVC_EP com DOS.

Para preparação da solução de triclorobenzeno, pela menor solubilidade em água, foi necessário uma maior quantidade de solvente mediador, metanol. Porém, o aumento da quantidade de metanol em meio aquoso deve diminuir a quantidade de analito absorvido pela fase sensora.

5.8.4.3. Quantidade de Metanol no Meio Aquoso

A Figura 5.30 revela que a intensidade da banda de absorção do TriClB diminui com o aumento da quantidade de metanol na preparação da solução. Uma menor quantidade de analito passa para a fase sensora, uma vez que o mesmo vai estar mais solúvel em água.

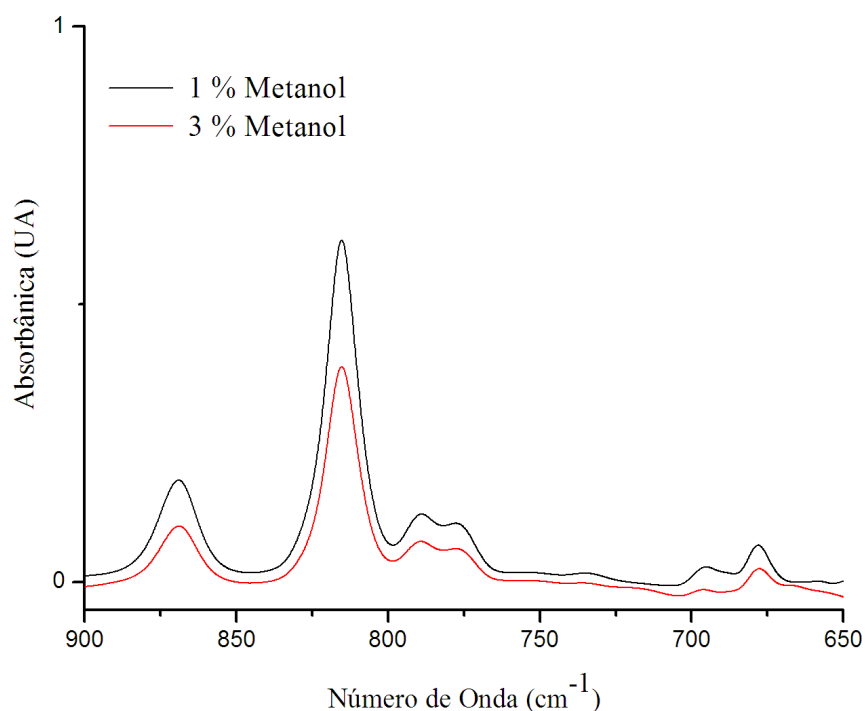


Figura 5.30. Influência do metanol na difusão do analito TriClB no filme de PVC.

5.8.4.4. Figuras de Mérito

Na Tabela 5.8 podem ser observadas as figuras de mérito obtidas para os analitos TCE e TriClB, quando se utilizou uma fase sensora de PVC_EP com DOS 25 %. O TriClB apresentou maiores I, menores LD e R^2 próximos ao TCE. Esses melhores resultados para o TriClB podem ser atribuídos à menor evaporação do analito TriClB (pressão de vapor 1,3 hPa) e ao fato das principais bandas não sofrerem interferências das bandas do plastificante.

Tabela 5.8. Figuras de mérito para o TCE e TriClB em PVC_EP com DOS 25 %.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Tricloroetileno (TCE)			Número de Onda (cm ⁻¹)	Triclorobenzeno (TriClB)		
	R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)		R ²	I (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)
3067	0,9852	5,3 x10 ⁻⁵	9,7	3098	0,9438	6,6 x10 ⁻⁵	6,3
1590	0,9926	1,6 x10 ⁻⁵	18,5	1575	0,9916	1,0 x10 ⁻⁴	2,9
935	0,9753	8,5 x10 ⁻⁵	5,4	1038	0,9787	1,4 x10 ⁻⁴	3,2
844	0,9769	5,8 x10 ⁻⁵	2,0	874	0,9914	2,8 x10 ⁻⁵	4,3
790	0,9757	3,9 x10 ⁻⁶	25,3	819	0,9942	1,1 x10 ⁻⁴	0,8

Em média, os RSD (%) para o TCE foram menores que 15 % e para o TriClB menores que 8 %. O pico em 844 cm⁻¹ para o TCE apresentou um RSD (%) de 5 % e para o pico em 819 cm⁻¹ para o TriClB foi de 4 %.

5.9. Comparação com Outras Fases Sensoras Propostas na Literatura

A Tabela 5.9 apresenta uma comparação entre o PVC e outros tipos de polímeros propostos na literatura como fase sensora para determinação de compostos clorados.

A técnica de transmitância proposta nesse trabalho é bem mais simples e alcança valores de LDs próximos ao do método com ATR. Para o analito TCE, o PVC se destaca, pois apresenta o menor LD para o mesmo tempo de extração do polímero PDMS e o mesmo LD para um tempo de extração 5 vezes menor que o utilizado no trabalho empregando polímero Parafilm M.

Vale ressaltar que os valores dos LDs reportados na literatura utilizam os ruídos da linha de base. Sendo assim, para o ClB o valor do LD_{ruído} para o PVC é de 0,3 mg L⁻¹, que é menor que o reportado para o Parafilm M (HEGLUND, 1996).

Para o TriClB não foram encontrados trabalhos quantitativos, apenas qualitativos (HOWLEY, 2003).



Tabela 5.9. Comparação de diferentes fases sensores e métodos para determinação de clorados em amostras aquosas.

Matriz	Método Infravermelho	Analitos			
		Tempo extração (min) / LD (mg L ⁻¹)			
		Referência	CIB	TCE	TriCIB
Polisobutileno	ATR	YANG, 2002	20 / 0,163	20 / 0,485	-
		YANG, 2005	20 / 0,256	20 / 0,681	-
		GOBEL, 1994	5 / 1,5	-	-
Poli(dimetilsiloxano)	Transmitância	MERSCHMAN, 1998	-	60 / 2,7	-
Parafilm M	Transmitância	MERSCHMAN, 1998	-	300 / 1,6	-
	Transmitância	HEGLUND, 1996	30 / 0,439	-	-
Poli(cloreto de vinila) com DOS	Transmitância	Esta	LD _{ruído}	60 / 0,3	60 / 0,6
		Tese	LD _{Tradicional}	60 / 1,4	60 / 0,8

Dentre os polímero propostos, o PVC_EP com o plastificante DOS mostra-se bastante promissor.

Como no caso dos BTEX, uma PCA foi aplicada aos espectros derivativos dos clorados, com o objetivo de avaliar a capacidade do sensor em distinguir qualitativamente contaminações por esses compostos.

5.10. PCA dos Clorados

A Figura 5.31 apresenta o gráfico dos escores das duas primeiras componentes para os dados puros normalizados, na região de 850 a 650 cm⁻¹. Observa-se que a primeira componente principal (60 %) separa bem os três compostos clorados. Obviamente este resultado era esperado devido aos espectros destes clorados serem bem diferenciados nesta região, como mostrado na Figura 5.28a.



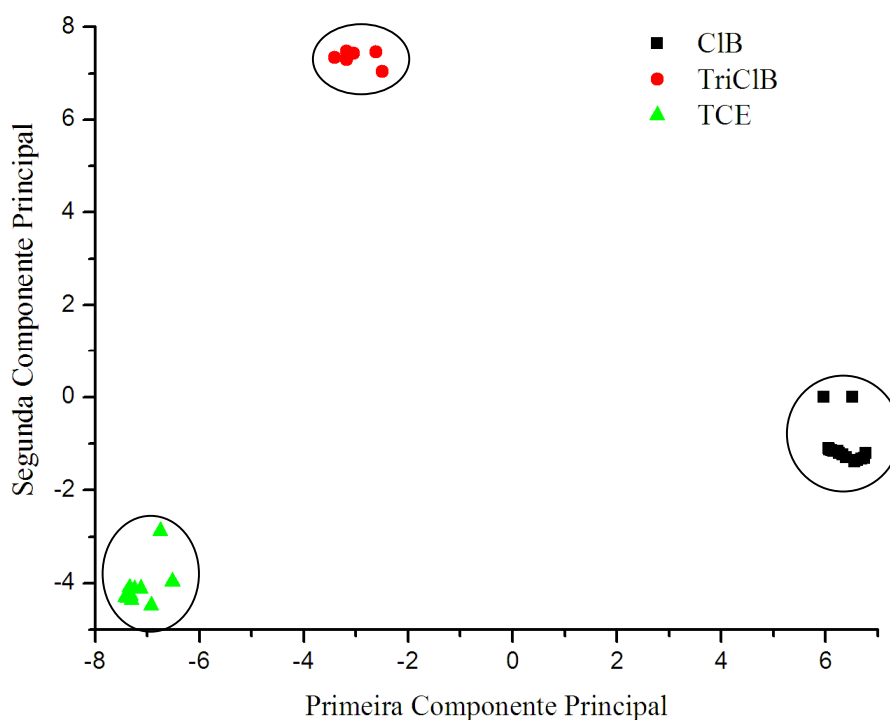


Figura 5.31. Gráfico dos escores das amostras aquosas contaminadas com Clorobenzeno, Triclorobenzeno e Tricloroetileno. Região 850 a 650 cm^{-1} . Dados sem pré-tratamento e normalizados.

Em princípio, misturas contendo estes clorados podem ser analisadas empregando-se curvas analíticas univariadas uma vez que há picos característicos para cada analito que não sofrem sobreposições espectrais na região de 950 a 650 cm^{-1} . Estudos posteriores podem ser realizados para avaliar se há competição entre os analitos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS

Empregando-se uma estratégia simples de extração e realizando medidas de transmitância na região do infravermelho, foi possível analisar os compostos BTEX e organoclorados em meio aquoso.

Os resultados obtidos nesse trabalho fornecem algumas conclusões, as quais serão discutidas a seguir.

No estudo preliminar para escolha do filme polimérico, encontrou-se como melhor fase sensora o PVC_EP, com o estabilizante tinuvin e o plastificante DOP. Os limites de detecção foram de 5,1 mg L⁻¹ para o benzeno (em 688 cm⁻¹), 7,4 mg L⁻¹ para tolueno (em 728 cm⁻¹), 9,1 mg L⁻¹ para o etilbenzeno (em 695 cm⁻¹) e 4,1 mg L⁻¹ para os xilenos (em 778 cm⁻¹), quando o filme de PVC foi preparado com 25 % de plastificante DOP e 0,3% de estabilizante.

Na avaliação do aumento da concentração de plastificante na preparação do filme de PVC_EP, observou-se que a inclinação da curva analítica aumentou e o LD diminuiu, confirmando que quanto mais espaços livres na matriz polimérica, maior será a penetração do analito.

Na tentativa de baixar o limite de detecção do método e melhorar a sensibilidade analítica, testou-se outros plastificantes na formulação do PVC_EP. Os resultados demonstraram que os plastificantes NPOE e DOP apresentam um desempenho similar, enquanto que o DOS mostrou melhores valores de inclinação da curva analítica e limite de detecção para todos os compostos. Com o uso de DOS, os limites de detecção foram de 2,4; 0,4; 1,5 e 1,2 mg L⁻¹ para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Para os compostos organoclorados, foram de 1,4; 2,0 e 0,8 mg L⁻¹ para clorobenzeno, tricloroetileno e triclorobenzeno, respectivamente.

Na análise da contaminação da água por combustíveis, as duas primeiras componentes explicam 99 % da variância e apresentaram uma boa separação dos grupos



relacionados com cada tipo de combustível. Estudos da regeneração da fase sensora revelam que ela pode ser reutilizada, sem perdas no seu desempenho analítico.

Com relação à avaliação das interferências e interações multicomponentes, verificou-se que benzeno e xilenos não sofrem interferência dos outros analitos na mistura nos picos de 676 cm^{-1} e 1522 cm^{-1} , respectivamente. Os xilenos induzem competição ou inibição no etilbenzeno, enquanto tolueno é afetado pela interação entre benzeno e xilenos, mesmo nos picos considerados mais seletivos.

Os resultados demonstram a potencialidade de fases sensoras PVC com o plastificante DOS, empregando-se medidas de transmitância na região do infravermelho médio, como um meio de determinação de contaminantes ambientais em água.

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem vislumbrar diversas perspectivas que podem vir a ser exploradas.

A primeira baseia-se na determinação simultânea dos analitos etilbenzeno e tolueno em misturas, empregando-se técnicas de calibração multivariada. Para isso, é necessário um maior número de amostras para construção dos modelos de calibração e validação dos mesmos.

Um trabalho adicional para avaliação do sensor frente aos contaminantes clorados, seria a realização de medidas em água contaminada com alguns pesticidas clorados. Para esta etapa, já se encontram disponíveis no laboratório os seguintes padrões de pesticidas: DDT, Iprodione, Vinclozolin, Heptacloro, Fenpropatrin, Dicofol e Clorotalonil.

Amostras de água contaminadas por BTEX e clorados poderiam ser analisadas pelo método proposto e pelo método convencional empregando cromatografia, para validação final.

Como a fase sensora de PVC_EP regenera com facilidade e tendo estabelecido as características de respostas dos sensores, o passo seguinte para sua aplicação pode ser o desenvolvimento de um procedimento que realize medidas empregando um sistema em fluxo.

Abre-se ainda a perspectiva de investigar outros tipos de polímeros ou blendas poliméricas, que ainda não tenham sido exploradas na literatura para determinação de BTEX, clorados ou outros hidrocarbonetos alifáticos de cadeias longas e curtas. Além disso,



pode-se variar a espessura da fase sensora para medidas na região do infravermelho próximo.

O trabalho de tese desenvolvido, ainda abre a possibilidade de interagir com outras áreas da química. Por exemplo, um trabalho na área de química teórica poderia ser bastante interessante e útil para selecionar o polímero que apresentasse maior interação com os BTEX ou com os clorados. Para isso, seriam necessários cálculos de energia de interação, ao nível de orbitais moleculares, entre o polímero e os analitos de interesse. Com base nos resultados teóricos, poder-se-ia investigar experimentalmente o polímero indicado e comparar com os resultados previstos. As interações entre os BTEX-polímero e clorados-polímero poderiam ainda ser estudadas através da análise dos espectros vibracionais teóricos e mapas de potencial eletrostático.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHA, V., MEURENS, M., NAVEAU, H., AGATHOS, S. N. ATR-FTIR sensor development for continuous on-line monitoring of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a fixed-bed bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* v. 68 (5), p. 473 - 487, 2000.
2. ALABURDA, J., NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista de Saúde Pública.* v. 32, p. 160 - 165, 1998.
3. ALBUQUERQUE, J. S., Desenvolvimento de um sensor óptico para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas empregando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
4. ALBUQUERQUE, J. S., PIMENTEL, M. F., SILVA, V. L., RAIMUNDO JR., I. M., ROHWEDDER, J. J. R., PASQUINI, C. Silicone sensing phase for detection of aromatic hydrocarbons in water employing near-infrared spectroscopy. *Anal. Chem.* v. 77 (1), p. 72-77, 2005.
5. ALONSO, A., FERNANDEZ-TORROBA, M. A., TENA, M. T., PONS, B. Development and validation of a solid-phase microextraction method for the analysis of volatile organic compounds in groundwater samples. *Chromatogr.* v. 57 (5-6), p. 369-378, 2003.
6. AMIRI, S. A., BOLTON, R. J., CATER, R. S. *Water Res.* v. 31, p. 787, 1997.
7. AN, Y.-J., Toxicity of Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) mixtures to sorghum bicolor and cucumis sativus. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v. 72, p. 1006-1011, 2004.
8. ANDRADE, J. A. Otimização da reação de fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 249 f, 2005. Patente de Invenção n. PI 0501652-5.
9. ARMAS, E. D., MONTEIRO, R. T. R., AMÂNCIO, A. V., CORREA, R. M. L., GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. *Quim. Nova.* v. 28, p. 975-982, 2005.
10. ARMSTRONG, R. D., COVINGTON, A. K., PROUD, W. G. Solvent properties of PVC membranes. *J. Electroanal. Chem.* v. 257, p. 155-169, 1988.



11. ARMSTRONG, R. D., TODD, M. The role of PVC in ion selective electrode membranes. *J. Electroanal. Chem.* v. 237, p. 181-185, 1987.
12. ARMSTRONG, R. D., WANG, H., TODD, M. Solvent properties of PVC membranes. *J. Electroanal. Chem.* v. 266, p. 173-174, 1989.
13. ARRUDA, T. L., JARDIM, W. F. Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de FENTON. *Quim. Nova.* v. 30, p. 1628-1632, 2007.
14. AZEVEDO, E. B. Poluição e tratamento de água. *Quim. Nova Esc.* v. 10, p. 21-25, 1999.
15. BALTUSSEN, E., DAVID, F., SANDRA, P., JANSSEN, H. G., CRAMERS, A. A. Retention model for sorptive extraction thermal desorption of aqueous samples: application to the automated analysis of pesticides and polyaromatic hydrocarbons in water samples. *J. Chromatogr. A* v. 805, p. 237 - 247, 1998a.
16. BALTUSSEN, E., SNIJDERS, H., JANSSEN, H. G., SANDRA, P., JANSSEN, H. G., CRAMERS, C. A. Determination of phenylurea herbicides in water samples using on-line sorptive preconcentration and high-performance liquid chromatography with UV of electrospray mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* v. 802, p. 285-295, 1998b.
17. BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª ed. Campinas, SP, Editora Unicamp, 2003.
18. BATALHA, B. L., PARLATORE, A. C. Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais. São Paulo: CETESB, 1977.
19. BEEBE, K. R., PELL, R. J., SEASHILTZ, M. B., *Chemometrics: A Practical Guide*, New York: Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1998.
20. BELTRAN, M. MARCILLLA, A., GARCIA, J. C. PVC plastisols decomposition by FT-IR spectroscopy. *European Polymer Journal.* v. 33, p. 1271-1280, 1997.
21. BILLMEYER JR, F. W. B. *Textbook of Polymer Science*. Third edition. USA. John Wiley & Sons, INC 1984.
22. BOREK, J. & OSOBA, W. Free volume in plasticized polyvinyl chloride. *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* v. 34, p. 1903-1906, 1996.
23. BOREK, J. OSOBA, W. Influence of the plasticization on free volume in polyvinyl chloride. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 36, p. 1839-1845, 1998.



24. BRANCO, S. M. Água, meio ambiente e saúde. In: REBOUÇAS, A. C., BRAGA, D. B., TUNDISI, J. G. (ed). Águas doce no Brasil: capital ecológica, uso e conservação. São Paulo: Escrituras. p. 227-248, 1999.
25. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A, Polymer Handbook, 4th edition, John Wiley, New York, VII / 497-535. Aldrich Catalog Number Z41, 247-3, 1999.
26. BUERCK, J., ROTH, S., KRAEMER, K., SCHOLZ, M., KLAAS, N. Application of a fiber-optic NIR-EFA sensor system for in situ monitoring of aromatic hydrocarbons in contaminated groundwater. J. of Hazard. Mater. v. 83, p. 11-28, 2001.
27. BUMS, D. A., CIURCZAK, E. W. Handbook of Near-Infrared Analysis, 2a ed. Marcel Dekker, New York, 2001.
28. BÜRCK, J., CONZEN, J.P., Ache, H. J., Fresenius, A Fiber Optic Evanescent Field Absorption Sensor for Monitoring Organic Contaminants in Water. J. Anal. Chem. v. 342, p. 394-400, 1992.
29. BURCK, J., CONZEN, J.-P., BECKHAUS, B., ACHE, H.-J. Fiber-optic evanescent wave sensor for in situ determination of non-polar organic compounds in water. Sens. Actuators B. v.18-19, p.291-295, 1994.
30. CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ed. Artliber, São Carlos, 2001.
31. CATTRALL, R. W. Chemical Sensors, Oxford Press, New York, 1997.
32. COCCHINI, U., NICOLELLA, C., LIVINGSTON, A. G., Countercurrent transport of organic and water molecules through thin film composite membranes in aqueous-aqueous extractive membrane processes. Part I: experimental characterisation. Chem. Eng. Sci. v. 57, p. 4087-4098, 2002.
33. COMPTON, H. Field screening methods. In RCRA Corretive Action Stabilization Technologies, proceedings, USEPA, p. 21-28. EPA / 625/R-92/014, 1992.
34. CORNELL, J. A., Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixtures Data, Wiley, New York, 1990.
35. CORSEUIL, H. X., ALVAREZ, P. J. J. Natural biorremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil. Water Sci & Tech. v. 35, p. 9-16, 1996.
36. CORSEUIL, H. X., MARINS, M. D. M. Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave? Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 2, p. 50-54, 1997.



37. CORSEUIL, H. X., HUNT, C. S., SANTOS, R. C. F., ALVAREZ, P. J. J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Water Res.* v. 32 (7), p. 2065-2072, 1998.
38. CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M. Efeito do aumento de etanol da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental.* v. 4, p. 71-75, 1999.
39. COSCIONE, A. R., de ANDRADE, J. C., MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. *Quim. Nova.* v. 28 (6), p. 1116-1122, 2005.
40. DERÍSIO, J. C., *Introdução ao controle ambiental*, 2 ed. São Paulo, CETESB, 2000.
41. EARTAN-LAMONTAGNE, M. C., LOWRY, S. R., SEITZ, W. R., TOMELLINI, S. A. Polymer-coated, tapered cylindrical ATR elements for sensitive detection of organic solutes in water. *Appl. Spectrosc.* v. 49 (8), p. 1170-1173, 1995.
42. EDELMAN, P. G., WANGS, J. *Biosensors and Chemical Sensors, optimizing performance through polymeric materials.* ACS Symposium series 487. ACS. Washington , DC 1992.
43. ELICEGUI, A., DEL VAL, J. J., BELLENGER, V., VERDU, J. A study of plasticization effects in poly(vinylchloride). *Polymer.* v. 38 (7), p. 1647-1657, 1997.
44. EPA - Environmental Protection Agency, National primary drinking water regulations. Technical Factsheet. United States, 1999.
45. FERNANDES, M., BRICKUS, L. S. R., MOREIRA, J. C., CARDOSO, J. N. Atmospheric BTX and poliaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro Brazil. *Chemosphere.* v. 47, p. 417-425, 2002.
46. FIELDSON, G. T., BARBARI, T. A. Analysis of diffusion in polymers using. Evanescent Field Spectroscopy. *AICHE J.* v. 41 (4), p. 795-804, 1995
47. FINOTTI, A. R., CAICEDO, N. O. L., RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e a legislação brasileira. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos.* v.6 (2), p. 29-46, 2001.
48. FLAVIN, K., HUGHES, H., MCLOUGHLIN, P. The development of a novel smart mid-infrared sensing methodology for residual solvents. *International J. Environ. Anal. Chem.* v. 87, p. 29-42, 2007.
49. FLAVIN, K., HUGHES, H., DOBBYN, V., KIRWAN, P., MURPHY, K., STEINER, H., MIZAIKOFF, B., MCLOUGHLIN, P. A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR/FTIR sensing. *International J. Environ. Anal. Chem.* v. 86, p. 401-415, 2006.



50. FLOREZ MENENDEZ, J. C., FERNANDEZ SANCHEZ, M. L., SANCHEZ URIA, J. E., FERNANDEZ MARTINEZ, E., SANZ-MEDEL, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. *Anal. Chim. Acta.* v. 415 (1), p. 9-20, 2000.
51. FORTE, E. J., AZEVEDO, M. S., DE OLIVEIRA, R. C., DE ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. *Quim. Nova.* v. 30, p. 1539-1544, 2007.
52. FREIRE, S. R., PELEGRINE, R., KUBOTA, L., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova.* v. 23, p. 504-511, 2000.
53. GÄTHER, R., MÜLLER, H. *Plastic Additives Handbook*, 2a ed. New York, Hanser, 1984.
54. GOBEL, R., KRSKA, R., KELLNER, R., SEITZ, R. W., TOMELLINI, S. A. Investigation of different polymers as coating materials for IR / ATR spectroscopic trace analysis of chlorinated hydrocarbons in water. *Appl. Spectrosc.* v. 48 (6), p. 678-683, 1994.
55. GOBEL, R., SEITZ, R. W., TOMELLINI, S. A., KRSKA, R., KELLNER, R. Infrared attenuated total reflection spectroscopic investigations of the diffusion behaviour of chlorinated hydrocarbons into polymer membranes. *Vib. Spectrosc.* v. 8, p. 141-149, 1995.
56. GRASSI, M. T. As águas do planeta terra. *Quim. Nova Esc. Cadernos Temáticos.* n. 1, p. 30-40, 2001.
57. HEGLUND, D., TILOTTA, D. C. Determination of volatile organic compounds in water by solid phase microextraction and infrared spectroscopy. *Environ. Sci. & Techn.* v. 30 (4), p. 1212-1219, 1996.
58. HOWLEY, R., MACCRAITH, B. D., O'DWYER, K., KIRWAN, P., MCLOUGHLIN, P. A study of the factors affecting the diffusion of chlorinated hydrocarbons into polyisobutylene and polyethylene-co-propylene for evanescent wave sensing. *Vib. Spectrosc.* v. 31, p. 271-278, 2003a.
59. HOWLEY, R., MACCRAITH, B. D., O'DWYER, K., MASTERSON, H., KIRWAN, P., MCLOUGHLIN, P. Determination of hidrocarbons using sapphire fibers coated with poly(dimethylsiloxane). *Appl. Spectrosc.* v. 57 (4), p. 400-406, 2003b.
60. IMAMURA, K., HIRAMATSU, A., IMADA, M., SAKIYAMA, T., TANAKA, A., YAMADA, Y., NAKANISHI, K., J. Development of novel advanced oxidation system using combined UV/H₂O₂ technique and kinetic analysis for decomposition of dye solutions. *Chem. Eng. Jpn.* v. 33, p. 253-261, 2000.



61. IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem. v. 45, p. 99-103, 1979.
62. JAKUSCH, M., MIZAIKOFF, B., KELLNER, R., KATZIR, A. Towards a remote IR fiber-optic sensor system for the determination of chlorinated hydrocarbons in water. Sens. Actuators B. v. 83, p. 38-39, 1997.
63. JANATA, J. Principles of Chemical Sensors, Plenum Press, New York, 1989.
64. JANOTTA, M., KATZIR, A., MIZAIKOFF, B. Sol-gel Coated Mid-Infrared Fiberoptic Sensors. Appl. Spectrosc. v. 57 (7), p. 823-828, 2003b.
65. JANOTTA, M., KARLOWATZ, M., VOGT, F., MIZAIKOFF, B. Sol-gel based mid-infrared evanescent wave sensors for detection of organophosphate pesticides in aqueous solution. Anal. Chim. Acta. v. 496, p. 339-348, 2003a.
66. JARDIM, W. F. A. A contaminação dos recursos hídricos por esgoto doméstico e industrial. Quim. Nova, v. 15, p. 144-146, 1992.
67. JONSSON, J. A., MATHIASSEN, L. Membrane-based techniques for sample enrichment. J.Chromatogr. A. v. 902, p. 205-225, 2000.
68. KARLOWATZ, M., KRAFT, M., MIZAIKOFF, B. Simultaneous quantitative determination of benzene, toluene and xylenes in water using mid-infrared evanescent field spectroscopy. Anal. Chem. v. 76 (9), p. 2643-2648, 2004.
69. KOLHED, M., PUSTOGOV, V., MIZAIKOFF, B., HABERKORN, M., FRANK, J., KARLBERG, B., LENDL, B. Assessment of quantum cascade lasers as mid infrared light sources for measurement of aqueous samples. Vib. Spectrosc. v. 29, p. 283-289, 2002.
70. KRAFT, M., KARLOWATZ, M., MIZAIKOFF, B., STUCK, R., STEDEN, M., ULEX, M., AMANN, H. Sensor head development for mid-infrared fibre-optic underwater sensors. Measurement Sci. Techn. v. 13, p. 1294-1303, 2002.
71. KUHN, K. J., WEHNER, W. Stabilized Polyvinyl Chloride. U.S. Patente 6,136,900, 2000.
72. LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE), São Carlos, : Rima. 96f, 2004.
73. LARINI, L. Toxicologia dos Praguicidas, São Paulo, Manole. 230 p, 1999.
74. LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 82ND Edition 2001 – 2002.
75. LIMA, K. M. G., RAIMUNDO JR., I. M., PIMENTEL, M. F. Improving the detection limits of near infrared spectroscopy in the determination of aromatic hydrocarbons in water employing a silicone sensing phase. Sens. Actuators B v. 125, p. 229-233, 2007.



76. MACKAY, D. & CHERRY, J. A. Groundwater contamination: Pump and treat remediation. *Environ. Sci. & Technol.* v. 23, p. 7-13, 1989.
77. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria N° 554, de 27 de maio de 2003; Portaria N° 51, de 22 de fevereiro de 2006 e Portaria N° 278, de 10 de novembro de 2006.
78. MARTINEZ, E., LACORTE, S., LOBET, I., VIANA, P., BARCELÓ, D., Multicomponent analysis of volatile organic compounds in water by automated purge and trap coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* v. 959, p. 181-190, 2002.
79. MATEJEC, V., MRAZEK, J., SKOKÁNKOVÁ, J., CHOMÁT, M., KASÍK, I., Optical Properties and sensitivity of xerogel detection layers for fiber-optic hydrocarbon sensors. *J. Sol-gel Sci. Technol.* v. 32, p. 237-242, 2004.
80. MCCUE, R. P., WALSH, J. E., WALSH, F., REGAN, F. Modular fibre optic sensor for the detection of hydrocarbons in water. *Sens. Actuators B* v. 114, p. 438-444, 2006.
81. MENDES, R. Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores. *Revista da Associação Médica do Brasil.* v. 39, p. 249-256, 1993.
82. MERCK, Reactivos Y Productos Químicos, 2005-2007.
83. MERSCHMAN, S. A., LUBBAD, S. H., TILOTTA, D. C. Poly(dimethylsiloxane) films as sorbents for solid-phase microextraction coupled with infrared spectroscopy. *J. Chromatogr. A.* v. 829, p. 377 - 384, 1998.
84. MILANOVICH, F. P., BROWN, S. B., COLSTON Jr., B. W., DALEY, P. F., LANGRY, K. C. A fiber-optic sensor system for monitoring chlorinated hydrocarbon pollutants. *Talanta* v. 41, p. 2189-2194, 1994.
85. MIZAIKOFF, B. Mid-IR fiber-optic sensors. *Anal. Chem.* v. 75 (11), p. 258-267, 2003a.
86. MIZAIKOFF, B. Infrared optical sensors for water quality monitoring. *Water Sci. Technol.* v. 47 (2), p. 35 - 42, 2003b.
87. MULROONEY, J., CLIFFORD, J., FITZPATRICK, C., LEWIS, E. Detection of carbon dioxide emissions from a diesel engine using a mid-infrared optical fibre based sensor. *Sens. Actuators A - Physical.* v. 136, p. 104-110, 2007.
88. MURPHY, B., KIRWAN, P., MCLOUGHLIN, P. Study of the impact of penetrant characteristics upon diffusion into teflon membranes to further assess the performance of an ATR/FTIR sensor. *Anal Bioanal Chem.* v. 377, p. 195-202, 2003a.



89. MURPHY, B., KIRWAN, P., MCLOUGHLIN, P. Investigation into polymer-diffusant interactions using ATR-FTIR spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* v. 33, p. 75 - 82, 2003b.
90. MURRAY, R. W., DESSY, R. E., HEINEMAN, W. R., JANATA, J., SEITZ, W. R. Chemical sensors and microinstrumentation. ACS symposium series 403, ACS, Washington, DC 1989.
91. NUNES, L. R. Concepção e Org.; RODOLFO JR., A., Coord. R_t Tecnologia do PVC. RODOLFO JR., A., NUNES, L. R., ORMANJI, W. Consultoria e Revisão Técnica: HAGE JR., E., Agnelli, J. A. M., Pessan, L. A. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002. 2ª edição Revista e Ampliada. 448 p, 2006.
92. OLIVEIRA, L. I., LOUREIRO, C. O. Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: avaliação preliminar, 1998. In: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 21 Abril 2000 <http://www.abas.org/congressos/x1998/art61.html>.
93. OLIVEIRA, Y. M. B. Estudo do efeito de processos de esterilização sobre propriedades de Interesse para compostos de PVC plastificados utilizados na confecção de bolsas para coleta e transfusão de sangue, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
94. PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.* v.14 (2), p. 198-219, 2003.
95. PEJCIC, B., EADINGTON, P., ROSS, A. Environmental monitoring of hydrocarbons: A chemical sensor perspective. *Environ. Sci. & Technol.* v. 41 (18), p. 6333-6341, 2007.
96. PENNER, G. C., Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detetor de Fotoionização. Dissertação de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.
97. PENTON, Z., Optimization of conditions in static headspace GC. *J. High Resolution Chromatogr.* v. 15, p. 834-836, 1992.
98. PEREIRA, W. S., FREIRE, R. S. Ferro zero: uma abordagem para o tratamento de águas cotaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Quim. Nova.* v. 28, p. 130-136, 2005.
99. PETER, W., BRAND, E., PETERS, A., KLAMANN, J. Use of a stabilizer combination in the production of films of polychloride by the calendaring process. U. S. Patentes. no 6,140,401, 2000.
100. PORTARIA Nº 309, ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, em 27 de dezembro de 2001.



101. PORTARIA Nº 3214, Ministério do Trabalho. Norma Regulamentada No 15, Atividades e Operações Insalubres, Brasil, 08 de junho de 1978.
102. PORTARIA Nº 518 / GM, Ministério da Saúde, em 25 de março de 2004.
103. PROMMER, H., BARRY, D. A., DAVIS, G. B. A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater. *Environ. Modelling & Software*. v. 14, p. 213-223, 1999.
104. RABELLO, M. Aditivção de Polímeros. São Paulo, Editora Artliber (2000).
105. REBOUÇAS, A. C. Diagnóstico do setor de hidrologia. *Caderno Técnico*. v. 2, p. 42-46, 1996.
106. REGAN, F., MACCRAITH, B.D., WALSH, J.E., O'DWYER, K., VOS, J.G., MEANEY, M. Novel teflon-coated optical fibres for TCE determination using FTIR spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* v. 14, p. 239-246, 1997.
107. REGAN, F., WALSH, F., WALSH, J. Development of plasticised PVC sensing films for the determination of BTEX compounds in aqueous samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* v. 83, p. 621-631, 2003.
108. REIS, C., DE ANDRADE, J. C. Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. *Quim. Nova*. v. 19 (3), p. 313-319, 1996.
109. RITTER, L., SOLOMON, K., SIBLEY, P., HALL, K., KEEN, P., MATTU, G., LINTON, B. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater. *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* 65, p. 1-142, 2002.
110. ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A., Introdução à química ambiental, Porto Alegre, Bookman, 2004.
111. SAFARZADEH-AMIRI A., BOLTON J. R., CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.* v. 31, p. 787-798, 1997.
112. SCHEFFÉ, H., Simplex-centroid design for experiments with mixtures. *J. Royal Stat. Soc. B* 25, p. 235-263, 1963.
113. SERRANO, A., GALLEGU, M., Direct screening and confirmation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water. *J. Chromatogr. A*, v. 1045, p. 181-188, 2004.
114. SILVA, A. B. Ambientes e uso agrícola do município de Camocim de São Felix (PE). Tese de Doutorado em Agronomia – Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 201f, 1999.



115. SILVA, A. M. S., PIMENTEL, M. F., RAIMUNDO JR, I. M., ALMEIDA, Y. M. B. A PVC sensing for determination of BTEX in water employing mid-infrared spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* v. 46, p. 39-44, 2008.
116. SILVA, J. N. Educação ambiental comunitária: alternativas para as zonas rurais – um estudo de caso. Monografia (especialização em educação ambiental) – Departamento de Educação Pública, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 95f, 1991.
117. SILVA, R. L. B., BARRA, C. M., MONTEIRO, T. C. N., BRILHANTE, O. M. B. A study of groundwater contamination with organic fuels and potential public health impact in Itaguaí, Rio de Janeiro State, Brazil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 18 (6), p. 1599-1607, 2002.
118. SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6a ed., John Willey & Sons, Inc. New York, 1998.
119. SKOKANKOVA, J., MRAZEK, J., MATJEC, V., HAYER, M., KASIK, I., CHOMAT, M., BERKOVA, D., BARAU, A., ZAHARESCU, M., RAILEANU, M. *Materials Sci. Eng. C.* v. 26, p. 208-213, 2006.
120. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5a edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.
121. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, tradução da 8a edição Norte Americana, Thomson, São Paulo, 2006.
122. SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, 1986.
123. STAHL, D. C., TILOTTA, D. C. Partition infrared method for total gasoline range organics in water based on solid phasemicroextraction. *Environ. Sci. & Technol.* v. 33 (5), p. 814-819, 1999.
124. STEINER, H., JAKUSCH, M., KRAFT, M., KARLOWATZ, M., BAUMANN, T., NIESSNER, R., KONZ, W., BRANDERNBURG, A., MICHEL, K., BOUSSARD-PLEDEL, C., BUREAU, B., LUCAS, J., REICHLIN, Y., KATZIR, A., FLEISCHMANN, N., STAUBMANN, K., ALLABASHI, R., BAYONA, J. M., MIZAIKOFF, B. In situ sensing of volatile organic compounds in groundwater: first field tests of a mid-infrared fiber-optic sensing system. *Appl. Spectrosc.* v. 57 (6), p. 607-613, 2003.
125. STEINER, H., STAUBMANN, K., ALLABASHI, R., FLEISCHMANN, N., KATZIR, A., REICHLIN, Y., MIZAIKOFF, B. On linesensing of volatile organic compounds in groundwater using mid-infrared fibre optic evanescent wave spectroscopy: a pilot scale test. *Water Sci Technol.* v.47 (2), p. 121-126, 2003.



126. SUWALSKY, M., RODRIGUEZ, C., VILLENA, F., SOTOMAYOR, C. P. Human erythrocytes are affected by the organochloride insecticide chlordane. *Food and Chem. Toxicol.* v. 43 , p. 647-654, 2005.
127. TAIB, M. N., Narayanaswamy, R. Solid-state instruments for optical fibre chemical sensors a review. *Analyst*, v.120, 1617 - 1625, 1995.
128. TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova.* v. 27 (3), p. 441-446, 2004.
129. TIBURTIUS, E.R.L.,PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., LEAL, E.S., Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. *Quim. Nova.* v. 28(1), p. 61-64, 2005.
130. TITOW, W. V. *PVC Technology*, 4a ed. Elsevier Applied Science Publishers Ltda, England, 1984.
131. TORRES, J.P.M. Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
132. TUAN, H. P., JANSSEN, H. G., CRAMERS, C. A. Novel preconcentration technique for on-line coupling to high-speed narrow-bore capillary gas chromatography: sample enrichment by equilibrium (ab)sorption: I. Principles and theoretical aspects. *J. Chromatogr. A* v. 791, p. 177-185, 1997a.
133. TUAN, H. P., JANSSEN, H. G., CRAMERS, C. A., MUSSCHE, P., LIPS, J., WILSON, N., HANDLEY, A. Novel preconcentration technique for on-line coupling to high-speed narrow-bore capillary gas chromatography: sample enrichment by equilibrium absorption: II. Coupling to a portable micro gas chromatograph. *J. Chromatogr. A* v. 791, p. 187-195, 1997b.
134. VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. *Quim. Nova* 23 (4), p. 523-530, 2000.
135. VIGANO, C., RUYSSCHAERT, J-M., GOORMAGHTIGH, E. Sensor applications of attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Talanta.* v. 65, p. 1132-1142, 2005.
136. VINHAS, G. M. Estabilidade à radiação gama do poli(cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2004.
137. WALSH, J. E., MACCRAITH, B. D., MEANEY, M., VOS, J. G., REGAN, F., LANCIA, A., ARTJUSHENKO, S. Sensing of Chlorinated hydrocarbons and pesticides in water using polymer coated mid-infrared optical fibres. *Analyst.* v. 121, p. 789-792, 1996.



138. WANG, Z., Li, K., FINGAS, M., SIGOUIN, L., MENARD, L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. *J. Chromatogr. A.* v. 971 (1-2), p. 173-184, 2002.
139. WEBER, R. Sistemas costeiros e oceânicos, *Quim. Nova*, v. 15, p. 137-143, 1992.
140. WORKMAM, J. J. Interpretive Spectroscopy for Near Infrared, *Appl. Spectr. Rev.* v. 31, p. 251-320, 1996.
141. XIE, W-H., Wan-Ying, S., Mackay, D. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Marine Environ. Res.* v. 44 (4), p. 429-444, 1997.
142. YANG, J. TSAI, S. -S. Cooled internal reflection element for infrared chemical sensing of volatile to semi-volatile organic compounds in the headspace of aqueous solutions. *Anal. Chim. Acta.* v. 462, p. 235-244, 2002.
143. YANG, J., HER, J.-W. Gas-Assisted IR-ATR Probe for Detection of Volatile Compounds in Aqueous Solutions. *Anal. Chem.* v. 71, p. 1773-1779, 1999.
144. YANG, J., RAMESH, A. Membrane-introduced infrared spectroscopic chemical sensing method for the detection of volatile organic compounds in aqueous solutions. *Analyst.* v.130, p. 397-403, 2005.
145. YARAHMADI, N., JAKUBOWICZ, I., HJERTBERG T. The effects of heat treatment and ageing on the mechanical properties of rigid PVC. *Polymer Degradation and Stability.* v. 82 (1), p. 59-72, 2003.
146. ZHIHUA, Z., GLOTT, Q. H., PLOTT, K. L., GOLDSTEIN, B. D., WITZ, G., Studies on pathways of ring opening of benzene in a Fenton system. *Free Radical Biol. Med.* v.18, p. 411-419, 1995.
147. ZORN, R., MONKENBUSCH, M., RICHTER, D., ALEGRIA, A., COLMENERO, J., FARAGO, B., Plasticizer effect on the dynamics of polyvinylchloride studied by dielectric spectroscopy and quasielastic neutron scattering. *The J. Chem. Phys.* v. 125, p. 154904-154926, 2006.

APÊNDICE A

As Tabelas A.1 a A.15 apresentam os coeficientes do modelo cúbico especial para cada analito nos seus respectivos números de onda. Em vermelho estão destacados os coeficientes significativos para um nível de 95 % de confiança.

ANALITO BENZENO

Tabela A.1. Coeficientes para o Benzeno, pico em 3045 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	0,006728	0,000673	10,00345	0,000058
(B) T	0,003704	0,000673	5,50697	0,001505
(C) E	0,009439	0,000673	14,03393	0,000008
(D) X	0,005200	0,000476	10,93452	0,000035
AB	-0,001311	0,002686	-0,48824	0,642708
AC	0,001296	0,003282	0,39486	0,706598
AD	-0,001445	0,002512	-0,57522	0,586050
BC	-0,006974	0,003282	-2,12471	0,077776
BD	-0,005713	0,002512	-2,27421	0,063301
CD	-0,002252	0,003142	-0,71661	0,500544
ABC	-0,004971	0,021036	-0,23630	0,821058
ABD	0,047881	0,015983	2,99584	0,024137
ACD	0,005150	0,020992	0,24532	0,814381
BCD	0,015783	0,020992	0,75185	0,480581



Tabela A.2. Coeficientes para o Benzeno, pico em 3028 cm⁻¹.

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,006409	0,000834	-7,68496	0,000254
(B) T	0,000127	0,000834	0,15169	0,884403
(C) E	0,000768	0,000834	0,92106	0,392548
(D) X	0,004678	0,000590	7,93233	0,000213
AB	-0,000731	0,003330	-0,21941	0,833607
AC	-0,006645	0,004070	-1,63270	0,153651
AD	-0,002629	0,003115	-0,84385	0,431106
BC	0,000106	0,004070	0,02605	0,980058
BD	0,000338	0,003115	0,10837	0,917237
CD	0,000266	0,003896	0,06829	0,947771
ABC	0,014579	0,026085	0,55889	0,596465
ABD	-0,021253	0,019819	-1,07239	0,324773
ACD	0,004701	0,026031	0,18058	0,862641
BCD	-0,008405	0,026031	-0,32288	0,757740

Tabela A.3. Coeficientes para o Benzeno, pico em 1484 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	0,004897	0,000539	9,08608	0,000100
(B) T	-0,000700	0,000539	-1,29942	0,241493
(C) E	-0,002199	0,000539	-4,07913	0,006508
(D) X	-0,001305	0,000381	-3,42296	0,014092
AB	0,000123	0,002152	0,05703	0,956369
AC	0,004492	0,002630	1,70779	0,138541
AD	0,002094	0,002013	1,04038	0,338257
BC	0,001801	0,002630	0,68456	0,519173
BD	0,000691	0,002013	0,34344	0,742979
CD	0,001617	0,002518	0,64210	0,544544
ABC	-0,003938	0,016858	-0,23357	0,823080
ABD	0,007196	0,012808	0,56185	0,594571
ACD	-0,009473	0,016823	-0,56310	0,593767
BCD	0,013579	0,016823	0,80721	0,450354

Tabela A.4. Coeficientes para o Benzeno , pico em 676 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,004635	0,000910	-5,09401	0,002235
(B) T	-0,000940	0,000910	-1,03273	0,341549
(C) E	-0,000314	0,000910	-0,34546	0,741535
(D) X	-0,000372	0,000643	-0,57738	0,584684
AB	0,001386	0,003633	0,38140	0,716049
AC	-0,003008	0,004441	-0,67748	0,523351
AD	0,002076	0,003399	0,61087	0,563694
BC	0,001167	0,004441	0,26288	0,801435
BD	0,003119	0,003399	0,91776	0,394140
CD	0,001238	0,004251	0,29122	0,780689
ABC	0,004984	0,028461	0,17512	0,866744
ABD	-0,006099	0,021623	-0,28205	0,787381
ACD	-0,009366	0,028401	-0,32977	0,752783
BCD	-0,006427	0,028401	-0,22628	0,828498

ANALITO TOLUENO

Tabela A.5. Coeficientes para o Tolueno, pico em 3021 cm⁻¹.

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,003283	0,000467	-7,0340	0,000412
(B) T	-0,009579	0,000467	-20,5267	0,000001
(C) E	-0,028060	0,000467	-60,1290	0,000000
(D) X	0,000379	0,000330	1,1471	0,295034
AB	0,005208	0,001863	2,7947	0,031383
AC	0,010101	0,002277	4,4352	0,004398
AD	-0,000494	0,001743	-0,2832	0,786567
BC	0,022477	0,002277	9,8693	0,000062
BD	0,004183	0,001743	2,4000	0,053297
CD	0,011506	0,002180	5,2773	0,001870
ABC	-0,004855	0,014596	-0,3326	0,750733
ABD	-0,038482	0,011090	-3,4701	0,013303
ACD	0,005622	0,014566	0,3860	0,712821
BCD	-0,031205	0,014566	-2,1423	0,075906



Tabela A.6. Coeficientes para o Tolueno, pico em 3036 cm⁻¹.

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,001163	0,000568	-2,04885	0,086380
(B) T	0,008281	0,000568	14,58632	0,000007
(C) E	0,027577	0,000568	48,57370	0,000000
(D) X	0,004748	0,000401	11,82651	0,000022
AB	-0,004376	0,002267	-1,93031	0,101801
AC	-0,013035	0,002771	-4,70454	0,003311
AD	-0,001471	0,002120	-0,69362	0,513865
BC	-0,019973	0,002771	-7,20875	0,000361
BD	-0,004668	0,002120	-2,20141	0,069967
CD	-0,009316	0,002652	-3,51223	0,012637
ABC	0,015370	0,017758	0,86554	0,419998
ABD	0,027214	0,013492	2,01714	0,090258
ACD	0,004086	0,017721	0,23058	0,825302
BCD	0,021762	0,017721	1,22804	0,265417

Tabela A.7. Coeficientes para o Tolueno, pico em 1499 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,000086	0,000599	-0,14290	0,891047
(B) T	0,010208	0,000599	17,03570	0,000003
(C) E	0,018026	0,000599	30,08138	0,000000
(D) X	0,002882	0,000424	6,80203	0,000495
AB	-0,004044	0,002393	-1,69013	0,141960
AC	-0,006675	0,002924	-2,28265	0,062572
AD	0,000331	0,002238	0,14775	0,887383
BC	-0,014101	0,002924	-4,82190	0,002934
BD	-0,004134	0,002238	-1,84722	0,114230
CD	-0,004929	0,002800	-1,76055	0,128797
ABC	0,009162	0,018743	0,48885	0,642300
ABD	0,032307	0,014240	2,26872	0,063780
ACD	0,000559	0,018704	0,02987	0,977142
BCD	0,001985	0,018704	0,10614	0,918933

Tabela A.8. Coeficientes para o Tolueno, pico em 1491 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	0,001424	0,000353	4,0353	0,006839
(B) T	-0,011026	0,000353	-31,2414	0,000000
(C) E	-0,018521	0,000353	-52,4784	0,000000
(D) X	-0,000576	0,000250	-2,3086	0,060388
AB	0,005661	0,001409	4,0169	0,006983
AC	0,006573	0,001722	3,8164	0,008798
AD	-0,001348	0,001318	-1,0229	0,345821
BC	0,015704	0,001722	9,1178	0,000098
BD	0,002818	0,001318	2,1379	0,076377
CD	0,005013	0,001649	3,0403	0,022795
ABC	-0,010951	0,011039	-0,9921	0,359464
ABD	-0,020995	0,008387	-2,5033	0,046321
ACD	0,009191	0,011016	0,8344	0,436025
BCD	-0,012285	0,011016	-1,1153	0,307406

Tabela A.9. Coeficientes para o Tolueno, pico em 728 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,000102	0,000373	-0,2748	0,792688
(B) T	-0,009279	0,000373	-24,8903	0,000000
(C) E	-0,000097	0,000373	-0,2593	0,804046
(D) X	0,000133	0,000264	0,5051	0,631492
AB	0,005654	0,001489	3,7980	0,008989
AC	0,000304	0,001819	0,1670	0,872854
AD	-0,000322	0,001392	-0,2310	0,824990
BC	0,003161	0,001819	1,7374	0,132978
BD	0,002837	0,001392	2,0373	0,087770
CD	0,000199	0,001742	0,1143	0,912742
ABC	-0,007107	0,011660	-0,6095	0,564521
ABD	-0,024956	0,008859	-2,8170	0,030473
ACD	-0,000218	0,011636	-0,0187	0,985686
BCD	0,008799	0,011636	0,7562	0,478155

ANALITO ETILBENZENO

Tabela A.10. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 3021 cm⁻¹.

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,003283	0,000467	-7,0340	0,000412
(B) T	-0,009579	0,000467	-20,5267	0,000001
(C) E	-0,028060	0,000467	-60,1290	0,000000
(D) X	0,000379	0,000330	1,1471	0,295034
AB	0,005208	0,001863	2,7947	0,031383
AC	0,010101	0,002277	4,4352	0,004398
AD	-0,000494	0,001743	-0,2832	0,786567
BC	0,022477	0,002277	9,8693	0,000062
BD	0,004183	0,001743	2,4000	0,053297
CD	0,011506	0,002180	5,2773	0,001870
ABC	-0,004855	0,014596	-0,3326	0,750733
ABD	-0,038482	0,011090	-3,4701	0,013303
ACD	0,005622	0,014566	0,3860	0,712821
BCD	-0,031205	0,014566	-2,1423	0,075906

Tabela A.11. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 1491 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	0,001197	0,000378	3,1647	0,019448
(B) T	-0,011298	0,000378	-29,8702	0,000000
(C) E	-0,019041	0,000378	-50,3402	0,000000
(D) X	-0,000508	0,000267	-1,9002	0,106145
AB	0,005984	0,001510	3,9622	0,007433
AC	0,006694	0,001846	3,6263	0,011013
AD	-0,001249	0,001413	-0,8842	0,410600
BC	0,016165	0,001846	8,7571	0,000123
BD	0,003255	0,001413	2,3037	0,060791
CD	0,005271	0,001767	2,9827	0,024551
ABC	-0,011893	0,011831	-1,0052	0,353588
ABD	-0,021299	0,008989	-2,3695	0,055558
ACD	0,009653	0,011806	0,8176	0,444826
BCD	-0,016057	0,011806	-1,3601	0,222689

Tabela A.12. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 756 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,000119	0,000136	-0,87681	0,414313
(B) T	0,000329	0,000136	2,41860	0,051962
(C) E	0,003180	0,000136	23,35949	0,000000
(D) X	-0,000396	0,000096	-4,11224	0,006271
AB	0,000206	0,000544	0,37825	0,718266
AC	-0,000608	0,000664	-0,91446	0,395737
AD	0,000283	0,000508	0,55694	0,597716
BC	-0,001800	0,000664	-2,70969	0,035120
BD	0,000310	0,000508	0,61027	0,564067
CD	-0,000733	0,000636	-1,15284	0,292826
ABC	0,000849	0,004258	0,19946	0,848490
ABD	-0,001461	0,003235	-0,45152	0,667476
ACD	-0,002503	0,004249	-0,58897	0,577368
BCD	0,001799	0,004249	0,42341	0,686757



Tabela A.13. Coeficientes para o Etilbenzeno, pico em 695 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	0,001843	0,001587	1,16122	0,289659
(B) T	0,001812	0,001587	1,14170	0,297088
(C) E	-0,015163	0,001587	-9,55491	0,000075
(D) X	0,005053	0,001122	4,50287	0,004091
AB	-0,006287	0,006337	-0,99219	0,359418
AC	0,015278	0,007745	1,97268	0,095992
AD	-0,008194	0,005927	-1,38235	0,216121
BC	0,012132	0,007745	1,56643	0,168289
BD	-0,012475	0,005927	-2,10468	0,079959
CD	0,009853	0,007414	1,32900	0,232150
ABC	-0,016427	0,049637	-0,33094	0,751939
ABD	0,043780	0,037712	1,16090	0,289778
ACD	0,009302	0,049533	0,18780	0,857226
BCD	-0,013824	0,049533	-0,27909	0,789543

ANALITOS XILENOS

Tabela A.14. Coeficientes para os Xilenos, pico em 3062 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,002126	0,000906	-2,34587	0,057382
(B) T	0,000862	0,000906	0,95093	0,378355
(C) E	-0,004310	0,000906	-4,75483	0,003143
(D) X	0,008051	0,000641	12,56078	0,000016
AB	-0,000120	0,003619	-0,03309	0,974678
AC	0,000973	0,004424	0,22001	0,833161
AD	-0,000814	0,003386	-0,24042	0,818006
BC	0,001711	0,004424	0,38686	0,712207
BD	-0,001052	0,003386	-0,31068	0,766557
CD	0,002641	0,004235	0,62369	0,555782
ABC	0,008469	0,028351	0,29872	0,775231
ABD	-0,003207	0,021540	-0,14887	0,886538
ACD	0,001635	0,028292	0,05780	0,955782
BCD	-0,003251	0,028292	-0,11490	0,912271



Tabela A.15. Coeficientes para os Xilenos, pico em 1522 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,000054	0,000618	-0,08675	0,933694
(B) T	-0,000817	0,000618	-1,32124	0,234569
(C) E	0,000277	0,000618	0,44736	0,670313
(D) X	0,011681	0,000437	26,71893	0,000000
AB	0,001128	0,002469	0,45682	0,663874
AC	-0,001885	0,003017	-0,62475	0,555135
AD	-0,004309	0,002309	-1,86589	0,111311
BC	0,000997	0,003017	0,33040	0,752328
BD	-0,003619	0,002309	-1,56723	0,168105
CD	0,000502	0,002888	0,17379	0,867744
ABC	0,007023	0,019338	0,36315	0,728941
ABD	0,021664	0,014692	1,47452	0,190783
ACD	0,017361	0,019297	0,89968	0,402954
BCD	-0,010588	0,019297	-0,54865	0,603044



Tabela A.16. Coeficientes para os Xilenos, pico em 778 cm^{-1} .

Fator	Coeficiente	Erro	t (6)	p
(A) B	-0,000041	0,000405	-0,10086	0,922946
(B) T	-0,000125	0,000405	-0,30821	0,768341
(C) E	0,001162	0,000405	2,86838	0,028487
(D) X	0,005751	0,000287	20,07078	0,000001
AB	0,000435	0,001618	0,26872	0,797144
AC	-0,000573	0,001977	-0,28972	0,781784
AD	-0,001045	0,001513	-0,69055	0,515656
BC	-0,000357	0,001977	-0,18071	0,862546
BD	-0,001716	0,001513	-1,13378	0,300147
CD	0,000518	0,001893	0,27387	0,793370
ABC	-0,001995	0,012673	-0,15739	0,880098
ABD	0,005589	0,009629	0,58050	0,582706
ACD	0,004241	0,012647	0,33535	0,748776
BCD	0,001568	0,012647	0,12398	0,905382

APÊNDICE B

TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS

Atualmente, observa-se uma preocupação no gerenciamento de resíduos químicos nas unidades geradoras de pequenas quantidades de resíduos, como instituições de ensino e pesquisa, laboratórios de análises físico-químicas, etc, apesar de ainda, praticamente, não ocorrer fiscalização das agências estaduais de proteção ambiental.

Esta preocupação é muito importante, pois, no caso de instituição de ensino e pesquisa, os resíduos gerados são de natureza variada, como metais pesados e solventes halogenados. Estes resíduos necessitam de um tratamento adequado e eficaz dos diversos contaminantes, independente da composição e quantidade, antes de serem jogados na rede de esgotos, como tem ocorrido.

B.1. Tratamento dos Resíduos de BTEX

Em função da ineficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos existentes no momento, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos. O tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes por Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se mostrado uma alternativa bastante promissora (FREIRE, 2000, TIBURTIUS, 2004, TIBURTIUS, 2005).

Os POAs têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}^\cdot$), que reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânica alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inóculas, tipicamente CO_2 e H_2O (AMIRI, 1997). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagentes de fenton (AMIRI, 1997; TIBURTIUS, 2004).



Dentre as possibilidades para degradação dos resíduos de BTEX, uma alternativa é a utilização do regente de Fenton com peróxido de hidrogênio.

B.1.1. Procedimento para Degradação dos BTEX

Recebemos uma amostra de reagente FENTOX[®] (reagente desenvolvido na Unicamp pelo aluno de doutorado Juliano Almeida / Orientador: Wilson Jardim (ANDRADE, 2005)), para degradar os resíduos de BTEX.

Para usá-lo deve-se seguir o roteiro abaixo:

- 1- Diluir o Fentox diretamente na solução de tratamento (homogeneizar bem a solução). Não é necessário qualquer ajuste de pH (etapa imprescindível na reação de Fenton convencional);
- 2- adicionar o peróxido de hidrogênio na concentração desejada. A reação pode ser feita em um béquer grande.

Sugestões de uso nas concentrações dos reagentes:

Para a reação de degradação dos BTEX ocorrer de forma extremamente rápida e eficiente, usar 0,5 g de Fentox para cada litro de solução de BTEX (100 mg L^{-1}) e 2,4 mL de H_2O_2 (50 %).

Caso não tenha necessidade que a cinética da reação seja elevada, tem-se a opção de diminuir a quantidade utilizada de H_2O_2 .

Abrigar o Fentox em ambiente seco e sem a presença da luz. Evitar que o frasco de Fentox fique muito tempo aberto.



B.2. Tratamento dos Resíduos Organoclorados

A contaminação por organoclorados é um desafio para os pesquisadores, por se tratarem de compostos de alta persistência e toxicidade conhecida. Nesse caso, a aplicação de métodos não-destrutivos, como a adsorção sobre carvão ativado, são poucos atraentes, pois além de promoverem apenas a transferência de fase do contaminante, geram um passivo de difícil disposição (IMAMURA, 2000).

Por outro lado, os métodos destrutivos, tais como POA são capazes de oxidar contaminantes orgânicos, gerando substâncias inócuas, tais como água, gás carbônico e íons inorgânicos, ou ainda transformá-los em intermediários biodegradáveis. No entanto, grande parte dos compostos organoclorados são, sob o aspecto cinético, dificilmente destruídos em um sistema oxidativo e, neste ponto, o ferro elementar aparece como ferramenta poderosa na remediação de águas contaminadas com compostos halogenados. (PEREIRA, 2005.)

Com base nessas informações, um tratamento destrutivo alternativo para os resíduos dos compostos clorados, será a utilização de um procedimento redutivo conforme descrito recentemente por Arruda e colaboradores (ARRUDA, 2007).



APÊNDICE C

ATIVIDADES DE PESQUISA E EXTENSÃO

(Período: agosto / 2004 a fevereiro / 2008)

C.1. Artigo Publicado

A PVC Sensing Phase for Determination of BTEX in Water Employing Mid-Infrared Spectroscopy. Silva, A. M. S., Pimentel, M. F., Raimundo Jr, I. M., Almeida, Y. M. B, *Vibrational Spectroscopy*. v. 46, p. 39 – 44, 2008.

C.2. Estágio de Doutorado Sanduiche

Projeto: Cooperação Internacional CAPES / GRICES (Processo: BEX 2817 / 06-3)

BRASIL / PORTUGAL

Período: Setembro / 2006 a Janeiro / 2007

Título do Projeto: Estudo e aplicações de sensores contendo ciclodextrinas na monitorização de entidades químicas de interesse biológico

O trabalho foi desenvolvido na Faculdade de Farmácia da Universidade de Porto / Portugal. Investigou-se o desenvolvimento de um sensor químico a base de PVC incorporando ciclodextrinas para determinação de oxitetraciclina.

C.3. Resumos em Congressos Internacionais

1. *A PVC sensing phase for determination of BTEX in water employing Mid Infrared Spectroscopy; Eighth European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors*, Tubingen (April / 2006). Autores: Andréa M. S. Silva (PG), M. Fernanda Pimentel (PQ), Ivo M. Raimundo Jr. (PQ)*, Yeda M.B. Almeida (PQ).
2. *Development of an Optrode Based on Cyclodextrin in PVC for Oxytetracycline Monitoring. XX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, Costa da Caparica – Portugal (december / 2006). Autores: Andréa Monteiro S. Silva (PG), Joana A. E. Carvalhido (PG)*, Maria Fernanda Pimentel (PQ), Valdinete L. da Silva (PQ), Alberto N. Araújo (PQ), M. Conceição B.S.M. Montenegro (PQ).
3. *Effect of plasticisers on a PVC sensing phase for determination of BTEX in water; Ninth European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors*, Ireland (May / 2008). Autores: Andréa M. S. Silva (PG), M. Fernanda Pimentel (PQ), Ivo M. Raimundo Jr. (PQ)*, Yeda M.B. Almeida (PQ).



C.4. Resumos em Congressos Nacionais

1. *Classificação do álcool etílico combustível visando identificação de fraude fiscal empregando a espectroscopia no infravermelho*; **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Poços de Caldas / MG.** (29 de maio a 02 de junho / 2005). Autores: Ângela A. L. C. Torres (PG), Andréa Monteiro * (PG), Luiz Stragevitch (PQ), Florival Carvalho (PQ), Maria Fernanda Pimentel (PQ).

2. *Avaliação de fases sensoras poliméricas para determinação de BTEX em água utilizando espectroscopia no infravermelho*; **13º Encontro Nacional de Química Analítica, ENQA; Niterói / RJ.** (12 a 16 de setembro / 2005). Autores: Andréa Monteiro S. Silva (PG)*, M. Fernanda Pimentel (PQ), Ivo M. Raimundo Jr. (PQ) e Yeda M.B. Almeida (PQ).

3. *Investigação da questão da segurança e do descarte de resíduos em experimentos realizados por professores de química do ensino médio*; **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Águas de Lindóia / SP.** (19 a 22 de maio / 2006). Autores: Gilderley Drummond de Arcenio (IC), Helaine Sivini Ferreira (PQ), Alexandro Cardoso Tenório (PQ), Andréa Monteiro Santana Silva * (PG).

4. *Avaliação de Sensor a Base de PVC para a determinação de monoclorobenzeno utilizando espectroscopia no infravermelho*; **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP.** (31 de maio a 03 de junho / 2007). Autores: Eduardo de Araújo Viana (IC)*, Andréa Monteiro Santana Silva (PG), Ivo M. Raimundo Jr. (PQ), Maria Fernanda Pimentel (PQ), Yeda M. B. Almeida (PQ).

5. *Extrato de repolho roxo nas aulas de espectroscopia molecular*; **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP.** (31 de maio a 03 de junho / 2007) Autores: Humberto Gomes da Silva Neto (IC), Andréa Monteiro Santana Silva (PG)*.

6. *Efeito de Plastificantes em uma fase sensora de PVC para a determinação de hidrocarbonetos*; **14º Encontro Nacional de Química Analítica, ENQA; João Pessoa / Paraíba.** (07 a 11 de outubro / 2007). Autores: Andréa Monteiro Santana Silva (PG) *, Ivo M. Raimundo Jr. (PQ), Maria Fernanda Pimentel (PQ) e Yeda M. B. Almeida (PQ).

7. *Espectroscopia NIR na determinação do grau de polimerização em papel isolante*; **14º Encontro Nacional de Química Analítica, ENQA; João Pessoa / Paraíba.** (07 a 11 de outubro / 2007). Autores: Edmilson O. dos Santos (PG)*, Andréa Monteiro Santana Silva (PG), Wallace D. Fragoso (PQ), Maria Fernanda Pimentel (PQ) e Celio Pasquini (PQ).

8. *Avaliação de plastificantes em uma fase sensora de PVC para a determinação de organoclorados em água*; **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP.** (2008). Autores: Andréa Monteiro Santana Silva (PG)*, Eduardo de Araújo Viana (IC), Ivo M. Raimundo Jr. (PQ), Maria Fernanda Pimentel (PQ), Yeda M. B. Almeida (PQ). (trabalho submetido)



9. *Avaliação de experimentos propostos nos livros didáticos do ensino médio considerando os riscos dos reagentes e resíduos produzidos*; **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP.** (2008). Autores: Pietra Kaline Camelo Beltrão (IC), Andréa Monteiro Santana Silva (PQ)*. (trabalho submetido)

C.5. Trabalhos Completos Aceitos para Apresentação em Congresso Nacional

Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2008

1. Avaliação de Técnicas de Pré-Processamento para Predição do Grau de Polimerização em Papel Isolante Empregando a Espectroscopia NIR e Modelagem Empírica Multivariada. Autores: Edmilson O. dos Santos (PG)*, Andréa Monteiro Santana Silva (PG), Wallace D. Fragoso (PQ), Maria Fernanda Pimentel (PQ) e Celio Pasquini (PQ).
2. Desenvolvimento de uma Metodologia para o Controle de Qualidade do Poli(Tereftalato de Etileno) usando Espectroscopia IV e Técnicas Quimiométricas. Autores: Glória Maria Vinhas (PQ)*, Maria Fernanda Pimentel (PQ), Wallace Duarte Fragoso (PQ), Andréa Monteiro Santana Silva (PG), Mario Cesar Ugulino (PQ).

C.6. Participação em Cursos e Mini-Cursos

1. Curso: **Poluição Química na Indústria do Petróleo**, ministrado pelo Prof. Germano Melo Júnior (UFRN), realizado pelo Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco, no período de 23 a 27 de novembro de 2004, Recife - PE. Carga horária de 45 horas.
2. Mini-curso: **Estatística Aplicada aos Dados Químicos**, ministrado pelo Prof. Roy Edward Bruns (Unicamp), durante a 28ª SBQ, no período de 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas-MG. Carga horária de 6 horas.
3. Mini-curso: **Análise Instrumental Aplicada ao Controle Ambiental**, ministrado pelo Prof. Alexandre Ricardo P. Schuler (UFPE), realizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, no período de 11 a 12 de Julho de 2005, Recife - PE. Carga horária de 6 horas.
4. Mini-curso: **Segurança em Laboratório**, ministrado pela Empresa de Treinamentos e Consultorias em Laboratórios - TreinoLab, realizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE. 18 de agosto de 2005. Carga horária de 8 horas.
5. Mini-curso: **Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios**, ministrado pelo Prof. Wilson Jardim (Unicamp), durante o 13º ENQA, no período de 12 a 16 de setembro de 2005, Niterói-RJ. Carga horária de 6 horas.



6. Curso: **Monitoramento da Qualidade de Combustíveis**, realizado pelo departamento de Engenharia Química, no período de 03 de setembro a 30 de outubro de 2005, com carga horária de 20 horas.

7. Curso: **Primeiros Socorros e Prevenção de Acidentes**, ministrado pela Empresa de Treinamentos e Consultorias em Laboratórios - TreinoLab, realizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE. 2005. Carga horária de 20 horas.

8. Curso: **Implantando a Qualidade em Laboratórios NBR ISO/IEC 17025, Formação de Auditores Internos**, ministrado pela professora Estefania Maria L. Sanches, durante o período de 24 a 27 de janeiro de 2006, no Departamento de Engenharia Química da UFPE com duração de 32 horas.

9. Mini-Curso: **Introdução à Espectrofotometria de Emissão Induzida por Laser (LIBS)**, carga horária de 6 horas, ministrado pelo prof. Célio Pasquini, durante o I Workshop do Projeto CAPES/PROCAD 81/05-1 – Instrumentação e Metodologias Espectroanalíticas, realizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Bahia. Salvador /Brasil (Período: 14 a 16 de agosto de 2006).

10. Mini-curso: **Validação de Métodos Analíticos**, ministrado pelos professores Carla Beatriz Grespan Bottoli (IQ-UNICAMP) e Marcelo Ribani (TECPAR), durante a 29ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Águas de Lindóia, SP, no período de 19 a 22 de maio de 2006. Carga horária de 6 horas.

11. Mini-Curso: **Espectroscopia de Emissão em Plasma Acoplado Indutivamente**, ministrado durante o II Workshop do Projeto 0081/05-1 CAPES – PROCAD / Instrumentação e Metodologias Espectroanalíticas, realizado na Universidade Federal de Pernambuco, durante o período de 23 a 25 de abril de 2007, com duração de 4 horas.

12. Mini-Curso: **Estratégias para Amostragem e Análises de Água, Sedimentos, Solos e Atmosfera**; 30ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Águas de Lindóia, SP, no período de 31 de maio a 03 de junho de 2007. carga horária de 6 horas.

13. Mini-Curso: **Sensores Químicos com Transdução Potenciométrica e Óptica na Análise Química**, ministrado pelos Professores Portugueses, Maria Conceição Branco Montenegro e Alberto da Nova Araújo, durante o 140 Encontro Nacional de Química Analítica, realizado em João Pessoa, Paraíba, no período de 07 a 11 de outubro de 2007. Carga Horária 6 horas.

C.7. Participação em Simpósio, Workshop e Colóquio

1. **I Simpósio da Região Nordeste sobre Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás Natural**, Recife / Brasil (27 a 29/outubro/2004).



2. **IV workshop do Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD);** UFPB / João Pessoa (8 a 12 /agosto/2005).
3. **Colóquio** apresentado ao Departamento de Química Fundamental / UFPE, (27 de julho de 2005). Título: Poluição Química e Conscientização.
4. **Workshop Avanços na Tecnologia de Filmes Comestíveis e / ou Biodegradáveis,** Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Portugal (9 / novembro / 2006).
5. **Workshop de Gestão da Qualidade Ministrado pelo Departamento da Qualidade da Ordem dos Farmacêuticos,** Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto - Portugal (20 - 22 / novembro / 2006).
6. **Aula ministrada** para os alunos de Licenciatura em Ciências Farmacêuticas da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto / Portugal. Tema: Aplicações Científicas e Tecnológicas de Macromoléculas e Colóides (dezembro / **2006**).
7. **II Workshop do Projeto 0081/05-1 CAPES-PROCAD / Instrumentação e Metodologias Espectroanalíticas.** UFPE, Recife (23 – 25 / abril / 2007).

C.8. Orientação de Monografia de Conclusão de Curso

Concluída:

(Participação: Orientadora): Não Bolsista. Arsênio, Gilderley Drummond de, **Investigações da Relação entre a Prática Docente e Experimentação Química Proposta em Livros Didáticos do Ensino Médio, com Ênfase em Segurança e Descarte de Resíduos.** Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química). Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco. (2005 - 2006).

Em andamento:

(Participação: Orientadora): Bolsista PET. Beltrão, P., **Propostas de Experimentos para as Aulas de Físico Química do Ensino Médio.** Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química). Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco. (início 2007).

(Participação: Co-Orientadora): Viana, Eduardo de Araújo, **Determinação de Hidrocarbonetos Clorados em Águas Empregando Sensores Ópticos com Detecção na Região do Infravermelho Médio.** Trabalho de Iniciação Científica (Química Industrial). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco - (Início 2006).



C.9. Professora Substituta

Professora Substituta do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, período abril de **2005** a outubro de **2006**. Carga horária: 20horas / semana. (Disciplinas Ministradas: Química Geral Experimental 1, Química Geral Experimental 2, Química Geral Experimental L1, Química Geral Experimental L2 e Química Geral Experimental L3) Cursos: Engenharia Química, Bacharelado em Química, Licenciatura em Química e Licenciatura em Física.

C.10. Missões do Projeto Capes / Procad

Três missões de estudos foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp.

