



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JULIANA DA CRUZ SOUZA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UMA FASE SENSORA DE POLIURETANO
POR MEIO DA ENERGIA DE GIBBS E ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO MÉDIO PARA DETERMINAÇÃO DE TOLUENO EM ÁGUA**

Recife
2017

JULIANA DA CRUZ SOUZA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UMA FASE SENSORA DE POLIURETANO
POR MEIO DA ENERGIA DE GIBBS E ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO MÉDIO PARA DETERMINAÇÃO DE TOLUENO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas.

Orientadora Externa: Prof^a. Dr^a. Andréa Monteiro Santana Silva Brito.

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Hallwass.

Coorientadora Externa: Dr^a. Nathalia Bezerra de Lima

Recife
2017

Catalogação na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

S729a Souza, Juliana da Cruz.

Avaliação do desempenho de uma fase sensora de poliuretano por meio da energia de Gibbs e espectroscopia no infravermelho médio para determinação de tolueno em água / Juliana da Cruz Souza. – 2017.

82 f.: fig., tab.

Orientadora: Glória Maria Vinhas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Ciência de Materiais, Recife, 2017.

Inclui referências.

1. Materiais poliméricos.
2. Fases sensoras.
3. Energia de solvatação.
4. Espectroscopia de infravermelho. I. Vinhas, Glória Maria.
(Orientadora). II. Título.

620.11

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2017-40

JULIANA DA CRUZ SOUZA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UMA FASE SENSORA DE POLIURETANO
POR MEIO DA ENERGIA DE GIBBS E ESPECTROSCOPIA NO
INFRATERMELHO MÉDIO PARA DETERMINAÇÃO DE TOLUENO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência de
Materiais da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre em
Ciência de Materiais.

Aprovada em: 24/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Glória Maria Vinhas (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Elaine Cristina Lima do Nascimento (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^o. José Edson Gomes de Souza (Examinador Externo)
Universidade Católica de Pernambuco

Dedico este trabalho a minha mãe Luzia.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por toda graça concedida;

A minha família e amigos que me incentivaram e me apoiaram neste percurso;

À professora Dr^a. Andréa por ter me orientado durante o curso de mestrado, atuando como orientadora externa e por todo apoio profissional e pessoal que me proporcionou chegar até aqui;

À professora Dr^a. Glória Vinhas pela orientação e por estar sempre disponível para interagir com seus alunos, buscando o necessário para a execução da pesquisa;

Ao professor Dr. Fernando Hallwass pelo conhecimento compartilhado;

Em especial, à Dr^a. Nathália Lima do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco integrante do Laboratório de Arquitetura Molecular e à professora Dr^a. Andréa Monteiro da Unidade Acadêmica de Serra Talhada/Universidade Federal Rural de Pernambuco. Ressalto que ambas foram as principais responsáveis pela fundamentação do projeto que originou esta dissertação e contribuíram integralmente para o desenvolvimento do mesmo;

Ao meu amigo Ivo Diego do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), por me ajudar no desenvolvimento da pesquisa, me auxiliando na realização de experimentos e com ideias para melhorarem a execução do projeto;

À Sônia, Gil e Carla também do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização da UFPE por me receberem carinhosamente e me apoiarem no desenvolvimento da pesquisa;

Ao Rogério Váz do laboratório de Arquitetura Molecular da UFPE, por todo o conhecimento compartilhado na realização dos cálculos computacionais que embasam o projeto desenvolvido;

À professora Maria Fernanda Pimentel Avelar pelo uso do programa Unscrambler e do software MATLAB® R2010a 7.10.0.499, MathWorks.

Ao Grupo de Instrumentação e Análises Químicas da Unidade Acadêmica de Serra Talhada/ Universidade Federal de Pernambuco (UAST/UFRPE), onde desenvolvi parte da pesquisa, bem como a UAST/UFRPE;

Ao NUQAAPE/FACEPE, que tem apoiado as pesquisas do grupo de Instrumentação e Análises Químicas da UAST, onde foi possível fazer todas as análises espetrométricas;

Ao PRONEX/FACEPE que tem apoiado Laboratório de Arquitetura Molecular da UFPE;

Ao grupo do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização da UFPE;

Ao Laboratório de Arquitetura Molecular da UFPE, onde foi desenvolvida a parte computacional deste trabalho;

Ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco e a UFPE;

À CAPES pela bolsa durante estes dois anos de mestrado.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”(CAROLINA, 1983,p.136).

RESUMO

Muitas membranas poliméricas são reportadas na literatura para serem utilizadas como fases sensoras, na determinação de contaminantes orgânicos em águas, a partir de metodologias envolvendo sensores atrelados a espectroscopia de infravermelho. Para escolha das fases sensoras que apresentem as melhores respostas analíticas frente aos contaminantes investigados, uma série de testes preliminares que demandam gastos de reagentes e de tempo são realizados. Tendo em vista a redução dessas dificuldades, uma metodologia proposta é a realização de cálculos teóricos/computacionais de energia de solvatação para investigar a influência desta propriedade frente as respostas dos sensores. Dessa forma, o objetivo geral desta dissertação foi avaliar o desempenho de uma fase sensora de poliuretano, por meio da energia de solvatação e espectroscopia no infravermelho médio para determinação de tolueno em água. Para tanto, foram calculadas as interações entre alguns polímeros reportados na literatura (poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(isobutileno) (PIB)) e os contaminantes tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno, a partir de cálculos da energia livre de solvatação, considerando as fases sensoras como solventes e os analitos como solutos. Nesse estudo foi verificado que em todos estes sistemas, as energias de solvatação contribuíram para as interações entre os contaminantes e as fases sensoras. Dessa forma, foram calculadas as energias de solvatação dos contaminantes tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno em uma fase sensora de poliuretano (PU). Os nossos resultados mostraram que em todos estes sistemas as energias de Gibbs de solvatação contribuíram para as interações entre a fase sensora e os contaminantes orgânicos. Com isso, estudos experimentais foram realizados a partir da espectroscopia de infravermelho médio, para investigar o desempenho analítico das fases sensoras de PU frente ao contaminante tolueno, conforme indicavam os cálculos de energia de solvatação. Neste sentido, os limites de detecção variaram de 1,4 a 6,8 ppm, a sensibilidade e os coeficientes de correlação das curvas analíticas, respectivamente, variaram de $2,27 \times 10^{-4}$ a $3,00 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$, e 0,98 a 0,99, de acordo com o número de onda escolhido. Além disso, foi verificado que as fases sensoras de PU podem ser reutilizadas e na investigação de análises de componentes principais (PCA) foi possível observar uma separação entre os dados das fases sensoras que interagiram com amostras de água contaminadas com tolueno de fases sensoras sem o contaminante. Para finalizar, foi verificado que quanto maior o efeito da solvatação na energia de Gibbs de formação de contaminantes orgânicos, aparentemente melhores são as respostas analíticas das fases sensoras, frente a estes. Com isso, percebemos que a propriedade de energia de solvatação pode ser um fator de grande influência para escolha de novas fases sensoras, mas que há necessidade do desenvolvimento de mais estudos que possam prever a possibilidade de interação nos sistemas polímeros-contaminantes. Dessa forma, essa pesquisa apresenta resultados inéditos, computacionais e experimentais, na investigação de poliuretano como fase sensora.

Palavras-chave: Fases sensoras. Energia de Gibbs de solvatação. Semiempírico. DFT. Espectroscopia de infravermelho.

ABSTRACT

Many polymer membranes are reported in the literature to be used as sensing phases in the determination of organic contaminants in waters, using methodologies involving sensors attached to infrared spectroscopy. To select the sensor phases that present the best analytical responses to the investigated contaminants, a series of preliminary tests that require reagent and time expenditures are performed. In order to reduce these difficulties, a proposed methodology is the realization of theoretical/computational calculations of solvation energy to investigate the influence of this property on the responses of the sensors. Thus, the general objective of this dissertation was to evaluate the performance of a polyurethane sensing phase, using solvation energy and infrared spectroscopy for the determination of toluene in water. For this, the interactions between some polymers reported in the literature (Polyvinyl chloride) (PVC), poly (dimethylsiloxane) (PDMS), poly (isobutylene) (PIB)) and the contaminants toluene, benzene, chlorobenzene and ethylbenzene were calculated from free energy calculations, considering the sensorial phases as solvents and the analytes as solutes. In this study it was verified that in all these systems, the energies of solvation contributed to the interactions between the contaminants and the sensing phases. In this way, the energies of solvation of the contaminants toluene, benzene, chlorobenzene and ethylbenzene were calculated in sensig phase a polyurethane (PU). Our results showed that in all these systems the Gibbs energies of solvation contributed to the interactions between the sensing phase and the organic contaminants. Thus, experimental studies were carried out from the medium infrared spectroscopy to investigate the analytical performance of the PU sensing phases against the contaminant toluene, as indicated by the solvation energy calculations. In this sense, detection limits ranged from 1,4 to 6,8 ppm, the sensitivity and correlation coefficients of the analytical curves, respectively, ranged from $2,27 \times 10^{-4}$ to $3,00 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$, and 0,98 to 0,99, according to the chosen wave number. In addition, it has been found that the PU sensing phases can be reused and in the investigation of principal component analysis (PCA) it was possible to observe a separation between the data of the sensorial phases that interacted with samples of water contaminated with toluene of sensing phases without the contaminant. To conclude, it was verified that the greater the effect of solvation on the Gibbs energy of formation of organic contaminants, apparently better are the analytical responses of the sensing phases in front of them. With this, we realize that the property energy of solvation can be a factor of great influence for the choice of new sensorial phases, but there is a need for the development of more studies that can predict the possibility of interaction in polymer-contaminant systems. Thus, this research presents unprecedented results, computational and experimental, in the investigation of polyurethane as a sensing phase.

Keywords: Sensing phases. Gibbs energy of salvation. Semiempirical. DFT. Infrared spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação do modelo do contínuo dielétrico. Sólido tolueno alocado na cavidade, onde estão representados os átomos de carbonos (em bolas azuis) e os átomos de hidrogênios (em bolas brancas). A região em preto representa o meio solvente.....	21
Figura 2- Estrutura química do composto tolueno.....	26
Figura 3- Representação de uma onda plano-polarizada propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético. ..	30
Figura 4- Espectro eletromagnético.	32
Figura 5- Representação de dois átomos ligados por uma mola.	33
Figura 6- Representação das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico.....	33
Figura 7- Representação das deformações angulares no plano e fora do plano.	34
Figura 8- Estrutura química do monômero uretano, os grupos R ₁ e R ₂ correspondem a segmentos aromáticos ou alifáticos.	39
Figura 9- Representação da simplificação de uma matriz complexa de dados a partir de vetores lineares.	42
Figura 10- Esquema do procedimento realizado para obtenção dos dados.	46
Figura 11- Espectro de infravermelho de um filme de poliuretano comercial. Região entre 4000 e 500 cm ⁻¹ . Dados com correção de linha de base.	53
Figura 12- Estrutura do poliuretano, seguimentos rígidos e flexíveis.	54
Figura 13- Representação da cadeia de poliuretano.....	54
Figura 14- Espectro de infravermelho de um filme de poliuretano comercial. Região entre 800 e 680 cm ⁻¹ . Dados com correção de linha de base.	55
Figura 15- Espectro da fase sensora de poliuretano após extração do tolueno. Tendo como branco a própria fase sensora. Região entre 750 e 680 cm ⁻¹ . Dados suavizados com janela de 11 pontos e polinômio de 3º ordem e com correção de linha de base.	56
Figura 16- Perfil do tempo de extração de fases sensoras de poliuretano em contato com soluções de 80ppm de tolueno.....	57

Figura 17- Espectros de 5 fases sensoras de poliuretano, antes e após exposição em soluções de 1% de metanol e 1,5 mol/L de cloreto de Sódio. Dados com correção de linha de base.	58
Figura 18- Espectro do PET sem contaminante (em verde), espectro do branco do PET (em azul) e do PET após contato, durante 60 minutos de agitação, com uma solução de 80ppm de tolueno (em vermelho). Dados brutos.	59
Figura 19- Espectros do suporte de PET utilizado. Região 740 a 660 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.	60
Figura 20- Espectros da fase sensora de poliuretano (em verde), do branco do filme (em azul) e do tolueno extraído na fase sensora (em vermelho). Solução de tolueno na concentração de 100ppm. Região de 4000 a 500 cm^{-1} . Dados brutos.	61
Figura 21- Espectros do branco do filme (em azul) e do filme após contato com uma solução de 100ppm de tolueno (em vermelho), na região entre 900 e 670 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.	62
Figura 22- Espectros do branco do filme (em vermelho) e do filme de poliuretano após contato com uma solução de 100ppm de tolueno, na região entre 1510 e 1420 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.	63
Figura 23- Espectros do branco do filme de poliuretano (em azul) e do filme após contato com uma solução de 100ppm de tolueno(em vermelho), na região entre 3050 e 3000 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.	63
Figura 24- Curva de calibração para tolueno extraído em fases sensoras de poliuretano. Número de onda 728 cm^{-1} . Dados derivados e suavizados Savitzky-Golay com 1 ^a derivada e janela de 7 pontos.	65
Figura 25: Curva de calibração para tolueno extraído em fases sensoras de poliuretano. Número de onda 1502 cm^{-1} . Dados derivados e suavizados Savitzky-Golay com 1 ^a derivada e janela de 7 pontos.	65
Figura 26- Curva de calibração para tolueno extraído em fases sensoras de poliuretano. Número de onda 3022 cm^{-1} . Dados derivados e suavizados Savitzky-Golay com 1 ^a derivada e janela de 7 pontos.	66
Figura 27- Curva de regeneração da fase sensora de poliuretano após agitação durante 60 minutos com uma solução de 80 ppm de tolueno. Dados derivados com janela 7 pontos polinômio 2 ordem. Banda analítica 728 cm^{-1}	68
Figura 28- Gráficos dos escores (a) e dos loadings (b) da PCA das fases sensoras que entraram em contato com soluções contaminadas com tolueno em diferentes concentrações, e fases sensoras que entraram em contato com soluções sem o contaminante. Dados derivados com 1 ^a derivada e suavizados, Savitzky-Golay com janela de 7 pontos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores preditos das contribuições da solvatação de diferentes matrizes poliméricas de PVC, PDMS e PIB nas energias de Gibbs de solvatação, ΔG_{solv} , dos contaminantes orgânicos tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno.....50

Tabela 2- Valores preditos das contribuições da solvatação da matriz polimérica de PU na energia de Gibbs de solvatação, ΔG_{solv} , dos contaminantes orgânicos tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno.....51

Tabela 3- Comparação entre a energia de Gibbs de solvatação e o limite de detecção para extração de tolueno e clorobenzeno em diferentes matrizes poliméricas.....71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	Austin model 1
ATR	Reflectância total atenuada
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
COSMO	Conductor-like screening model
DFT	Teoria do funcional da densidade
FTIR	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de fourier
I	Inclinação da curva analítica
IR	Região infravermelho
IV	Infravermelho
LD	Limite de detecção
MIR	Região do infravermelho médio
MOPAC	Molecular orbital package
NIR	Região do infravermelho próximo
PCA	Análise de componentes principais
PDMS	Polidimetilsiloxano
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PIB	Poliisobutileno
PM3	Parameterized model number 3
PM6	Parameterized model number 6
PM7	Parameterized model number 7
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PU	Poliuretano
R	Coeficiente de correlação
RM1	Recife model 1
Sb	Desvio padrão do branco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	PARTE COMPUTACIONAL	20
2.1.1	A química computacional	20
2.1.2	Cálculos de efeito solvente.....	21
2.1.3	Sobre métodos computacionais de química quântica	22
2.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	25
2.2.1	Contaminações	25
2.2.2	Toxicidade do tolueno	27
2.2.3	Métodos de detecção	28
2.2.4	Espectroscopia de infravermelho	30
2.2.4.1	<i>Radiação eletromagnética.....</i>	30
2.2.4.2	<i>Fundamentos da espectroscopia de infravermelho.....</i>	31
2.2.4.3	<i>Determinações de contaminantes orgânicos em águas e espectroscopia de infravermelho.....</i>	35
2.2.5	Interferências da água.....	37
2.2.6	Poliuretano como material polimérico na extração de contaminantes.....	38
2.2.7	Figuras de mérito	39
2.2.7.1	<i>Curva de calibração.....</i>	40
2.2.7.2	<i>Coeficiente de correlação linear.....</i>	40
2.2.7.3	<i>Sensibilidade de calibração.....</i>	40
2.2.7.4	<i>Limite de detecção</i>	40
2.2.8	Métodos quimiométricos.....	41
2.2.8.1	<i>Análise de componentes principais (PCA)</i>	41
3	METODOLOGIA	43
3.1	PARTE COMPUTACIONAL	43
3.1.1	Cálculos computacionais	43
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.2.1	Reagentes e preparação de soluções	44
3.2.1.1	<i>Materiais e reagentes</i>	44
3.2.1.2	<i>Preparo das soluções.....</i>	44
3.2.1.3	<i>Adição de CH₃OH.....</i>	44
3.2.1.4	<i>Adição de NaCl</i>	45
3.2.2	Instrumentação.....	45
3.2.3	Obtenção dos espectros.....	45

3.2.4	Estudo cinético	46
3.2.5	Teste de degradação.....	46
3.2.6	Teste de absorção do suporte de PET	47
3.2.7	Figuras de mérito	47
3.2.8	Regeneração da fase sensora	47
3.2.9	Análise de componentes principais (PCA)	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	INTERFERÊNCIAS DAS BANDAS DE OH DE ÁGUA.....	49
4.2	PARTE COMPUTACIONAL	49
4.2.1	O efeito solvente como estratégia para avaliar a espontaneidade da solvatação de contaminantes orgânicos em matrizes poliméricas	49
4.2.2	Cálculos do efeito solvente da matriz polimérica de poliuretano frente aos contaminantes orgânicos	51
4.3	PARTE EXPERIMENTAL.....	52
4.3.1	Aplicação da fase sensora de poliuretano para determinação do contaminante tolueno em água.....	52
4.3.2	Soluções.....	55
4.3.2.1	<i>Adição de CH₃OH.....</i>	55
4.3.2.2	<i>Adição de NaCl</i>	56
4.3.3	Avaliação da extração do analito na fase sensora polimérica	56
4.3.4	Estudo cinético	57
4.3.5	Teste de degradação.....	58
4.3.6	Teste de absorção do suporte de PET	59
4.3.7	Extração de tolueno nas fases sensoras de poliuretano	60
4.3.8	Figuras de mérito	64
4.3.9	Regeneração.....	67
4.3.10	<i>Análise de componentes principais (PCA)</i>	68
4.4	EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL	70
4.4.1	Energia de Gibbs de solvatação e a resposta do sensor	70
5	CONCLUSÕES	73
6	PERSPECTIVAS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água para consumo humano atualmente não é uma realidade distante. Mesmo o Brasil possuindo 13% dos 2,5% da água doce restante no planeta (BRASIL, 2014), diariamente famílias de diferentes regiões brasileiras sofrem com a falta deste bem. Adicionalmente, o crescimento industrial e o aumento populacional ocasionam, frequentemente, o contato das águas com lixos urbanos, esgotos, efluentes industriais e combustíveis. Assim, a qualidade das águas, bem como da vida aquática e da saúde humana podem ser severamente prejudicadas.

A partir das contaminações ambientais, compostos tóxicos que não são visíveis a olho nu podem estar presentes em águas utilizadas para consumo e acarretar diferentes riscos para a população. O tolueno, por exemplo, é um composto líquido incolor que possui elevada facilidade para contaminação de águas, pois está presente em diversos produtos industrializados como em colas, esmaltes, filmes adesivos e tintas *spray* (FORD et al., 2014), além de ser também um dos constituintes da gasolina (SILVA, 2008). Desta maneira, este composto pode ir para as águas pelo lançamento direto de resíduos contaminados, por vazamentos em tanques de combustíveis ou ainda por infiltrações através do solo previamente contaminado. Quanto à toxicidade, se houver contato com o organismo, além de afetar o sistema nervoso central, o tolueno pode induzir distúrbios na fala, audição, na visão e no controle dos músculos, e mesmo em baixas concentrações é responsável por provocar náuseas, fadigas e confusões mentais (FEISTHER, 2013).

Devido a esta facilidade de exposição e da toxicidade, é importante o desenvolvimento de métodos para a detecção de compostos deste tipo em amostras de águas. Geralmente, a detecção de contaminantes orgânicos em meio aquoso é realizada por métodos cromatográficos, dentre estes podemos destacar a cromatografia gasosa (FREITAS et al., 2016); a cromatografia líquida de alta eficiência (SU et al., 2015) e a cromatografia gasosa com extração *headspace* Múltipla (MHS-GC) (LINAN et al., 2013). Apesar de sensíveis, o custo dos experimentos envolvendo estes métodos, pode ser relativamente elevado em comparação com outros métodos de caracterização, como a espectroscopia de infravermelho. Além disso, nas técnicas cromatográficas, em geral, os procedimentos são laboriosos, apresentam dificuldades para monitoramento em campo e necessitam de solventes, reagentes e soluções padrões que podem gerar resíduos prejudiciais ao meio ambiente (SILVA, 2008).

Como alternativa a estes procedimentos, metodologias relacionando sensores à espectroscopia de infravermelho têm sido desenvolvidas (FLAVIN et al., 2006; LIMA; RAIMUNDO JR; PIMENTEL, 2007; LIMA, 2009; LU et al., 2013; PEJCIC et al., 2013; STACH et al., 2015; LIU et al., 2016; LU et al., 2016). Os sensores químicos podem ser definidos como dispositivos que respondem a estímulos físico-químicos que podem prover informações sobre a presença de compostos específicos em amostras (MCDONAGH; BURKE; MACCRAITH, 2008). E quando atrelados à espectroscopia de infravermelho, como técnica de detecção de contaminantes orgânicos em águas, os sensores possuem como componente principal um reagente imobilizado (fase sensora) que interage diretamente com os contaminantes e possibilita a detecção destes. A utilização de fases sensoras tem como finalidade reduzir interferências espectrais que são referentes as bandas largas de O-H da água nos espectros de infravermelho, pois excluem a água das medidas. Essas bandas frequentemente dificultam ou até mesmo inviabilizam a determinação dos compostos orgânicos em meio aquoso utilizando diretamente a técnica de espectroscopia de infravermelho (SILVA, 2008).

Sendo assim, as fases sensoras são definidas como um meio de pré-concentração dos analitos, que além de possibilitar a detecção de contaminantes presentes em águas através da espectroscopia de infravermelho podem melhorar a sensibilidade analítica, desde que o material ideal seja utilizado para interagir com determinado contaminante.

As metodologias envolvendo sensores e a espectroscopia no infravermelho, a partir de fases sensoras, apresentam vantagens por serem de baixo custo, simples e seletivas possibilitando a obtenção de resultados precisos e confiáveis (SILVA et al., 2008; LU et al., 2013).

Frequentemente, são publicados artigos que focam na investigação de polímeros que possam atuar como meio de pré-concentração de contaminantes orgânicos em águas (FLAVIN et al., 2006; SILVA et al., 2008; LU et al., 2013; WHITE et al., 2014; LIU et al., 2016; LU et al., 2016). Os polímeros são selecionados como reagentes imobilizados porque, em geral, são materiais de baixo custo, fácil manipulação e que interagem de maneira reversível com os contaminantes orgânicos (SILVA, 2008). Dentre os polímeros reportados na literatura, destacam-se as membranas poliméricas de policloreto de vinila (PVC), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliisobutileno (PIB) (YANG; TSAI, 2002; HOWLEY et al., 2003; JONES et al.,

2005; MCCUE et al., 2006; SILVA; PIMENTEL, 2009). Nestes trabalhos, os materiais poliméricos apresentaram boas interações com contaminantes orgânicos e limites de detecção em baixas concentrações (YANG; RAMESH, 2005; FLAVIN et al., 2006; SILVA et al., 2009). Apresentando assim, potencialidade para investigação de contaminações em diferentes tipos de águas, inclusive águas para consumo humano.

Em geral, há um número considerável de membranas poliméricas que são investigadas e testadas para serem utilizadas como fases sensoras (GOBEL et al., 1994; HEGLUND; TILOTTA, 1996; ROY; MIELCZARSKI, 2002; JONES et al., 2005; YANG; RAMESH, 2005; FLAVIN et al., 2006; SILVA, 2008), entretanto são necessários testes experimentais para definir qual a fase sensora que apresenta a melhor resposta analítica frente a determinados contaminantes. Sendo assim, há um custo e gasto de tempo associado as análises preliminares, que não garantem se o polímero escolhido seria a melhor fase sensora em termos de sensibilidade, limite de detecção e outras figuras de méritos.

No trabalho de Jones et al., (2005), a química computacional foi utilizada para obtenção de conhecimento adicional sobre as interações contaminantes-polímeros. Nesse estudo foram avaliadas as intensidades de bandas espectrais referentes a contaminantes orgânicos como tolueno, xilenos e etilbenzeno, extraídos em materiais poliméricos a partir da espectroscopia de infravermelho e avaliou-se a relação das intensidades das bandas com o coeficiente de partição que, por sua vez, foi relacionado com a energia livre de solvatação. Neste estudo o coeficiente de partição foi considerado como a constante de equilíbrio e esta foi modelada usando a análise de regressão de dados experimentais com a relação de energia livre de solvatação linear (LSFER).

A partir das interações entre componentes da fase sensora e do contaminante orgânico, uma proposta que pode vir a reduzir tempo e custos associados a escolha do material polimérico para atuação como fase sensora na detecção de contaminantes orgânicos em águas é a realização de cálculos computacionais, por exemplo, da energia de Gibbs de solvatação. Neste contexto, componentes da fase sensora em questão pode ser considerado como solvente e o contaminante orgânico como soluto. Dessa forma, as propriedades termodinâmicas de solvatação de sistemas químicos podem ser estudadas por modelos que consideram o solvente como um contínuo dielétrico (PLIEGO, 2006). Para isso, podemos utilizar modelos

teóricos como o Conductor-like Screening Model (COSMO) (KLAMT; SCHÜÜRMANN, 1993), que é disponibilizado em programas de química quântica como o MOPAC 2016 (STEWART, 2016). Em modelos do contínuo dielétrico, a interação de um soluto com um solvente está relacionada com a distribuição de cargas do soluto e com a sua polarizabilidade, neste modelo a capacidade do solvente polarizar é descrita como a sua constante dielétrica.

Assim, neste trabalho foi realizado, inicialmente, uma validação de quais métodos computacionais de Química Quântica podem ser usados para a predição da energia de Gibbs de solvatação envolvida nas interações entre fases sensoras e contaminantes orgânicos já reportados na literatura. Tais fases sensoras são compostas, principalmente, por polímeros, no caso: poli(cloreto de vinila) (PVC), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliisobutileno (PIB). Já os contaminantes orgânicos estudados nestes trabalhos foram: tolueno; benzeno; clorobenzeno e etilbenzeno. É importante ressaltar que estes polímeros apresentam constantes dielétricas (3,4; 2,3 e 2,2 para PVC, PDMS e PIB, respectivamente) próximas as dos contaminantes investigados, frequentemente detectados em águas, como benzeno 2,28; tolueno 2,38; etilbenzeno 2,45 e Clorobenzeno 5,68 (SILVA et al., 2008; WILLENBACHER; LEBEDEVA, 2008; BONDESSON; DEO, 2014).

A partir da validação da nova estratégia computacional, passamos a calcular as energias de Gibbs de solvatação em termos dos contaminantes tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno, considerando como solvente uma fase sensora constituída pelo polímero de poliuretano (PU). A nossa escolha por este polímero se deu pelo fato de ainda não ter sido reportada na literatura uma fase sensora composta por ele. Além disto, existe um baixo custo associado aos filmes poliméricos de PU, bem como estes filmes são de fácil aquisição e não interagem com a água, características importantes para compor fases sensoras. Adicionalmente, foi reportada uma constante dielétrica de 2,9 para os filmes de PU (HARPER, 2000). Este valor se aproxima das constantes dielétricas dos polímeros acima mencionados que foram reportados como fases sensoras, dessa forma, em um primeiro momento, é esperado um comportamento semelhante nas contribuições energéticas de solvatação aos contaminantes.

Em seguida, para comprovar a robustez dos resultados obtidos por cálculos de Química Quântica, realizamos estudos experimentais considerando, como estudo de caso, o contaminante tolueno em fases sensoras de PU. É importante ressaltar

que escolhemos o tolueno, por este ser um dos contaminantes amplamente investigados em contaminações de águas (YANG; RAMESH, 2005; FLAVIN et al., 2006; SARAFRAZ-YAZDI; VATANI, 2013; MACEDO; REIS; BASTOS, 2015; SÁNCHEZ, 2016).

Desta forma, passamos a avaliar o desempenho de uma fase sensora de poliuretano por meio da energia de Gibbs e espectroscopia no infravermelho médio para determinação de tolueno em água.

Assim, no capítulo 2, serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para o melhor entendimento desta dissertação. No capítulo 3, será descrita toda metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, seguido do capítulo 4 que apresentará os resultados e discussão referentes aos estudos realizados. Por sua vez, no capítulo 5 podem ser encontradas as considerações finais e no capítulo 6 as perspectivas futuras do trabalho. Finalmente, na última sessão serão apresentadas as referências que serviram de base para escrita do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PARTE COMPUTACIONAL

2.1.1 A química computacional

A química computacional surgiu trazendo inúmeros benefícios para o estudo dos fenômenos químicos. A possibilidade de transformar resultados laboratoriais em modelos matemáticos, que representa a equação fundamental da mecânica quântica, ou de explicar fenômenos e fazer previsões que são inacessíveis ou que ainda não foram estudados experimentalmente podem ser realizadas a partir do uso de metodologias computacionais (VARANDAS, 1992).

Diferentes métodos de cálculos compõem os programas de química computacional e podem ser utilizados para investigação de diversas propriedades químicas, como propriedades energéticas, propriedades eletrônicas e propriedades vibracionais.

Foi reportado que o uso da química computacional pode resultar na compreensão da interação que ocorre entre poluentes químicos e materiais utilizados para adsorção dos mesmos. Podemos destacar o trabalho de Jones et al., (2005), no qual foram utilizados espectros de infravermelho juntamente com a química computacional para estudo das interações que ocorriam entre contaminantes em águas e revestimentos polímeros. A energia livre de Gibbs de solvatação, neste estudo, foi relacionada ao coeficiente de partição que indica a facilidade do contaminante fluir da água para o polímero. Conforme o autor, para maiores coeficientes de partição calculados (considerado como a constante de equilíbrio), maiores foram as intensidades das bandas dos contaminantes no espectro de infravermelho.

Outro trabalho que relatou a interação de poluentes orgânicos com materiais adsorтивos foi o de Costa (2014). Neste estudo o método semiempírico PM3 (*Parameterized Model number 3*), foi utilizado na análise conformacional da estrutura do carvão, para avaliação das adsorções de substâncias poluentes BTX (benzeno, tolueno e p-xileno) na superfície deste material via simulação computacional (COSTA, 2014). Como resultado, foi verificado que a interação se dava devido a cargas superficiais negativas no carvão e as cargas positivas nos poluentes.

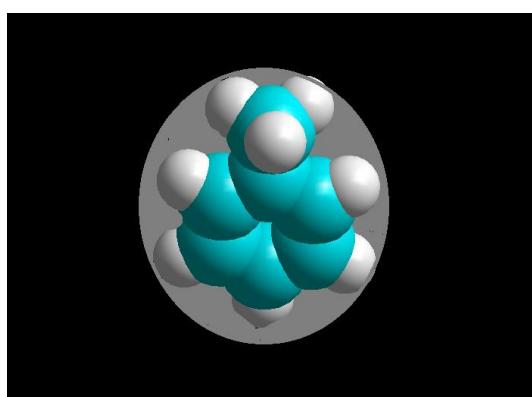
Dessa forma, é possível constatar que o uso de métodos de química computacional pode ser muito valioso na compreensão dos experimentos

laboratoriais e, além disso, podem fornecer informações adicionais que não são possíveis obter a partir destes experimentos. Uma metodologia para estudar as interações entre polímeros e contaminantes químicos em meio aquoso.

2.1.2 Cálculos de efeito solvente

A energia livre de solvatação descreve a espontaneidade do processo de solvatação. As contribuições eletrostáticas de energia livre de solvatação podem ser calculadas por modelos contínuos, ou seja, por modelos que consideram o solvente como um contínuo dielétrico (PLIEGO, 2006). Os modelos contínuos são caracterizados por uma simplificação dos sistemas, nestes o solvente é representado por um contínuo polarizável que interage eletrostaticamente com o soluto (GONÇALVES, 2003). Dessa forma, as forças que correspondem as interações eletrostáticas são representadas pelo contínuo dielétrico e as moléculas do solvente são substituídas por dipolos pontuais, em que a contribuição eletrostática é a interação dos dipolos do solvente com a carga do soluto. Sendo assim, no modelo do contínuo dielétrico define-se uma cavidade para alocar o soluto (região cinza da Figura 1) e ao redor desta fica o solvente que é considerado um contínuo dielétrico uniforme com determinada constante dielétrica (PLIEGO, 2006), conforme representado na Figura 1.

Figura 1: Representação do modelo do contínuo dielétrico. Soluto tolueno alocado na cavidade, onde estão representados os átomos de carbonos (em bolas azuis) e os átomos de hidrogênios (em bolas brancas). A região em preto representa o meio solvente.



Fonte: (Própria autora)

A partir da Figura 1, a região em preto representa o meio do solvente, ou seja, o contínuo dielétrico. Para criar essa cavidade ao redor da molécula, nos cálculos computacionais pode-se usar a palavra-chave SCRF “*Selective Catalytic Reduction*”, esta designa o modelo de campo de reação autoconsistente (TRZESNIAK, 2002).

Geralmente, para cálculos que consideram o solvente como um contínuo dielétrico pode-se utilizar modelos teóricos, como o “Conductor-like Screening Model” (COSMO) (KLAMT; SCHÜÜRMANN, 1993), o qual é disponibilizado em programas de Química Quântica, como o “Molecular Orbital PACkage” (MOPAC 2016) (STEWART, 2016), ou métodos de modelo contínuo universal, SMD (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

Trzesniak (2002), explica a interação entre o continuo dielétrico e o soluto da seguinte maneira:

“O soluto possui uma certa distribuição de cargas e esta polariza o meio, ou seja, existe uma indução de momentos eletrostáticos. Em resposta o meio age de volta sobre o soluto. Isso ocorre sucessivamente até que ocorra a estabilização.” (TRZESNIAK, 2002,p.18).

Dessa maneira, a energia de solvatação neste modelo (Figura 1) pode ser descrita conforme a equação (1):

$$\Delta G_{\text{solvatação}} = \Delta G_{\text{cavitação}} + \Delta G_{\text{dispersão}} + \Delta G_{\text{eletrostático}}$$

Eq.(1)

Onde os termos $\Delta G_{\text{cavitação}}$ e $\Delta G_{\text{dispersão}}$ são interpretados como sendo proporcionais a área da superfície da cavidade e o $\Delta G_{\text{eletrostático}}$ é referente a contribuição eletrostática de cargas distribuídas no soluto.

Os cálculos de energia livre de solvatação podem ser realizados a partir de diferentes métodos computacionais, como por exemplo, métodos semiempíricos como o PM3 (*Parameterized model number 3*) (STEWART, 1989), ou DFT (Teoria do funcional da densidade) como o B3LYP (*Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr*) (GEERLINGS; DE PROFT; LANGENAEKER, 2003), ou *ab initio*, como o MP2 e desta forma é possível aplicar diferentes metodologias teóricas para posterior comparação dos resultados.

2.1.3 Sobre métodos computacionais de química quântica

Os métodos *Ab initio* são caracterizados por fornecerem informações precisas para moléculas com poucos átomos, mas para moléculas maiores se fazem computacionalmente inviáveis. Em oposição à estes, os métodos semiempíricos ou DFT realizam cálculos de estruturas eletrônicas de moléculas grandes com demanda computacional menor, porém são considerados menos precisos (ORTOLAN, 2014). Para investigação de propriedades químicas a partir de métodos computacionais é

possível utilizar o método Hartree-fock (HF) (MORGON; COUTINHO, 2007). Este método tem a vantagem de servir como ponto de partida para outros, possibilitando a utilização de métodos semiempíricos ou até mesmo *Ab initio* (MORGON; COUTINHO, 2007).

Os cálculos semiempíricos procuram resolver aproximações das equações de Hartree-fock, de maneira mais simplificada, com a finalidade de reduzir o custo computacional. Geralmente, estes métodos são caracterizados por serem métodos mais rápidos e são aplicados para investigação de propriedades que envolvem grande número de átomos ou na investigação de propriedades que necessitam de grande esforço computacional, cálculos estes que demandariam grande tempo caso fossem utilizados métodos *Ab initio* (MORGON; COUTINHO, 2007).

Equivalente aos métodos *Ab initio*, os semiempíricos começam com a resolução da Equação de onda de Schrödinger, porém diferente dos *ab initio* introduzem algumas hipóteses para elevar a velocidade dos cálculos desconsiderando termos menos importantes nas equações (ORTOLAN, 2014). Desta forma, os métodos semiempíricos são baseados em aproximações que simplificam a resolução de equações que são baseadas em parâmetros ajustados para reproduzir dados experimentais (MORGON; COUTINHO, 2007)

Dentre estes métodos é possível citar: o AM1 (*Austin Model 1*) (DEWAR et al., 1985); o PM3 (*Parameterized Model number 3*) (STEWART, 1989); o PM6 (*Parameterized Model number 6*) (STEWART, 2007); o PM7 (*Parameterized Model number 7*) (STEWART, 2013) e o RM1 (*Recife Model 1*) (ROCHA et al., 2006). Cada método semiempírico é baseado em quais integrais das equações são igualadas a zero e em quais integrais são utilizados dados experimentais para simplificação dos cálculos (ORTOLAN, 2014).

O método semiempírico *Austin Model 1* (AM1) foi descrito em 1985, e trazia como novidade em relação aos métodos já existentes, a inclusão de funções gaussianas relacionadas às repulsões entre os átomos (repulsão caroço-caroço) (MORGON; COUTINHO, 2007). Os métodos semiempíricos podem ser usados em cálculos de calores de formação, bem como em cálculos de energia de ativação, de entalpias de ligação, na descrição de ligações de hidrogênio e de estruturas geométricas (BRITO, 2015; YOUNG, 2001). A dificuldade dos métodos AM1 está associada a alguns erros que podem ser relacionados a parametrização incompleta (MORGON; COUTINHO, 2007).

Considerando esta dificuldade foi desenvolvido o método PM3 que é semelhante ao AM1, porém com diferente conjunto de parâmetros. Segundo Morgon e Coutinho (2007) no método PM3:

“[...] todos os parâmetros são ajustados de forma a reproduzir dados experimentais, enquanto no AM1 alguns parâmetros são derivados diretamente de dados experimentais e outros baseados apenas na intuição química.” (MORGON; COUTINHO, 2007).

Comparando os métodos, o AM1 apresenta capacidade de descrição dos campos de força e energias de ligação de hidrogênio superior, enquanto que o PM3 descreve ângulos de ligação de hidrogênio e a geometria de compostos de forma mais satisfatória (BRITO, 2015)

Os métodos PM6 e PM7 foram desenvolvidos a partir do PM3, e são disponibilizados nos programas MOPAC®. O PM6 é parametrizado para quase toda a tabela periódica com exceção dos lantanídeos e actinídeos, e apresenta vantagens como melhores representações das entalpias de formação e elevado aumento de exatidão nas geometrias (MORGON; COUTINHO, 2007).

A parametrização mais recente do AM1 é o *Recife Model 1* (RM1), desenvolvido na Universidade Federal de Pernambuco possui em comum com o método AM1 a estrutura algébrica e o número de parâmetros, mas diferente do último apresenta parametrização muito mais elaborada (MORGON; COUTINHO, 2007). Em comparação com os métodos AM1, PM3 e PM6 o RM1 apresentou maior exatidão em termos de predição de calores de formação (MORGON; COUTINHO, 2007). Todos esses cálculos utilizando esses métodos semiempíricos são disponibilizados nos programas MOPAC® (STEWART, 2016).

Por sua vez, a teoria do funcional da densidade (DFT) faz relações de energia com a densidade eletrônica, sendo assim, ela é baseada na correlação de troca funcional que faz uso da densidade eletrônica para descrever a complexa física que envolve as interações entre elétrons, com demanda computacional baixa em comparação aos métodos *Ab initio* e com certa precisão nos resultados eletrônicos (ORTOLAN, 2014).

Nas metodologias de DFT diferentes esforços têm sido desenvolvidos na busca por funcionais mais precisos. O funcional B3LYP é um híbrido que contém funcionais de troca e correlação e segundo Silva, (2004), ele é descrito da seguinte maneira:

“[...] contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B) e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado

pela sigla LYP) e ainda possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance - indicado pelo número 3" (BRITO, 2015, p.27)."

Diferentes funções de base podem ser utilizadas na descrição dos orbitais atômicos (ORTOLAN, 2014), para cálculos como no nível DFT que consideram as interações elétron-elétron. O conjunto de funções de base 6-311++g(3df,3pd) pode ser descrito como possuindo 6 funções gaussianas para descrever propriedades do caroço, e 3 funções de base (311) sendo uma com três funções primitivas e duas com uma função primitiva. O uso de funções difusas é representado pelo sinal (+) que tem como função aumentar os orbitais s de todos os átomos, exceto os átomos de hidrogênio. O símbolo (++) significa que os orbitais s dos átomos de hidrogênio devem ser aumentados, ou seja, que funções difusas foram adicionadas nos orbitais s dos átomos de hidrogênio (ORTOLAN, 2014). Inúmeras funções de base podem ser utilizadas para diferentes tipos de cálculos, como cálculos de energias, cálculos de geometrias, de propriedades físicas, dentre outros.

Com a realização dos cálculos de energia livre de solvatação fundamentados nos métodos descritos acima (tanto semiempíricos como DFT) espera-se ser possível compreender os fenômenos químicos relacionados a contribuição da solvatação de poluentes por membranas poliméricas e desta forma auxiliar os pesquisadores na busca rápida e eficiente de fases sensoras para determinação de diferentes compostos tóxicos presentes em amostras de água.

Por sua vez, os fundamentos envolvidos nas análises experimentais serão discutidos a partir de agora.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Contaminações

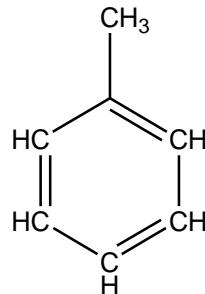
De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), é definida como área poluída ou contaminada qualquer local que esteja com níveis de matéria que possam ser prejudiciais à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger (CETESB, 2009).

Dentre os compostos que poluem o meio ambiente, o tolueno ganha destaque pelo elevado uso, pela facilidade de contaminação e elevada toxicidade. Este composto é caracterizado por ser um hidrocarboneto monoaromático, produzido no processo de refino do petróleo ou a partir do carvão (MCMURRY, 2005).

O tolueno possui fórmula molecular $C_6H_5CH_3$ e apresenta as seguintes

propriedades físico-químicas: massa molar de 92,14 g/mol, momento de dipolo de 0,38 μ / D, constante dielétrica 2,38, além disso, este composto apresenta em 20 °C solubilidade em água de 0,52 g/L, densidade de 0,87 g/cm³ e pressão de vapor de 22 mm Hg (LIDE, 2001; McMURRY, 2005; MERCK, 2015). A estrutura do tolueno é apresentada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura química do composto tolueno.



Fonte: (Própria autora)

O tolueno em conjunto com o benzeno, etilbenzeno e com os isômeros de xileno compõem um grupo de compostos denominados BTEX, esses são os principais constituintes da gasolina e sabendo-se que no mundo inteiro o armazenamento de combustíveis é realizado em tanques subterrâneos, as contaminações dos solos e das águas subterrâneas se tornam frequentes (LOPES, 2011; VASCONCELOS et al., 2014; FREITAS et al., 2016; LIMA et al., 2017). Principalmente porque no Brasil a maioria destes tanques foram implementados na década de 70 e dessa forma muitos já atingiram o tempo de vida útil (LOPES, 2011).

Outra preocupação relacionada aos derramamentos de gasolina tem origem na aditivação deste combustível com álcoois. Esse procedimento preocupa porque eleva a solubilidade dos compostos BTEX dentre estes o tolueno e sendo assim, em uma contaminação o transporte destes compostos pelas águas ocorrerá de maneira muito mais disseminada.

Forster, M.Tannhauser e S. Tannhauser (1994), já haviam descrito a toxicidade do tolueno e as grandes quantidades que estavam sendo lançadas ao meio ambiente através dos processos de produção e refino de petróleo e da gasolina (FORSTER; M. TANNHAUSER; S. TANNHAUSER, 1994). Atualmente, são observados informes sobre contaminações, como no trabalho de Macedo, Reis e Bastos (2015) que investigaram contaminações em poços próximos a empresas de distribuição de combustíveis, em Porto Velho – Rondônia, detectaram principalmente

os contaminantes tolueno e os xilenos. Ou no trabalho de Freitas et al., (2016), onde foram investigados quanto a contaminações por BTEX, 11 poços no município de Fortaleza – Ceará, e em todos eles foi constatada a presença dos compostos, porém em quantidades abaixo dos valores máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 396/2008 para qualidade das águas subterrâneas, que estabelece que os valores máximos permitidos para benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos são, respectivamente, de 5 ppb, 170 ppb, 200 ppb e 300 ppb.

Outro trabalho recente é o de Lima et al., (2017), no qual foram avaliados processos de licenciamento ambiental dos postos de combustíveis de Cuiabá, MT, e foram apresentados os postos que continham algum tipo de contaminação. Neste trabalho foram relatados que os principais contaminantes presentes em amostras de solos e águas subterrâneas foram benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) (LIMA et al., 2017).

Essas contaminações são preocupantes principalmente quando se pensa na toxicidade desses hidrocarbonetos monoaromáticos.

2.2.2 Toxicidade do tolueno

O tolueno é um composto tóxico e quando ocorre o abuso crônico deste composto, os efeitos são bem conhecidos como demência, ataxia cerebelar, tremor, anormalidades oculomotoras, surdez, hipossemia e disfunção do trato corticoespinhal, além disso, o tolueno pode levar à neuropatia óptica (FORD et al., 2014).

Além desses prejuízos à saúde, a exposição, ao tolueno, de mulheres grávidas pode afetar a criança de diferentes maneiras. De acordo com Di Renzo et al., (2015) a exposição pré-natal ao tolueno é responsável por diminuição do peso fetal e malformações congênitas ao nascer. Os compostos BETX, foram alvo de estudo (VON EHRENSTEIN et al., 2014), onde foi sugerido que o contato no útero com estas substâncias aumenta o risco de desenvolvimento de autismo na criança. No trabalho de Grandjean e Landrigan (2014), o tolueno foi identificado como um dos compostos neurotóxicos de desenvolvimento, nesse estudo foi relatado que os produtos químicos industriais que ferem o cérebro em desenvolvimento estão entre as causas conhecidas para o aumento de diagnósticos de autismo, transtorno de déficit de atenção e hiperatividade, dislexia e outras deficiências cognitivas

(GRANDJEAN; LANDRIGAN, 2014).

Devido aos riscos associados ao tolueno, muitos trabalhos relatam metodologias de detecção deste contaminante em águas. A importância de metodologias rápidas na identificação dos poluentes presentes em águas se relaciona diretamente com a agilidade para remediação dessas águas, que só são feitas após especificados os compostos presentes, além disso quanto mais rápida a detecção e a remediação menor serão as chances de exposição humana aos contaminantes tóxicos.

2.2.3 Métodos de detecção

Os métodos mais utilizados para determinação do tolueno e demais compostos BTEX em águas são os cromatográficos. Em 1996, foi publicado o trabalho de Eisert e Levsen (1996), que apresentava a cromatografia associada à microextração em fase sólida como um método novo na determinação dos compostos BTEX em águas (EISERT; LEVSEN, 1996). O primeiro trabalho que descreveu a técnica de microextração em fase sólida foi publicado em 1990 (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990).

No trabalho de Menéndez et al., (2000), foram investigadas três técnicas de amostragem de cromatografia gasosa para determinação de BTEX em águas. As técnicas investigadas foram *headspace* estático (HS), microextração em fase sólida (SPME) e *headspace* com microextração em fase sólida (HS-SPME) utilizando uma fibra de polidimetilsiloxano. Neste trabalho todas as três técnicas apresentaram resultados precisos, porém foi concluído que a técnica HS-SPME, foi a mais sensível e seletiva sendo classificada como técnica mais apropriada para a análise de rotina de BTEX por cromatografia gasosa (MENÉNDEZ et al., 2000).

Arambarri et al., (2004) realizaram a investigação dos compostos éter metil-terc-butílico, éter etílico de terc-butilo, éter etílico e butílico, éter tert-amilmetílico, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos através da cromatografia gasosa equipada com detector de ionização de chama (FID) e 100% de coluna capilar fundida com dimetilpolisiloxano. O procedimento realizado foi utilizando *headspace* com microextração em fase sólida. Neste mesmo trabalho foram realizadas análises de águas de rios, marinhais e portos de pesca das águas superficiais de Gipuzkoa (Norte de Espanha) e o tolueno foi o analito mais detectado (ARAMBARRI et al., 2004).

No trabalho de Rezaee et al., (2006), foi desenvolvida uma nova técnica cromatográfica onde se utilizou a microextração líquido-líquido dispersiva para

determinação de compostos orgânicos em água, e investigou-se a capacidade técnica do método na extração de compostos BTEX. Ao utilizar esta técnica foi necessária a investigação do solvente de extração (REZAEE et al., 2006).

Na investigação de contaminações de águas subterrâneas (GEBARA; RÉ-POPPI; NASCIMENTO, 2013), foram utilizados métodos de microextração em fase sólida em headspace e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, para determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e BTEX.

Em Macedo, Reis e Bastos (2015), foram investigadas contaminações de águas subterrâneas pelos compostos benzeno, tolueno e xilenos utilizando para isto um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas e um *Purge and trap* (MACEDO; REIS; BASTOS, 2015).

Já no trabalho de Fernández, Vidal e Canals (2016), foi desenvolvido um novo composto constituído por zeólito ZSM-5 decoradas com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para extração magnética de fase sólida dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos de amostras de água para posterior detecção utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massa (FERNÁNDEZ; VIDAL; CANALS, 2016).

As técnicas cromatográficas apresentam vantagens e desvantagens para detecção dos compostos orgânicos em águas, por exemplo, à técnica de *headspace* estático (HS) é associada vantagens de colocar a amostra no cromatógrafo a gás sem tratamento prévio, porém esta técnica apresenta baixa sensibilidade. Na técnica *Purge and trap* utilizando cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa, têm-se sensibilidade, precisão e, além disso, a possibilidade de automação, apesar destas vantagens essa técnica em geral, apresenta um alto custo e dificuldade para monitoramento em campo. Na microextração em fase sólida as vantagens estão associadas a simplicidade, rapidez e não necessitar de solventes, nesta técnica a fibra vai sorver o analito e posteriormente a mesma pode ser introduzida diretamente no injetor aquecido do cromatógrafo, sendo os analitos coletados dessorvidos termicamente e arrastados pelo fluxo de gás de arraste para a coluna.

Apesar das vantagens é notável que estas técnicas são muito mais trabalhosas e custosas do que outras técnicas de análises, como a espectroscopia de infravermelho.

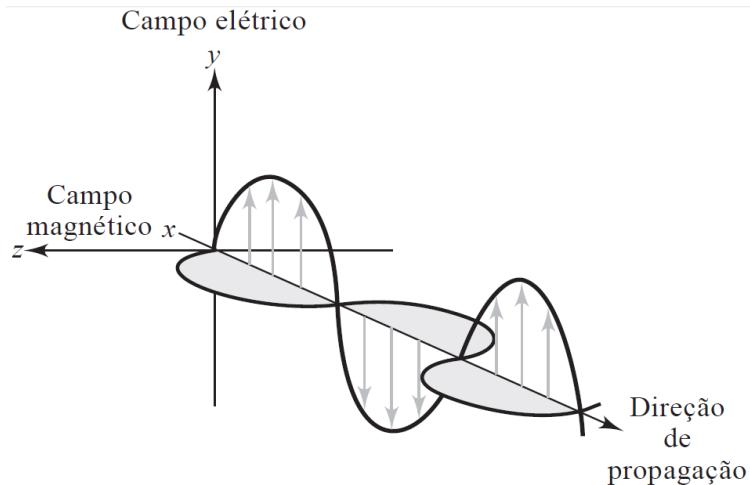
2.2.4 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é baseada na medida da absorção, pelos compostos, de radiação eletromagnética na região infravermelha, e desta maneira antes de discutir os fundamentos desta técnica é importante conhecer um pouco do espectro eletromagnético.

2.2.4.1 Radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que pode ser explicada em termos de onda, se propagando ao mesmo tempo nos campos elétrico e magnético (Figura 3) e também pode ser tratada como pacotes discretos de energia (fótons), modelo este que consegue explicar as absorções e emissões de energia radiante (SKOOG et al., 2006). Quando se refere as propriedades de onda os campos elétrico e magnético são oscilantes e perpendiculares (Figura 3).

Figura 3: Representação de uma onda plano-polarizada propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético.



Fonte: (SKOOG et al, 2006).

O comportamento de onda e de partícula descreve a radiação eletromagnética conforme equação abaixo:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \bar{\nu}$$

Eq.(2)

De acordo com esta equação a energia de um fóton é relacionada com a sua frequência (ν), comprimento de onda (λ) e número de onda ($\bar{\nu}$), demonstrando assim

a dualidade de comportamento da radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2006). Nesta equação o termo (h) corresponde a constante de Planck e o termo (c) é a velocidade da luz. A frequência da onda (v) é relacionada com a quantidade de oscilações do campo que ocorre por segundo, o comprimento de onda (λ) é a distância entre dois máximos ou dois mínimos da onda e o número de onda é explicado como o número de ondas por centímetro e é igual a $\frac{1}{\lambda}$ (SKOOG et al., 2006).

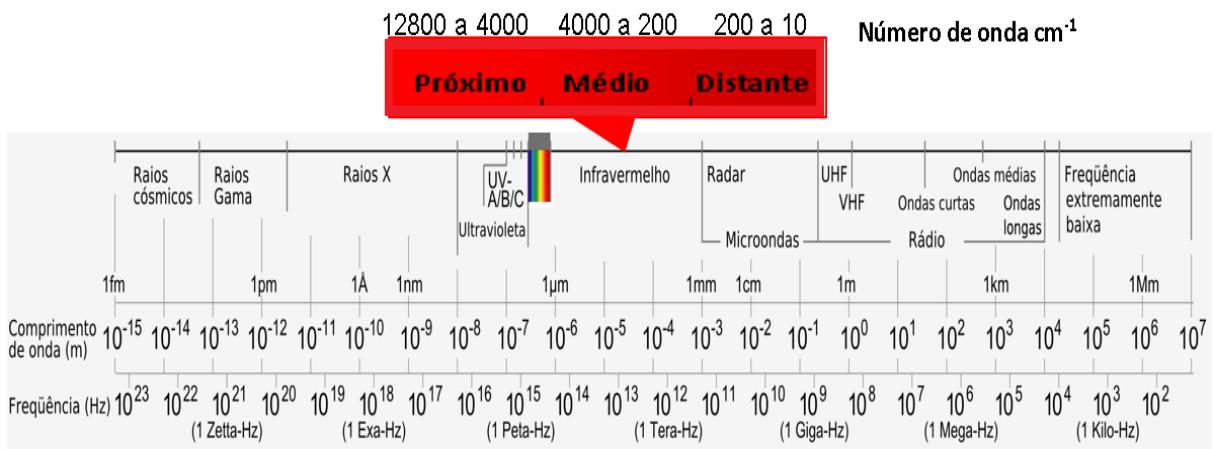
A interação da radiação eletromagnética com a matéria fundamenta o estudo da espectroscopia. A descoberta das regiões do espectro eletromagnético foi avançando depois da descoberta da região do infravermelho (LEITE; PRADO, 2012).

2.2.4.2 Fundamentos da espectroscopia de infravermelho

Em 1800 o astrônomo William Herschel descobriu a região da radiação infravermelha a partir de experimentos envolvendo papelão e termômetros com bulbos pretos. Nos experimentos, Herschel avaliava o calor que envolvia cada cor do espectro criado pela luz do sol atravessando um prisma, dessa forma ele percebeu que uma maior temperatura era registrada após o vermelho, onde não havia mais luz visível, descobrindo assim a região do infravermelho (LEITE; PRADO, 2012; VIANA, 2008).

A região do infravermelho (IR) é subdividida em três, infravermelho médio (MIR) que se estende na faixa de 4000 a 200 cm^{-1} , IR-próximo (NIR), na faixa de 12800 a 4000 cm^{-1} , e IR-distante (FAR), de 200 a 10 cm^{-1} (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A radiação infravermelha está situada no espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas e pode ser observada na Figura 4, que também destaca as subdivisões desta região.

Figura 4: Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptada (PIZZOLATTI, [s.d.])

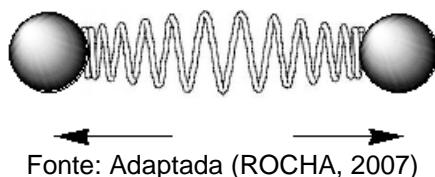
Para obtenção dos dados no espectrofômetro de infravermelho, à medida que um feixe de radiação infravermelha (IV) passa por uma amostra e a frequência dessa radiação vai sendo alterada, ele é comparado constantemente a um feixe de radiação IV de referência. O espectro gerado apresenta a absorção em função da frequência ou comprimento de onda (SOLOMONS, 1996).

A utilização da radiação infravermelha para determinação de compostos é baseada no princípio de que quando expostos a esta radiação, os compostos orgânicos absorvem energia suficiente para que seus átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações que os unem e essas vibrações são quantizadas e desta forma os compostos absorvem energia infravermelha em regiões específicas do espectro (SOLOMONS, 1996). A absorção de energia pelos átomos faz com que os elétrons sofram transições que podem ser vibracionais e/ou rotacionais e a absorção da radiação ocorre devido a estas transições (SANTOS, 2005; SKOOG et al., 2006).

As vibrações dos átomos, quando expostos a radiação IV, podem ser classificadas como vibrações de estiramentos (deformação axial) ou de deformações angulares.

Para entendimento das vibrações de estiramentos comumente considera-se dois átomos como duas massas conectadas por uma mola (Figura 5). A movimentação das massas ao longo da mola resulta em uma vibração conhecida como movimento harmônico simples (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 5: Representação de dois átomos ligados por uma mola.

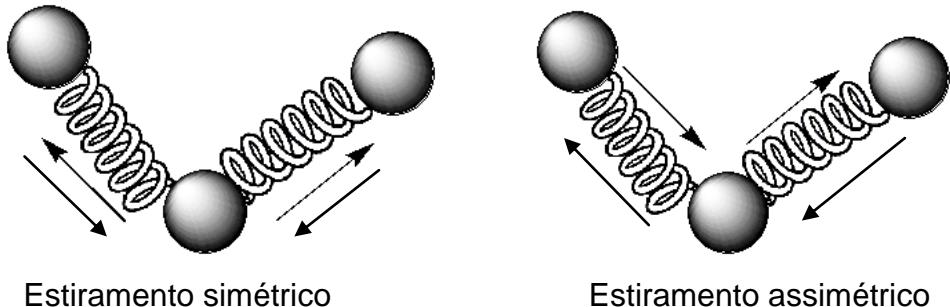


Fonte: Adaptada (ROCHA, 2007)

Um modo de vibração normal ocorre quando o núcleo dos átomos realiza uma oscilação harmônica simples em relação as suas posições no equilíbrio e todos os átomos se movem com a mesma frequência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado. São esses modos normais de vibração que correspondem as bandas nos espectros (ROCHA, 2007).

Essas vibrações de estiramentos ocorrem quando os átomos, em uma ligação covalente, se aproximam e se afastam como se estivessem presos pela mola, e podem ser caracterizadas como estiramento simétrico ou assimétrico como representado na Figura 6.

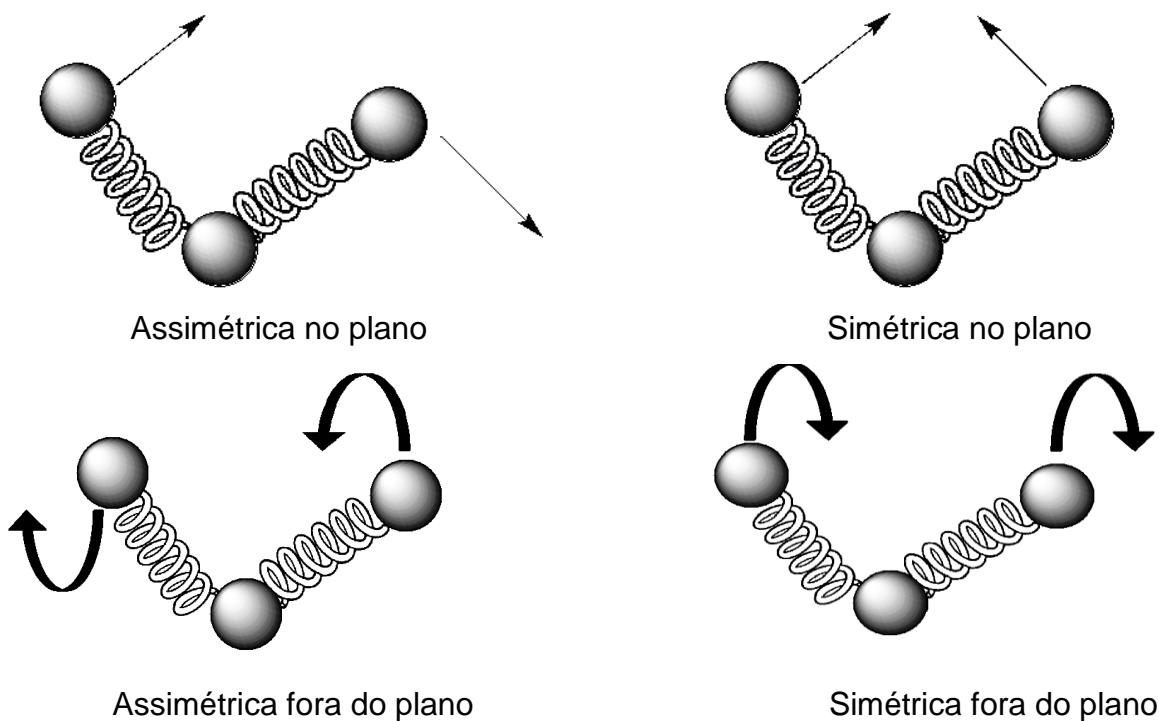
Figura 6: Representação das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico.



Fonte: Adaptada (ROCHA, 2007)

Nas deformações angulares um grupo de átomos se movimenta em relação ao resto da molécula sem que as posições dos átomos se alterem, ou ocorrem variações rítmicas das ligações químicas que têm um átomo em comum. Essas vibrações são classificadas como no plano ou fora do plano (ROCHA, 2007), conforme Figura 7.

Figura 7: Representação das deformações angulares no plano e fora do plano.



Fonte: Adaptada (ROCHA, 2007)

Conforme Solomons (1996), a frequência das vibrações de estiramentos no espectro de infravermelho pode estar relacionada a massa dos átomos, onde os átomos mais leves vibram com frequências maiores, ou pode estar relacionada a rigidez relativa da ligação, sendo que ligações triplas vibram com frequências maiores que as ligações duplas e simples. A absorção de radiação ocorre quando a frequência da radiação corresponde à frequência da vibração natural da molécula.

É importante ressaltar que os modos normais das vibrações são correspondentes às bandas nos espectros, mas podem ocorrer vibrações que apresentam a mesma frequência e, consequentemente, bandas nas mesmas regiões dos espectros. Além das bandas correspondentes às vibrações normais, bandas de sobretons e bandas de combinação podem ser geradas por frequências adicionais (ROCHA, 2007)

Conforme Silva (2008), na região do infravermelho próximo (NIR) são geradas bandas de sobretons e de combinação que dificultam a identificação de bandas características dos compostos investigados (SILVA, 2008). Já a região do infravermelho médio (MIR) é conhecida como região de impressão digital e é nesta que ocorrem as vibrações fundamentais das moléculas (SANTOS, 2005). Sendo assim, nesta região cada ligação característica de um grupo funcional apresenta uma banda de vibração em uma frequência característica (SANTOS, 2005; SILVA,

2008). Dessa forma, amostras previamente desconhecidas podem ser identificadas por comparação do seu espectro MIR e banco de dados existentes.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica relativamente de baixo custo quando comparada a técnicas cromatográficas, e tem sido utilizada na determinação de contaminantes químicos em amostras de águas.

2.2.4.3 Determinações de contaminantes orgânicos em águas e espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada na determinação de compostos orgânicos em águas. No trabalho de Heinrich et al., (1990) foi estudada a possibilidade de determinação de alguns compostos halogenados em água por espectroscopia FT-IR /ATR (Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier/ Reflectância Total Atenuada) com a ajuda de elementos de reflexão internos cobertos com polímeros. Neste trabalho foi obtido um limite de detecção para clorobenzeno, enriquecido no polietileno, de 1,2 ppm.

Em GOBEL et al., (1994) foi descrito o desenvolvimento de sensores físico-químicos de fibra óptica MIR para a análise contínua *in situ* de hidrocarbonetos clorados (CHCs) em água. Neste trabalho, fibras de halogeneto de prata foram revestidas com o polietileno para enriquecer os hidrocarbonetos clorados dentro da onda evanescente e excluir a água absorvente da medição de infravermelho. No experimento as fibras foram acopladas a um espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR) utilizando um espelho parabólico fora do eixo e um sistema de acoplamento detector de fibra. Nesse sentido, foram detectadas concentrações dos hidrocarbonetos clorados entre 1 a 50 ppm (GOBEL et al., 1994).

Para determinação de compostos orgânicos voláteis em águas, Heglund e Tilotta (1996), combinaram a microextração em fase sólida com a espectroscopia de infravermelho. Neste trabalho, os analitos foram removidos da água com uma película fina de polímero (Parafilm M) e depois determinados na mesma película de polímero por espectroscopia de transmissão IR. Dentre os compostos investigados estão o benzeno, clorobenzeno, tolueno, clorofórmio e p-clorotolueno e os limites de detecção foram encontrados na faixa de 66ppb-1,3ppm (HEGLUND; TILOTTA, 1996).

A espectroscopia com reflexão total atuada foi aplicada para determinação dos compostos benzeno, tolueno e os três isômeros de xileno (KARLOWATZ; KRAFT;

MIZAIKOFF, 2004). Os analitos foram enriquecidos numa membrana de polímero fino revestida sobre a superfície de uma guia de ondas de reflexão interna, a qual era exposta à amostra aquosa, e a detecção foi realizada utilizando espectroscopia de campo evanescente na região do infravermelho médio. Os limites de detecção obtidos para benzeno, tolueno e os isômeros de xileno foram respectivamente 45 ppb, 80 ppb e 20 ppb.

No trabalho de Flavin et al., (2006) foram investigados quatro polímeros, Teflon AF2400, poli (acrilonitrilo-co-butadieno) (PAB), polidimetilsiloxano (PDMS) e poli (estireno-co-butadieno) (PSB), para concentrar contaminantes orgânicos, dentre estes o tolueno, e possibilitar a posterior detecção utilizando para isso a espectroscopia ATR-FTIR. Como conclusão deste trabalho foi constatada que a espectroscopia ATR-FTIR modificada com polímero pode ser considerada uma metodologia adequada para a análise e quantificação de analitos (FLAVIN et al., 2006).

Silva (2008) avaliou 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 com análises de transmitância. Esse trabalho apresentou uma metodologia simples e de baixo custo para determinação de compostos orgânicos em águas e os limites de detecção variaram de 0,4 à 2,4 ppm para os BTEX extraídos em fases sensoras de PVC com plastificante DOS (di-2-etylhexil sebacato) e de 0,8 à 2,0 ppm para os compostos clorobenzeno, tricloroetileno e triclorobenzeno, respectivamente, extraídos também em fases sensoras de PVC com DOS.

No trabalho de Lu et al., (2013) foi utilizado um sensor de fibra óptica planar de reflexão total atenuada por infravermelho (IR-ATR), na detecção de vários hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos como por exemplo p-, m-, o-xileno, tolueno e benzeno. Para isso a fibra óptica foi revestida com copolímero de etileno/propileno e os limites de detecção obtidos foram para o p-xileno, 5 ppb; m-xileno, 2 ppb; o-xileno, 6 ppb; tolueno, 3 ppb; e benzeno, 4 ppb.

Essas técnicas envolvendo a espectroscopia de infravermelho são relativamente fáceis de manipular. Para utilização do elemento de ATR-FTIR, utilizado em alguns dos trabalhos citados acima, em geral, o procedimento ocorre quando a radiação IV é refletida internamente através de um cristal de ZnSe em um ângulo, produzindo

uma onda evanescente em cada reflexão que penetra ligeiramente após a superfície de cristal. Como um meio de contornar a interferência da água, um material polimérico é colocado logo acima do cristal e estará em contato com a solução contaminada, dessa forma o campo evanescente em cada reflexão interna interage com esse polímero colocado em contato com o cristal de ZnSe, e a profundidade que o campo vai penetrar na amostra detectam os analitos que penetraram no polímero ao alcance deste campo. Desta maneira, a determinação de analitos em polímeros de revestimentos vai estar relacionada a profundidade de penetração dos analitos (JONES et al., 2005).

A técnica de transmitância é caracterizada por ser simples de executar e não necessitar de elementos ATR. Na utilização da medida de transmitância para determinação de compostos orgânicos em águas através de materiais poliméricos, só é necessário o espectrofômetro de infravermelho e um suporte para filmes, tornando a técnica relativamente barata (HEGLUND; TILOTTA, 1996). Nestas medidas a radiação IV passa diretamente pelo material polimérico e leva as informações dos contaminantes concentrados no filme diretamente para o detector.

Esses trabalhos envolvendo a espectroscopia de infravermelho para determinação de compostos orgânicos em águas, em geral, apresentaram metodologias simples e de baixo custo. Como descrito é necessário a utilização de materiais (fases sensoras) que possam concentrar os analitos investigados.

2.2.5 Interferências da água

A utilização de materiais poliméricos em medidas de infravermelho para detecção de contaminantes orgânicos em água é necessária para excluir a água das medidas e eliminar as interferências espectrais. As bandas de O-H das moléculas de água na região do infravermelho são intensas e dificultam ou impossibilitam a observação de sinais referentes aos compostos que se pretendem determinar. De acordo com Heglund e Tilotta (1996), devido a interferência espectral da água a determinação da maioria dos compostos orgânicos diretamente nas matrizes de água por espectroscopia de transmissão IR é difícil.

Uma maneira de solucionar este problema é utilizando filmes poliméricos (fases sensoras) que extraiam e concentram os analitos, possibilitando a sua posterior detecção na região do infravermelho. No estudo realizado por Silva (2008), pode-se observar, no espectro de absorção da água contaminada, utilizando uma sonda de

reflexão total atenuada (ATR), a impossibilidade de determinação direta, ressaltando assim a importância da fase polimérica.

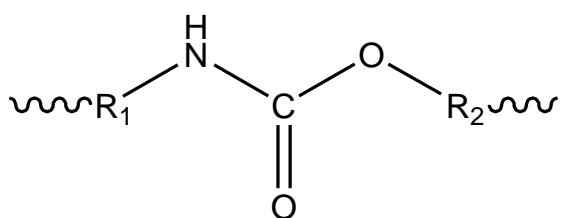
Em geral, os materiais utilizados como meio de extração de contaminantes orgânicos em águas, são polímeros hidrofóbicos ou que interajam pouco com a água. A pouca interação dos materiais poliméricos com a água é importante para que o mesmo tenha mais afinidade com os contaminantes orgânicos, que em geral apresentam baixa solubilidade em água e, sendo assim, é mais provável a migração de compostos apolares ou pouco polares para materiais também apolares. No entanto, vale ressaltar, que é necessário toda uma investigação experimental para encontrar qual o melhor polímero para um determinado contaminante em água, em termos de resposta analítica.

2.2.6 Poliuretano como material polimérico na extração de contaminantes

Um material proposto, nesta dissertação, para atuar como fase extratora de contaminantes orgânicos em águas são os filmes poliméricos de poliuretano (PU), já que não foram encontrados trabalhos na literatura que indicaram o PU como fase sensora. Esses filmes apresentam vantagens por serem de baixo custo e não interagirem com a água. A hidrofobicidade destes filmes é uma propriedade importante, pois permite a interação com os contaminantes orgânicos, que em geral, são pouco solúveis em água. Além destas vantagens, o poliuretano é um polímero semicristalino e apresenta seguimentos flexíveis (advindos de região amorfã) e seguimentos rígidos (advindos de região cristalina)(OLIVEIRA, 2012). A presença da região amorfã é um dos fatores necessários para a permeação dos contaminantes orgânicos ocorrer.

De acordo com Oliveira (2008) o PU é um polímero versátil que apresenta variações nas propriedades físicas e químicas, e sendo assim pode ser projetado da maneira mais adequada para determinada função. Conforme este mesmo autor, essa versatilidade tem como motivo a grande variedade de monômeros que podem ser utilizados na síntese deste polímero assim como a rota sintética escolhida (OLIVEIRA, 2008). A Figura 8 apresenta a estrutura química do monômero uretano.

Figura 8: Estrutura química do monômero uretano, os grupos R₁ e R₂ correspondem a segmentos aromáticos ou alifáticos.



Fonte: (Própria autora)

Segundo Oliveira (2008), o radical R1 representa compostos que podem ser alifáticos, aromáticos ou cílicos, enquanto o radical R2 se refere a compostos derivados de polióis.

Geralmente informações como as citadas acima são utilizadas para uma pré-seleção dos polímeros para atuarem como fases sensoras, mas se faz necessário testar o material frente a cada composto que se pretenda determinar. Além disso, é preciso avaliar experimentalmente se o material polimérico em questão apresentará melhores respostas analíticas, em termos de figuras de mérito, quando comparado a outros materiais. Sendo assim, a estas etapas iniciais estão atrelados alguns custos com materiais e reagentes além do gasto de tempo.

Dessa maneira, a realização de cálculos do efeito solvente (item 2.1.2 deste capítulo) é uma proposta que pode auxiliar na compreensão dos meios que governam as interações polímeros-contaminantes e pode ser o inicio para o desenvolvimento de metodologias capazes de predizer materiais adequados para serem empregados na determinação de compostos específicos reduzindo as dificuldades e otimizando as metodologias de sensores.

Geralmente quando se desenvolvem ou se aplicam metodologias analíticas, como os experimentos para verificar se determinado material polímero pode atuar como fase sensora frente a determinado contaminante, os resultados devem ser submetidos a diferentes cálculos que avaliam a qualidade do método proposto, o conjunto destes cálculos pode ser denominado como figuras de mérito.

2.2.7 Figuras de mérito

As figuras de mérito compõem uma classe de parâmetros que avaliam a confiabilidade das metodologias analíticas. Dentre os principais parâmetros estão a linearidade, a sensibilidade e o limite de detecção e todos estes são avaliados a partir dos dados obtidos por curvas de calibração.

2.2.7.1 Curva de calibração

A curva de calibração é a base para a avaliação das metodologias analíticas, ela nada mais é que a relação entre o sinal medido e a concentração do analito investigado. É estabelecido que para construção de curvas de calibração é necessária a utilização de uma gama de concentrações do analito que variam de 5 a 8 concentrações distintas, sendo excluído desta contagem a concentração do branco (concentração zero) que também faz parte da curva (FRANCISCO, 2008).

2.2.7.2 Coeficiente de correlação linear

O coeficiente de correlação linear (R) indica a força da relação entre duas variáveis e nos informa a dependência entre elas. Esse coeficiente varia de -1 a 1, sendo que para valores de R iguais a 1, significa que os dados avaliados estão perfeitamente correlacionados e apresentam uma linearidade positiva e para valores iguais a -1 os dados também estão perfeitamente relacionados e apresentam uma direção de relação negativa e valores de R iguais a 0 indicam nenhuma correlação entre as variáveis (FILHO; JUNIOR, 2009).

2.2.7.3 Sensibilidade de calibração

A sensibilidade de calibração, ou inclinação da curva de calibração, é a medida da variação da resposta que acompanha a variação da concentração do analito (SKOOG et al., 2006). Um método é considerado sensível quando pequenas variações nas concentrações (x) geram grandes alterações na resposta medida (y) (FRANCISCO, 2008). A sensibilidade é obtida pela equação da reta e corresponde ao fator (a).

$$Y = ax + b$$

Eq.(3)

Onde (x) é a variável independente e (b) é a variável dependente. Nesta equação (y) é a resposta medida (FRANCISCO, 2008).

2.2.7.4 Limite de detecção

O limite de detecção é empregado para todas as metodologias analíticas e representa a concentração mais baixa do analito que pode ser identificada com certo nível de confiança (SKOOG et al., 2006). O limite de detecção pode ser estimado considerando que a concentração analítica gera uma resposta com um fator de confiança K superior ao desvio padrão do branco (Sb branco), de acordo com a

equação abaixo:

$$LD = \frac{k \times Sb}{I}$$

Eq.(4)

Para um nível de confiança de 98% utiliza-se um fator K igual a 3 (SKOOG et al., 2006). O Sb representa o desvio padrão do branco, e I a inclinação da curva de calibração (sensibilidade de calibração).

Para o cálculo do desvio padrão do branco (Sb), devem ser utilizados os dados referentes a matriz das amostras, ou seja utilizam-se todos os reagentes com exceção do analito.

Outra maneira de se trabalhar os resultados analíticos, quando se tem grande quantidade de informações, como no caso de dados obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho, é com uso da quimiometria.

2.2.8 Métodos quimiométricos

Os métodos quimiométricos surgiram com a necessidade da realização de tratamentos de dados multivariados. A ideia principal da quimiometria é a partir de tratamentos matemáticos e estatísticos reduzir conjuntos de dados complexos resultantes de análises químicas multivariadas, a uma visualização mais simples (FERREIRA et al., 1999). Dentre as técnicas quimiométricas, a análise de componentes principais (PCA) executa muito bem esta função de simplificação do conjunto de dados.

2.2.8.1 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) tem como função a simplificação de conjuntos de dados a partir de combinações lineares das variáveis (DE SENA et al., 2000). Considerando uma matriz de dados complexa com várias linhas (m) que representam as amostras e várias colunas (n) que representam as variáveis, a matriz final vai corresponder a uma série de somatórios de linha (m) por coluna (n) independentes (DE SENA et al., 2000). Cada unidade de (m) por (n), expressa um vetor linear independente na matriz. Essas matrizes independentes são produtos de scores vezes *loadings*, conforme ilustração na Figura 9. Onde o termo *t* representa os scores e *p* os *loadings*.

Figura 9: Representação da simplicação de uma matriz complexa de dados a partir de vetores lineares.

$$\begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \begin{matrix} X \\ \end{matrix} = \begin{matrix} 1 \\ m \end{matrix} \begin{matrix} t_1 \\ \end{matrix} \begin{matrix} n \\ 1 \end{matrix} \begin{matrix} p'_1 \\ \end{matrix} + \begin{matrix} 1 \\ m \end{matrix} \begin{matrix} t_2 \\ \end{matrix} \begin{matrix} n \\ 1 \end{matrix} \begin{matrix} p'_2 \\ \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} 1 \\ m \end{matrix} \begin{matrix} t_h \\ \end{matrix} \begin{matrix} n \\ 1 \end{matrix} \begin{matrix} p'_h \\ \end{matrix}$$

Fonte: (DE SENA et al., 2000)

De acordo com De Sena et al., (2000), a composição das componentes principais é dada pelos *scores* em relação as amostras e dada pelos *loadings* em relação as variáveis. Dessa forma, as componentes principais explicam a variancia explicada presente nos dados.

Com os gráficos dos scores da PCA é possível induzir semelhanças ou diferenças entre amostras a partir da proximidade ou distanciamento destas ao longo da componente principal. Neste trabalho utilizamos a análise exploratória de componentes principais para vizualizar a separação entre os dados referentes a fases sensoras que entraram em contato com amostras de águas contaminadas com tolueno de fases sensoras sem o contaminante, a ideia é mostrar a separação pensando que talvez com a utilização de outras fases sensoras em trabalhos futuros poderemos observar maiores ou menores distanciamentos dependendo da capacidade da fase sensora em detectar o contaminante investigado.

3 METODOLOGIA

3.1 PARTE COMPUTACIONAL

3.1.1 Cálculos computacionais

Os métodos computacionais utilizados neste trabalho foram os semiempíricos (AM1 (DEWAR et al., 1985), RM1(ROCHA et al., 2006), PM6(STEWART, 2007) e PM7(STEWART, 2013) e a partir destes foram realizados os seguintes cálculos computacionais: (i) Otimização completa de geometria do contaminante orgânico - neste sentido utilizou-se a linha de comando: Método semiempírico (AM1(DEWAR et al., 1985), RM1(ROCHA et al., 2006), PM6(STEWART, 2007) ou PM7(STEWART, 2013)) GNORM=0.00 BFGS PRECISE XYZ SCFCRT=1.D-10 T=10D;(ii) cálculos dos modos vibracionais com o objetivo de constatar que as geometrias completamente otimizadas se tratavam de pontos de mínimo na curva de energia potencial. Para isto utilizamos a linha de comando: método semiempírico (AM1(DEWAR et al., 1985), RM1(ROCHA et al., 2006), PM6(STEWART, 2007) ou PM7(STEWART, 2013)) FORCE THERMO XYZ SCFCRT=1.D-10 AUX T=10D.

Uma vez verificado que todas as geometrias completamente otimizadas correspondiam a pontos de mínimo na curva de energia potencial, ou seja, todos os modos vibracionais calculados apresentaram valores reais, a etapa (iii), realizada posteriormente, foi o cálculo da propriedade termodinâmica associadas ao efeito solvente pelo modelo COSMO (KLAMT; SCHÜÜRMANN, 1993). Assim, utilizamos a seguinte linha de comando de acordo com os métodos semiempíricos (AM1 (DEWAR et al., 1985), RM1 (ROCHA et al., 2006), PM6 (STEWART, 2007) ou PM7 (STEWART, 2013)): FORCE THERMO XYZ EPS=Constante dielétrica do solvente SCFCRT=1.D-10 AUX T=10D. Foram utilizadas nos cálculos de efeito solvente as seguintes constantes dielétricas dos solventes poliméricos: 3.4; 2.9; 2.3 e 2.2 para PVC (SILVA, 2008), PU (VELAYUTHAM et al., 2012), PDMS (BONDESSON; DEO, 2014) e PIB (WILLENBACHER; LEBEDEVA, 2008), respectivamente. Todos os cálculos envolvendo métodos semiempíricos foram realizados utilizando o programa de química quântica MOPAC 2016 (STEWART, 2016).

Também realizamos cálculos de efeito solvente usando o modelo contínuo universal, SMD, estes cálculos foram realizados em duas etapas: (i) calculamos a contribuição eletrostática da solução que é decorrente do tratamento SCRF do IEF-PCM e (ii) calculamos a dispersão-cavitação da estrutura do solvente (interações de curto alcance entre soluto e a primeira camada de solvatação). Neste sentido,

escolhemos o nível de cálculo B3LYP e o conjunto de funções de base 6-311++G(df,dp). Foi usada nesta etapa a seguinte linha de comando: #PFREQ=NORAMAN B3LYP/6-311++G(df,pd)SCF=TIGHT SCRF=(SMD,SOLVENT=GENERIC,READ). Todos os cálculos envolvendo o nível B3LYP/6-311++G(df,dp) foram realizados utilizando o programa de química quântica Gaussian 2009 (FRISCH et al., 2009).

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes e preparação de soluções

3.2.1.1 *Materiais e reagentes*

Foram utilizados filmes comerciais de poliuretano fabricados por 3M/USA e distribuídos por Brasil Ltda, que são utilizados em curativos transparentes que bloqueiam a passagem de água, as espessuras dos filmes foram medidas utilizando um micrometro e foram de 0,08 mm; suportes de garrafa PET poli(Tereftalato de etileno); tolueno P.A (Química Moderna); metanol P.A (Dinâmica) e o cloreto de sódio P.A (Dinâmica). A água utilizada foi destilada no laboratório de química da Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UFRPE-UAST).

3.2.1.2 *Preparo das soluções*

A solução de referência do tolueno foi preparada em metanol PA, para uma concentração de 50.000 ppm. Na preparação das soluções de concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 ppm para construção da curva de calibração, a solução de referência foi diluída com água destilada, onde foi mantida uma percentagem final de metanol de 1%. Também foram preparadas soluções do branco, feitas apenas com água destilada e 1% de metanol. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (22 ± 2 °C).

3.2.1.3 *Adição de CH₃OH*

Todas as soluções foram preparadas com adição de 1% de metanol, pois este solvente possui a capacidade de elevar a solubilidade em água de compostos orgânicos pouco polares (BARBOSA, 2004), dessa forma torna confiável a preparação das soluções de referência.

3.2.1.4 Adição de NaCl

Para auxiliar no processo de extração do analito para as fases sensoras, a todas as soluções foram adicionadas uma concentração de 1,5 mol/L de NaCl. O sal tem a finalidade de elevar a migração do contaminante presente nas soluções para a matriz polimérica (LIMA, 2009).

3.2.2 Instrumentação

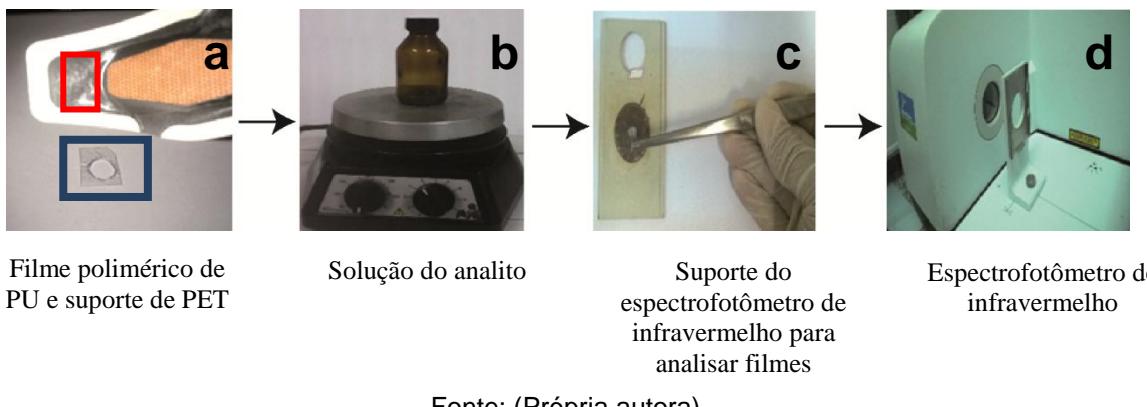
Um espectrofotômetro FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Frontier foi utilizado para obtenção dos espectros na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} (região do infravermelho médio), com unidade ordenada em absorbância (A), e unidade abscissa em número de onda. As condições utilizadas para obtenção dos dados foram resolução de 8 cm^{-1} e 8 varreduras. Essas condições foram selecionadas por terem sido usadas na detecção de compostos BTEX em fases sensoras de PVC (SILVA, 2008).

3.2.3 Obtenção dos espectros

Inicialmente, os filmes de poliuretano foram cortados nas dimensões de 1 cm por 1,3 cm (Figura 10-a destaque em vermelho) e anexados a um suporte de garrafa PET (Figura 10-a destaque em azul). Antes do processo de extração, um espectro de infravermelho de cada filme foi adquirido para servir como referência, e depois disto, um background “branco” foi realizado no instrumento, para que as informações referentes aos filmes fossem descontadas. Em seguida, o filme anexado no suporte de garrafa PET, foi introduzido em um frasco (com a solução do analito em determinada concentração, 1,5mol/L de NaCl e uma barra magnética) e mantido livremente dentro do frasco, sob agitação constante, durante tempo determinado para cada experimento (Figura 10-b).

Em seguida, a fase sensora polimérica anexada ao suporte de PET foi retirada da solução, seca com papel absorvente e inserida em um suporte para filmes (Figura 10-c) que foi colocado no percurso óptico do espectrofotômetro de infravermelho (Figura 10-d), a fim de se obter o espectro do contaminante presente na fase sensora. O suporte de garrafa PET utilizado não interferiu na medida porque existia um círculo aberto no centro por onde a radiação passava (Figura 10-a destaque em azul) e a mesma atravessava apenas o filme anexado. A medida de transmitância foi realizada diretamente no filme polimérico.

Figura 10: Esquema do procedimento realizado para obtenção dos dados.



Fonte: (Própria autora)

O mesmo procedimento foi realizado para as análises do branco (soluções preparadas em água destilada contendo 1% de CH_3OH e 1,5 mol/L de NaCl). Inicialmente, o filme de poliuretano foi cortado nas dimensões de 1cm por 1,3 cm e anexado no suporte de PET, depois este foi colocado no suporte para filmes que foi inserido no espectrofotômetro de infravermelho para obtenção do espectro do filme, que era obtido para servir como referência, depois era realizado um background no instrumento. Em seguida, a fase sensora anexada a um suporte de garrafa PET foi retirada do espectrofotômetro de infravermelho e levada para um frasco (contendo a solução do branco e uma barra magnética) e mantida sob agitação constante durante tempo determinado. Finalmente, a fase sensora foi retirada do frasco, seca com papel absorvente, levada para o suporte para filmes e para o instrumento para obtenção dos dados.

3.2.4 Estudo cinético

Com o estudo cinético, foi investigado o tempo de saturação para a extração de tolueno em fases sensoras de poliuretano. Para isso foram construídas curvas de sinal analítico em relação ao tempo de exposição da fase sensora a uma solução 80 ppm de tolueno. Os tempos investigados foram de 10, 30, 60 e 90 minutos, e a cada análise uma nova fase sensora foi utilizada.

3.2.5 Teste de degradação

Após determinado o tempo de saturação da fase sensora frente ao analito tolueno, foi investigado se a mesma seria degradada pela solução do branco (solução de 1% de metanol com 1,5 mol/L de cloreto de sódio) quanto em contato durante este tempo. Para isso foram obtidos os espectros de cinco filmes

poliméricos cortados nas dimensões de 1cm por 1,3cm e após isto os filmes foram expostos, durante tempo determinado sob agitação constante, as soluções contendo água destilada, 1,5 mol/L de cloreto de sódio e 1% de metanol. A degradação foi avaliada a partir da comparação dos espectros dos filmes obtidos antes e três dias após o contato com as soluções.

3.2.6 Teste de absorção do suporte de PET

Como para o desenvolvimento da parte experimental foi necessário a utilização de suportes de garrafa PET para prenderem os filmes e garantir que as medidas seriam realizadas com estes sempre na mesma posição, realizamos medidas espectroscópicas para avaliar se o material de PET também iria absorver o analito e desta forma interferir na interação do composto com as fases sensoras. O material de PET foi submetido a soluções de 80ppm de tolueno durante 60 minutos e posteriormente os espectros foram obtidos.

3.2.7 Figuras de mérito

Para avaliação da qualidade do método proposto, realizamos o estudo das principais figuras de mérito. Foram avaliados para as extrações de soluções de tolueno nas concentrações de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 ppm em fases sensoras de poliuretano, o coeficiente de correlação (R), a sensibilidade da curva de calibração, avaliada com a inclinação da curva (I) e o limite de detecção (LD) calculado a partir do desvio padrão do branco (S_b). Para o cálculo do desvio padrão do branco (S_b), foram utilizados os dados referentes a cinco fases sensoras de poliuretano que entraram em contato com soluções do branco (soluções contendo 1% de CH_3OH e 1,5 mol/L de NaCl). O número de onda selecionado foi 728 cm^{-1} e o desvio padrão foi calculado utilizando o software Excel 2013.

As curvas analíticas foram construídas em diferentes comprimentos de onda, com os dados sem tratamento (brutos), dados derivados (1^a derivada com suavização Savitzky-Golay com janelas de 7, 9 e 11 pontos), dados normatizados e com correção de linha de base, utilizando para isto o programa The Unscrambler X, versão 10.2 (CAMO S.A.).

3.2.8 Regeneração da fase sensora

Para verificar se os filmes de poliuretano poderiam ser reutilizados após a interação com o analito, uma fase sensora de poliuretano foi exposta a uma solução

de tolueno na concentração de 80ppm e mantida em agitação constante durante tempo determinado pelo estudo cinético, e após este tempo os espectros foram obtidos. Vinte horas depois, a mesma fase sensora foi novamente exposta a uma solução do analito na concentração de 80ppm e mantida em agitação constante durante o mesmo tempo, após isso, novos espectros referentes a essa segunda extração foram obtidos.

3.2.9 Análise de componentes principais (PCA)

Para análise de componentes principais foram utilizados os dados espectroscópicos referentes a vinte e três fases sensoras que entraram em contato com soluções de tolueno nas concentrações de 20, 40, 60, 80, e 100ppm, e os dados referentes a vinte duas fases sensoras que entraram em contato com soluções do branco (1% de metanol que foram expostas a 1,5mol/L de cloreto de sódio). Os dados foram tratados com 1^a derivada Savitzky-Golay, com janela de 7 pontos, polinômio de 2^a ordem no programa The Unscrambler X versão 10.2 (CAMO S.A.) e a PCA foi gerada utilizando o software MatLab (MATLAB® R2010a 7.10.0.499, MathWorks). O intervalo de dados foi de 1510 a 1400 cm⁻¹ e de 900 a 650 cm⁻¹ (regiões de principal detecção de tolueno).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTERFERÊNCIAS DAS BANDAS DE OH DE ÁGUA

Para a detecção de contaminantes orgânicos em água, em geral, não são utilizados métodos como a espectroscopia na região do infravermelho, devido a uma limitação associada às bandas largas de O-H da água que impossibilitam a visualização de sinais referentes aos contaminantes. Uma maneira de solucionar este problema é utilizando matrizes poliméricas que extraiam e concentram os analitos, possibilitando a sua posterior detecção na região do infravermelho. Neste trabalho, avaliamos o desempenho de uma fase sensora de poliuretano por meio da energia de Gibbs e espectroscopia no infravermelho médio para determinação de tolueno em água.

4.2 PARTE COMPUTACIONAL

4.2.1 O efeito solvente como estratégia para avaliar a espontaneidade da solvatação de contaminantes orgânicos em matrizes poliméricas

A compreensão dos meios que governam o processo de interação entre polímero-contaminante é algo de interesse para os pesquisadores da área sensores. Conforme Flavin et al., (2006), a escolha do meio de pré-concentração dos analitos não é uma questão trivial (FLAVIN et al., 2006) e desta maneira o desenvolvimento de métodos capazes de auxiliar neste processo são fundamentais para otimização dos trabalhos envolvendo sensores.

Neste trabalho avaliamos a partir de cálculos de efeito do solvente a importância da propriedade de energia de Gibbs envolvida nos sistemas entre polímero e contaminante. Escolhemos esta propriedade termodinâmica porque a espontaneidade do efeito da matriz polimérica em relação ao contaminante orgânico de interesse pode estar diretamente relacionada à eficiência desta matriz na detecção do contaminante. Dessa maneira verificamos se cada matriz polimérica agindo como solvente poderia afetar esta propriedade do contaminante orgânico em diferentes intensidades.

A princípio calculamos a energia de Gibbs de solvatação para os polímeros poli(cloreto de vinila) (PVC), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliisobutileno (PIB) frente aos contaminantes químicos tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno. Os resultados obtidos pelos diferentes métodos computacionais, AM1, RM1, PM6, PM7 e B3LYP/6-311++G(df,dp) estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1: Valores preditos das contribuições da solvatação de diferentes matrizes poliméricas de PVC, PDMS e PIB nas energias de Gibbs de solvatação, ΔG_{solv} , dos contaminantes orgânicos tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno.

Sistema (sólido + solvente)	ΔG_{solv} (kJ/mol)				
	AM1	RM1	PM6	PM7	B3LYP/6- 311++G(df,dp)
Tolueno + PVC	-5,15	-3,37	-6,53	-6,85	-34,12
Tolueno + PDMS	-3,76	-2,50	-4,86	-5,07	-29,67
Tolueno + PIB	-3,59	-2,38	-4,62	-4,84	-31,18
Benzeno + PVC	-4,71	-3,00	-5,06	-5,09	-31,91
Benzeno + PDMS	-3,47	-2,23	-3,75	-3,79	-27,53
Benzeno + PIB	-3,32	-2,13	-3,58	-3,62	-28,83
Clorobenzeno + PVC	-5,39	-5,24	-6,37	-6,64	-35,57
Clorobenzeno + PDMS	-3,98	-3,87	-4,71	-4,91	-30,93
Clorobenzeno + PIB	-3,80	-3,69	-4,50	-4,68	-32,46
Etilbenzeno + PVC	-6,27	-3,42	-5,96	-6,59	-37,23
Etilbenzeno + PDMS	-3,85	-2,57	-4,45	-4,94	-32,50
Etilbenzeno + PIB	-3,67	-2,44	-4,18	-4,76	-34,22

Fonte: (Própria autora)

A partir da Tabela 1, verificamos que todos os valores de energia de Gibbs avaliados para os diferentes sistemas foram negativos, assim os resultados indicam que em todos os casos existe uma solvatação em termos da matriz polimérica em relação ao contaminante, como era esperado, uma vez que são polímeros indicados na literatura como boas fases sensoras. É importante ressaltar que quanto mais negativa a energia de Gibbs de solvatação, é esperado que seja mais espontânea a interação da matriz com o contaminante orgânico.

Para verificar se as energias de Gibbs podem de fato serem usadas para predizer a capacidade de uma matriz polimérica de interagir com determinado contaminante orgânico, passamos a considerar, como estudo de caso, o polímero poliuretano frente a contaminantes orgânicos.

4.2.2 Cálculos do efeito solvente da matriz polimérica de poliuretano frente aos contaminantes orgânicos

Nesta etapa utilizamos o poliuretano (PU) como matriz, e os contaminantes orgânicos tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno. Assim, a Tabela 2 apresenta os resultados obtidos da solvatação dos compostos orgânicos escolhidos em relação ao solvente de PU.

Tabela 2: Valores preditos das contribuições da solvatação da matriz polimérica de PU na energia de Gibbs de solvatação, ΔG_{solv} , dos contaminantes orgânicos tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno.

Sistema (sólido + solvente)	ΔG_{solv} (kJ/mol)				
	AM1	RM1	PM6	PM7	B3LYP/6-311++G(df,dp)
Tolueno + PU	-4,65	-3,03	-5,91	-6,17	-32,81
Benzeno + PU	-4,25	-2,71	-4,55	-4,59	-30,43
Clorobenzeno + PU	-4,86	-4,72	-5,74	-5,98	-34,21
Etilbenzeno + PU	-5,67	-3,10	-5,37	-6,16	-35,86

Fonte: (Própria autora)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2 é possível verificar que para todas as interações de poliuretano com os diferentes analitos, a energia de Gibbs de solvatação calculada pelos diferentes métodos, indica que existe uma espontaneidade para a interação entre o poliuretano e os contaminantes orgânicos considerados nesta dissertação. Comparando a interação dos polímeros de PDMS e PIB (Tabela 1) com estes resultados para a matriz de PU, é possível constatar que os resultados para PU foram mais negativos, o que nos dá um indício de que a interação analítica dos compostos examinados provavelmente é melhor com esta matriz polimérica. Porém, também constatamos que os resultados para os sistemas contendo a matriz polimérica de PVC (Tabela 1) se apresentam mais negativos que para o PU, e isso pode ser verificado por todos os métodos computacionais utilizados (semiempíricos e DFT). Assim, é possível considerar que existe uma ordem em termos da interação dos polímeros com os contaminantes orgânicos, no caso: PVC > PU > PDMS≈PIB. Neste contexto, podemos verificar que para o contaminante tolueno valores ΔG_{solv} preditos pelo nível de cálculo B3LYP/6-311++G(df,dp) foram: -34,12 kJ.mol⁻¹; -32,81 kJ.mol⁻¹; -29,67 kJ.mol⁻¹ e -31,18 kJ.mol⁻¹, respectivamente, para as matrizes PVC, PU, PDMS e PIB, essa mesma tendência pode ser observada também pelos métodos semiempíricos.

A maior contribuição energética de solvatação dos contaminantes no PVC (Tabela 1) indica que haverá uma melhor interação entre estes sistemas. Esta melhor interação pode ser justificada porque este polímero é amorfó (CAMPOS, 2008) e desta forma as macromoléculas estão entrelaçadas e orientadas de forma aleatória conferindo maior volume livre na cadeia polimérica (JÚNIOR, 2014) que facilita a permeabilidade dos contaminantes. Em contraste a este, o polímero de PU é semicristalino e desta forma possui regiões amorfas e cristalinas, onde estas últimas apresentam empacotamento regular e mais bem ordenado (OLIVEIRA, 2012).

Em comparação aos polímeros PDMS e PIB, o PU apresentou o menor ΔG_{solv} , indicando que este pode apresentar experimentalmente uma boa interação com os analitos investigados, já que, estas matrizes poliméricas (PDMS e PIB) foram investigadas, por outros autores, para extração de tolueno e apresentaram boas respostas analíticas (FLAVIN et al., 2006; YANG; RAMESH, 2005).

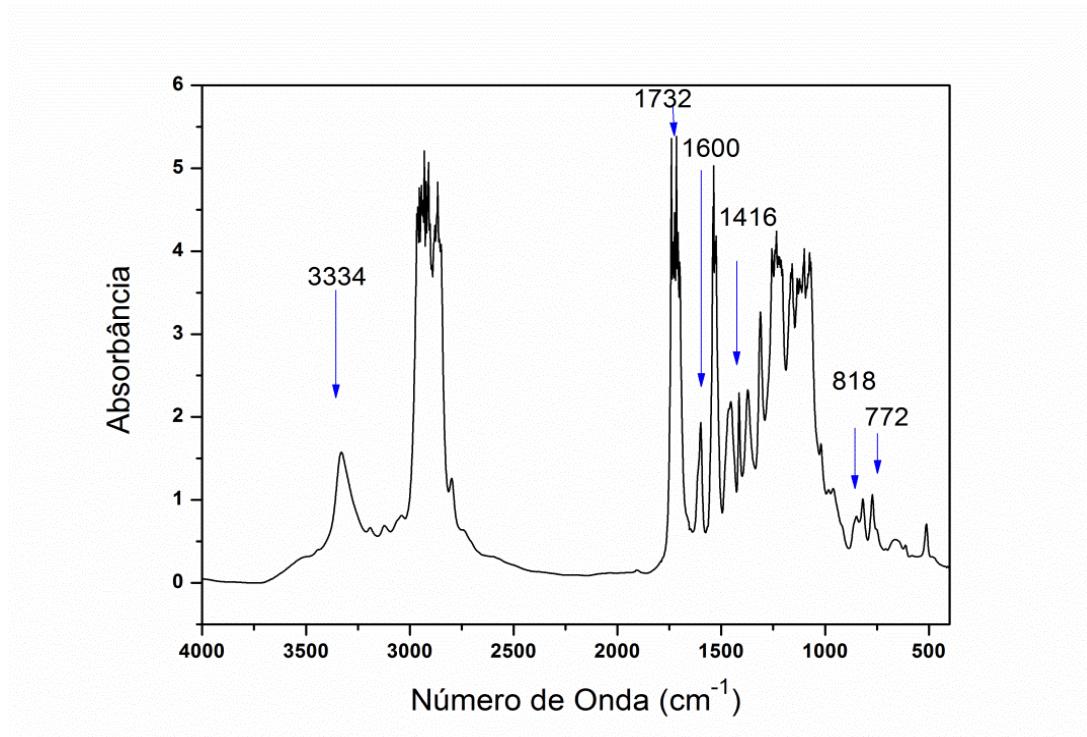
Com o objetivo de verificar a robustez dos cálculos do efeito solvente aplicados a matrizes poliméricas frente a contaminantes orgânicos em termos da energia de Gibbs de solvatação, no caso, desta propriedade termodinâmica indicar se um material é adequado para extração de determinado contaminante em água, foi feito um estudo para determinação do contaminante tolueno em água a partir da matriz polimérica de poliuretano (PU). Neste contexto, utilizamos como técnica de detecção a espectroscopia de infravermelho na região do médio com medidas de transmitância.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 Aplicação da fase sensora de poliuretano para determinação do contaminante tolueno em água

O espectro de infravermelho do filme de poliuretano utilizado neste trabalho (Figura 11) nos dá informações a respeito da sua estrutura.

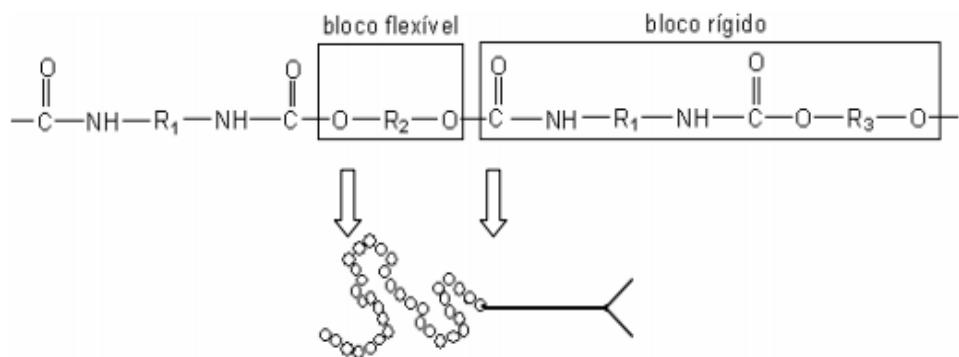
Figura 11: Espectro de infravermelho de um filme de poliuretano comercial. Região entre 4000 e 500 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

O espectro de infravermelho médio obtido para o filme de poliuretano (Figura 11) é bem semelhante ao obtido no trabalho de (OLIVEIRA, 2008). A banda na região 3334 cm^{-1} , corresponde aos estiramentos N-H do grupo uretânico. O pico em 1732 cm^{-1} é referente ao estiramento C=O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007) presente no uretano. Em 1600 cm^{-1} , o pico é referente aos estiramentos C=C de anel aromático (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007), indicando que o radical R1 presente na Figura 8 é constituído por grupos aromáticos. O pico presente na região de 1416 cm^{-1} aparece no trabalho de Oliveira (2008) em 1415 cm^{-1} e é devido ao estiramento simétrico de COO. Na região de baixas freqüências ($900-650 \text{ cm}^{-1}$) as bandas destacadas são de deformação fora do plano das ligações C-H do anel aromático (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). A representação para a estrutura do poliuretano é mostrada na Figura 12.

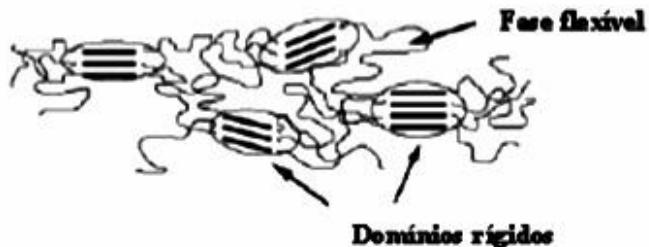
Figura 12: Estrutura do poliuretano, seguimentos rígidos e flexíveis.



Fonte: (OLIVEIRA, 2008)

A presença de seguimentos flexíveis aumenta a mobilidade segmental das cadeias poliméricas (OLIVEIRA, 2008), podendo facilitar a permeação de contaminantes orgânicos como o tolueno no meio. A migração do tolueno será favorecida na parte do sensor que corresponde a região amorfa da estrutura polimérica, representada como a fase flexível na Figura 13.

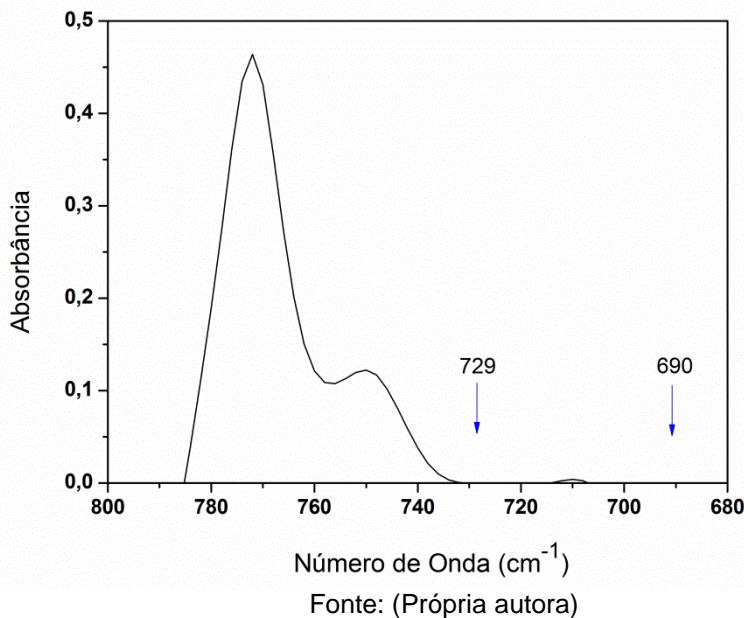
Figura 13: Representação da cadeia de poliuretano.



Fonte: (OLIVEIRA, 2012)

O espectro detalhado para o filme de poliuretano é mostrado na Figura 14. Neste espectro pode ser observada uma grande vantagem para utilização destes filmes como fase sensora, a vantagem é que não existem bandas na principal região de detecção do analito de interesse (região próxima a 729 e 690 cm^{-1}), e sendo assim, não irá ocorrer interferências espectrais referentes as informações da fase sensora em contraste com os dados espectrais do analito nestes comprimentos de onda.

Figura 14: Espectro de infravermelho de um filme de poliuretano comercial. Região entre 800 e 680 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

Após verificado que a matriz polimérica de poliuretano não possuía bandas na principal região de detecção do tolueno, avaliamos experimentalmente a interação desta matriz polimérica com este contaminante orgânico.

4.3.2 Soluções

4.3.2.1 Adição de CH_3OH

Conforme Barbosa (2004), grande parte dos hidrocarbonetos são compostos apolares e desta forma apresentam baixa solubilidade em água. Uma explicação dada por Martins, Lopes e Andrade, (2013) é que apesar de, em geral, os compostos apolares apresentarem fracas forças soluto-soluto, que facilitaria a solubilização, as interações soluto-solvente também são fracas, se tratando de solventes polares, e sendo assim não fornecem energia suficiente para separar as moléculas do solvente, resultando na insolubilidade.

Um método utilizado para auxiliar na solubilização dos hidrocarbonetos aromáticos é a adição de alcoóis, pois o grupamento OH presente nestes aumenta a polaridade dos compostos e, assim, os tornam mais miscíveis água (BARBOSA, 2004; LIMA, 2009; SILVA, 2008). De acordo com Barbosa (2004), em ordem decrescente de polaridade, dentre os solventes mais utilizados em laboratórios de química orgânica estão: água, metanol, etanol, acetato de etila, diclorometano, entre outros (BARBOSA, 2004). Neste trabalho, o solvente utilizado para melhorar a solubilidade do tolueno em água foi o metanol.

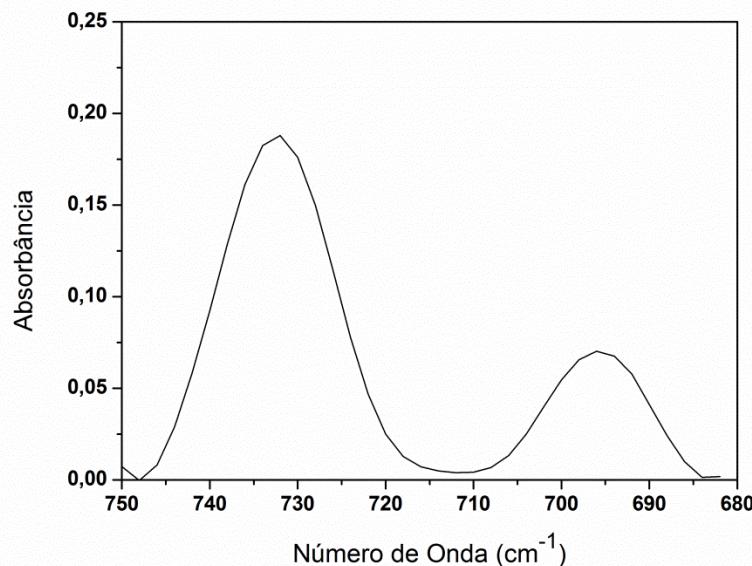
4.3.2.2 Adição de NaCl

A adição de 1,5 mol/L de NaCl às soluções de tolueno, teve a função de reduzir a solubilidade do analito nas soluções e enriquecer a matriz polimérica com este, gerando uma sensibilidade mais elevada. No trabalho de Lima (2009) o efeito da concentração do sal em soluções de tolueno para detecção a partir de monolito de silicônia com célula de fibras ópticas, foi avaliado. Neste mesmo estudo, foi verificado que quanto maior a concentração do sal, melhor era a resposta do sensor frente ao analito.

4.3.3 Avaliação da extração do analito na fase sensora polimérica

Para avaliar se a fase sensora extraia o analito, inicialmente foi obtido o espectro (Figura 15) de uma fase sensora de poliuretano após agitação durante 60 minutos em uma solução de 80ppm de tolueno.

Figura 15: Espectro da fase sensora de poliuretano após extração do tolueno. Tendo como branco a própria fase sensora. Região entre 750 e 680 cm^{-1} . Dados suavizados com janela de 11 pontos e polinômio de 2º ordem e com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

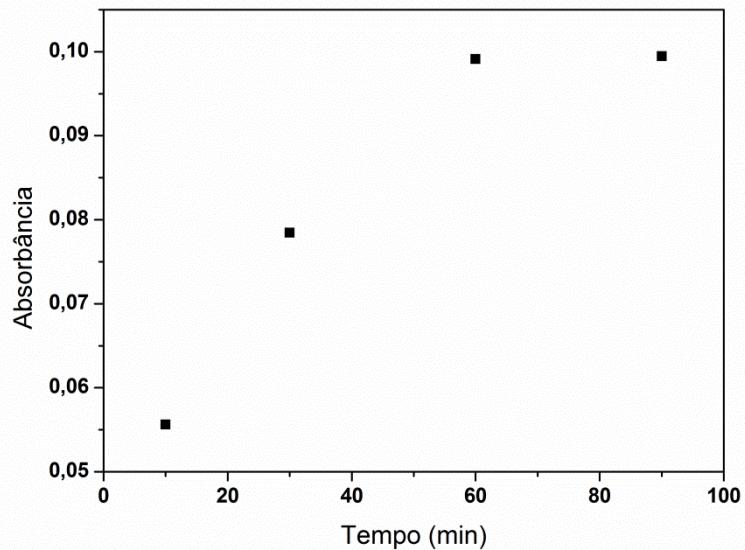
A partir deste espectro foi verificada a presença de bandas na região de detecção do tolueno (735 e 695cm^{-1}), o que confirmou que houve a extração. Após isso, a próxima etapa foi realizar um estudo para verificar qual seria o tempo ideal de extração do analito.

4.3.4 Estudo cinético

Para a investigação do tempo de saturação na fase sensora de poliuretano monitorou-se o sinal analítico obtido das extrações de soluções de 80 ppm de tolueno nos tempos de 10, 30, 60 e 90 minutos, Figura 16. O estudo foi realizado para o número de onda 728 cm^{-1} (principal região de detecção do tolueno) e os dados não foram pré-tratados.

Vale ressaltar que foi realizada a investigação apenas para a concentração de 80ppm. Para concentrações menores possivelmente o tempo para saturação da fase sensora seria maior e pela proposta de rapidez da metodologia decidiu-se empregar o tempo para saturação da fase sensora frente a uma concentração de 80ppm do contaminante.

Figura 16: Perfil do tempo de extração de fases sensoras de poliuretano em contato com soluções de 80ppm de tolueno.



Fonte: (Própria autora)

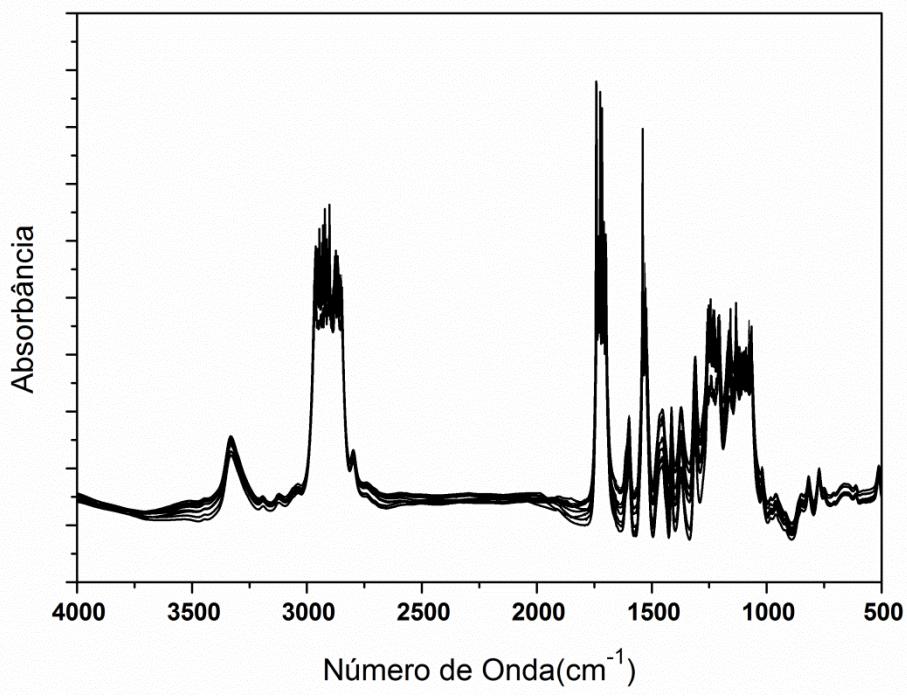
Pela Figura 16 é possível verificar que houve a saturação da fase sensora após de 60 minutos de extração, sendo então este o tempo escolhido para agitação dos filmes nas soluções do analito. Trabalhando-se com o tempo de saturação pode-se obter melhores resultados, pois a sensibilidade do método é aumentada (SILVA, 2008).

Após decidirmos o tempo ideal para extração do analito, realizamos um estudo para verificar se o filme polimérico iria degradar quando exposto na solução de metanol durante o tempo escolhido para as análises.

4.3.5 Teste de degradação

Neste trabalho foi realizado um estudo para verificar se haveria degradação dos filmes de poliuretano quando expostos durante 60 minutos as soluções contendo 1% de metanol (CH_3OH) e 1,5 mol/L de cloreto de sódio (NaCl). Na Figura 17 estão presentes dez espectros referentes a cinco fases sensoras antes (cinco espectros de cinco fases sensoras diferentes) e três dias após o contato com as soluções (cinco espectros referentes a repetição da medida nas cinco fases sensoras previamente analisadas).

Figura 17: Espectros de 5 fases sensoras de poliuretano, antes e após exposição em soluções de 1% de metanol e 1,5 mol/L de cloreto de Sódio. Dados com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

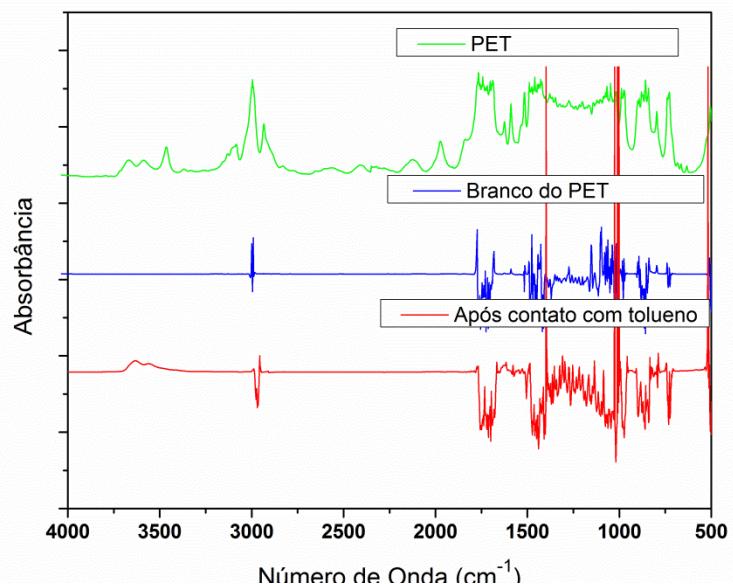
A partir da Figura 17 é possível perceber que não ocorreram alterações significativas nas bandas do poliuretano antes e após os 60 minutos de contato com as soluções da matriz (água, metanol e cloreto de sódio). Sendo assim, não houve degradação dos filmes.

Como para realização das medidas de extração nos filmes poliméricos de poliuretano percebemos a necessidade de utilização de um suporte de garrafa PET, no qual o filme ficava anexado, avaliamos se o PET seria capaz de também extrair o analito investigado, interferindo assim na absorção pela fase sensora de PU.

4.3.6 Teste de absorção do suporte de PET

Neste trabalho foi utilizado um suporte de PET no qual o filme de poliuretano era anexado para agitar dentro das soluções. Verificou-se então, a partir dos espectros de infravermelho desse suporte se o mesmo iria interagir com o analito estudado (Figura 18).

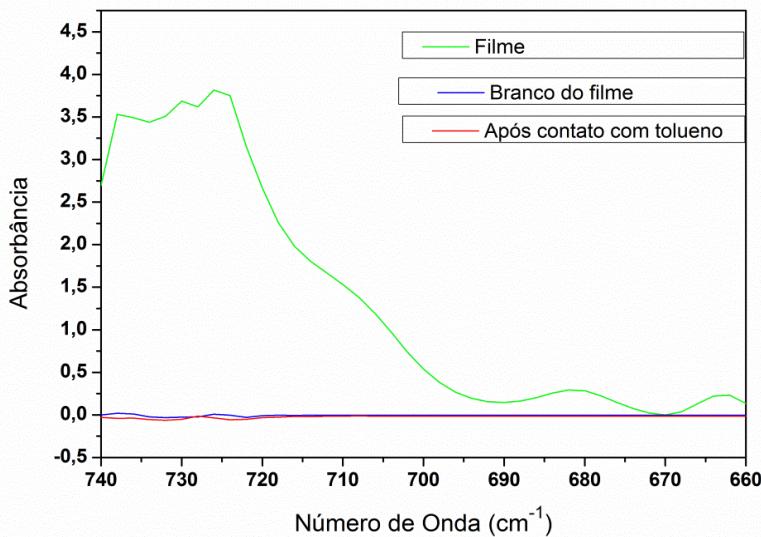
Figura 18: Espectro do PET sem contaminante (em verde), espectro do branco do PET (em azul) e do PET após contato, durante 60 minutos de agitação, com uma solução de 80ppm de tolueno (em vermelho). Dados brutos.



Fonte: (Própria autora)

Analisando o espectro do suporte de PET, após contato com a solução de tolueno (espectro vermelho) é possível verificar (em detalhe na Figura 19) que não houve absorção do analito, já que não há bandas na principal região de detecção do tolueno (Figura 19, espectro vermelho).

Figura 19: Espectros do suporte de PET utilizado. Região 740 a 660 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

Como bandas correspondentes ao tolueno, espectro em vermelho (Figura 19), não aparecem após o suporte de PET ter sido agitado durante 60 minutos com uma solução de 80ppm de tolueno, significa que não houve extração e sendo assim o suporte pode ser utilizado, pois não vai interferir na absorção do analito pelos filmes de poliuretano.

Finalmente, depois de verificado o tempo ideal para extração do tolueno, que os filmes não degradam frente as soluções de metanol e que o suporte utilizado não interferia na extração do analito pela fase sensora, investigamos a determinação do tolueno nas matrizes de poliuretano.

4.3.7 Extração de tolueno nas fases sensoras de poliuretano

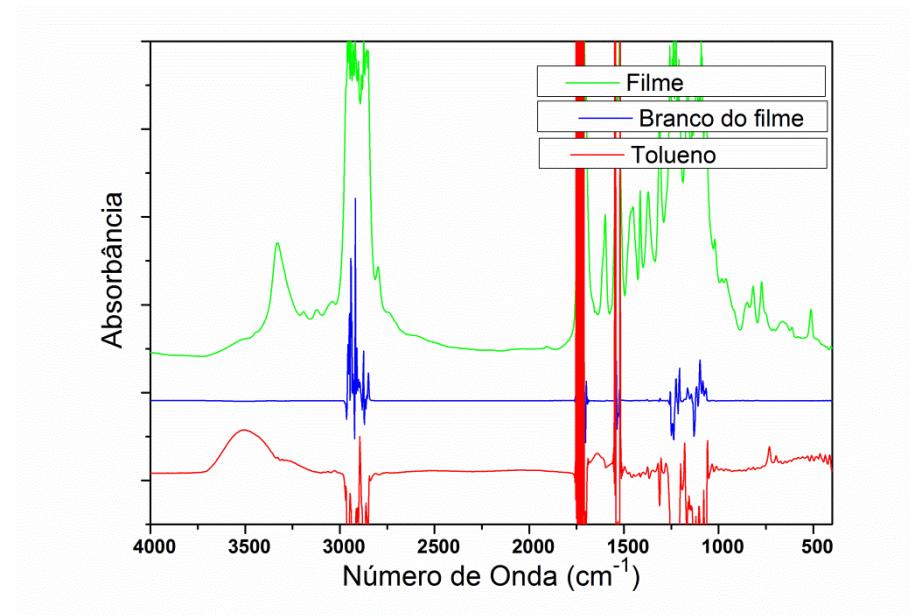
Com base na impressão digital dos espectros do infravermelho médio, as bandas de absorção típicas para o tolueno são identificadas como sendo próximas a 727 e 692 cm^{-1} (LU et al., 2013), sendo que ainda podemos identificar tolueno no espectro pela presença de bandas na região de 1400 a 1500 cm^{-1} , aproximadamente, e na região entre 3000 e 3100 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Devido à região de impressão digital, em uma água contaminada com tolueno mesmo que estejam presentes outros hidrocarbonetos aromáticos como xileno, ou o benzeno, é fácil a identificação destes analitos, pois cada um apresenta bandas de absorção características. Conforme Lu et al., (2013), estas características de

absorção distintas permitiram a quantificação direta dos analitos sem usar estatísticas multivariadas.

Na Figura 20 é apresentado (em verde) o espectro do filme de poliuretano, o espectro do branco do filme (em azul) provando que as informações referentes ao filme foram descontadas, e o espectro do filme após contato com uma solução de tolueno, durante 60 minutos, na concentração de 100ppm (em vermelho).

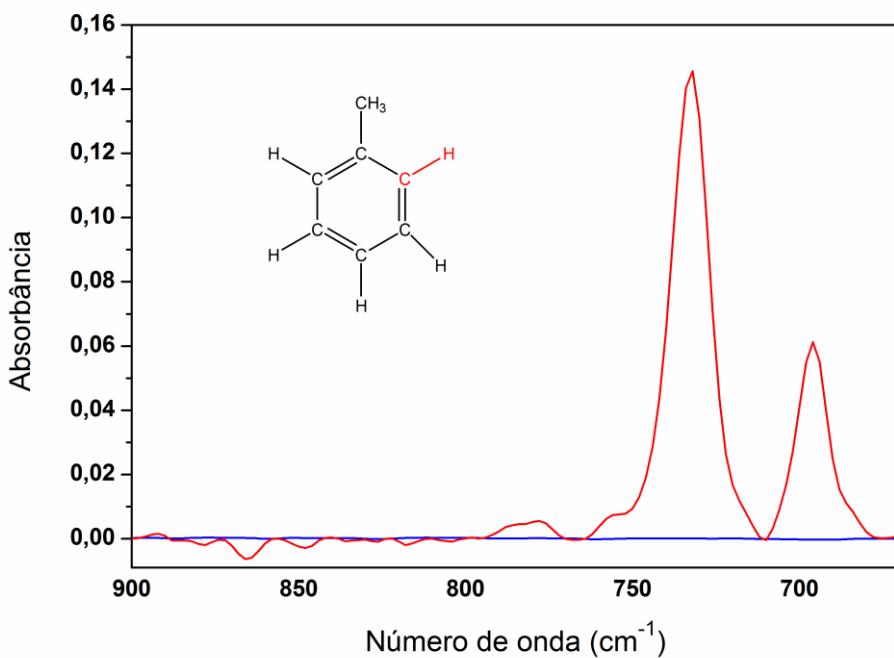
Figura 20: Espectros da fase sensora de poliuretano (em verde), do branco do filme (em azul) e do tolueno extraído na fase sensora (em vermelho). Solução de tolueno na concentração de 100ppm. Região de 4000 a 500 cm^{-1} . Dados brutos.



Fonte: (Própria autora)

A Figura 20 mostra que após o contato com a solução de tolueno na concentração de 100ppm durante 60 minutos, o espectro do filme de poliuretano apresentou picos (linha vermelha), que não apareceram quando foi obtido o espectro após o branco do filme (linha azul), sendo assim tais picos são referentes ao tolueno. Estes picos podem ser mais bem visualizados na Figura 21 que mostra os espectros na região entre 900 e 670 cm^{-1} .

Figura 21: Espectros do branco do filme (em azul) e do filme após contato com uma solução de 100ppm de tolueno (em vermelho), na região entre 900 e 670 cm⁻¹. Dados com correção de linha de base.

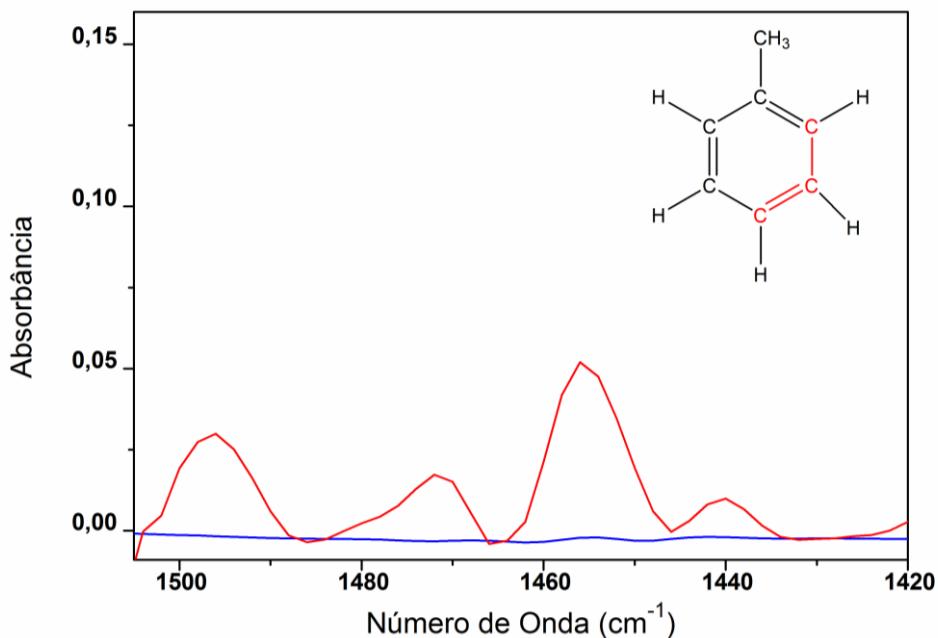


Fonte: (Própria autora).

Conforme Silverstein, Webster e Kiemle (2007), é nesta região de baixas frequências que são encontradas as bandas mais importantes e que fornecem maiores informações sobre os compostos aromáticos, e essas bandas são advindas de deformações angulares fora do plano das ligações C-H do anel. Para o tolueno extraído nos filmes de poliuretano, encontraram-se os seguintes picos 732 e 696cm⁻¹.

Na região entre 1505 e 1420 cm⁻¹ (Figura 22), as bandas para o espectro da fase sensora de poliuretano após agitação durante 60 minutos em uma solução de 100ppm de tolueno (em vermelho), são advindas do estiramento das ligações C=C-C do anel aromático do tolueno (SILVA, 2008).

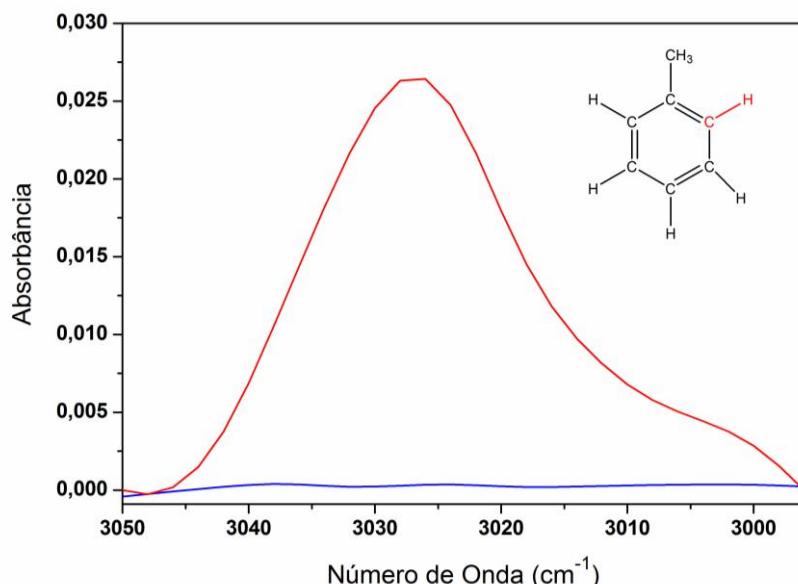
Figura 22: Espectros do branco do filme (em vermelho) e do filme de poliuretano após contato com uma solução de 100ppm de tolueno, na região entre 1510 e 1420 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

Na Figura 23 podemos verificar mais uma região (3050 e 3000 cm^{-1}) que comprova a extração do tolueno pela fase sensora de poliuretano. Nesta, a banda larga observada (espectro vermelho) é devida à deformação axial das ligações C-H dos aromáticos.

Figura 23: Espectros do branco do filme de poliuretano (em azul) e do filme após contato com uma solução de 100ppm de tolueno (em vermelho), na região entre 3050 e 3000 cm^{-1} . Dados com correção de linha de base.



Fonte: (Própria autora)

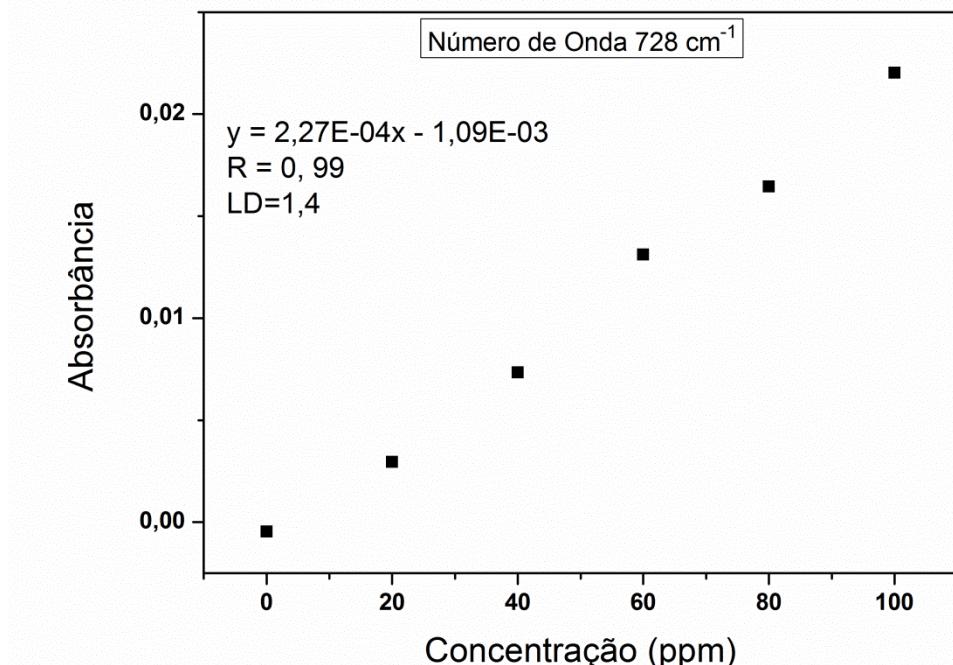
As bandas analíticas observadas para o tolueno, nas regiões de aproximadamente 732, 1502, e 3022 cm⁻¹, também podem ser observadas no trabalho de Silva (2008), que utilizou fases sensoras de PVC com diferentes plastificantes para determinação de hidrocarbonetos aromáticos, entre estes o tolueno. A presença destas bandas indica que o filme polimérico de poliuretano foi devidamente enriquecido com o analito, e que a partir deste filme é possível detectar tolueno em água. Confirmando os resultados obtidos nos cálculos teóricos.

Para avaliação da qualidade do método proposto neste trabalho, foi realizado um estudo das principais figuras de mérito.

4.3.8 Figuras de mérito

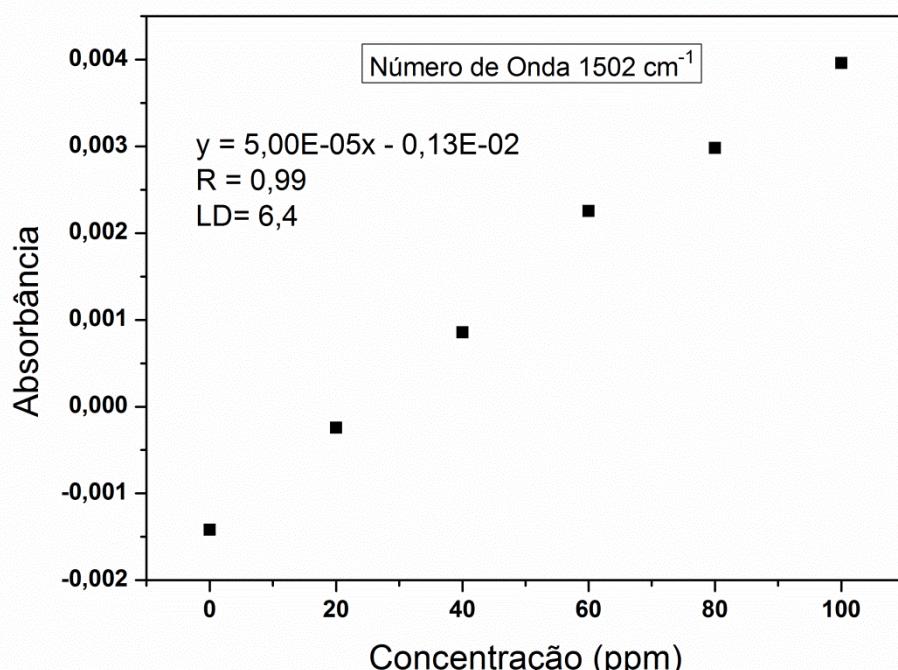
Utilizando o tolueno como analito, as figuras de mérito avaliadas nesta dissertação foram: coeficiente de correlação (R), sensibilidade de calibração obtida como a inclinação da curva de calibração (I) e limite de detecção (LD) estimado por 3Sb/I, onde o desvio padrão do branco (Sb) foi calculado para cinco extrações de solução em água com 1% de metanol (Sb) em fases sensoras de poliuretano. Os resultados foram avaliados com os dados sem tratamento (brutos), derivados (1^a derivada com suavização Savitzky-Golay com janelas de 7, 9 e 11 pontos e polinômio 2º ordem), suavizados, e com correção de linha de base. Os melhores resultados foram obtidos para os dados suavizados e derivados com 1^a derivada Savitzky-Golay e janela de 7 pontos, usando polinômio de 2º ordem, para os comprimentos de onda 728, 1502 e 3022 cm⁻¹. As Figuras 24, 25 e 26 mostram as curvas de calibração para os diferentes comprimentos de onda, bem como os coeficientes de correlação obtidos e os limites de detecção calculados. A sensibilidade de calibração ou inclinação é o primeiro termo depois da igualdade presente na equação da reta. As curvas analíticas foram construídas a partir de extrações em fases sensoras de poliuretano, de soluções de tolueno nas concentrações 20, 40, 60, 80, 100 ppm e soluções sem o analito.

Figura 24: Curva de calibração para tolueno extraído em fases sensoras de poliuretano. Número de onda 728 cm^{-1} . Dados derivados e suavizados Savitzky-Golay com 1^a derivada e janela de 7 pontos.



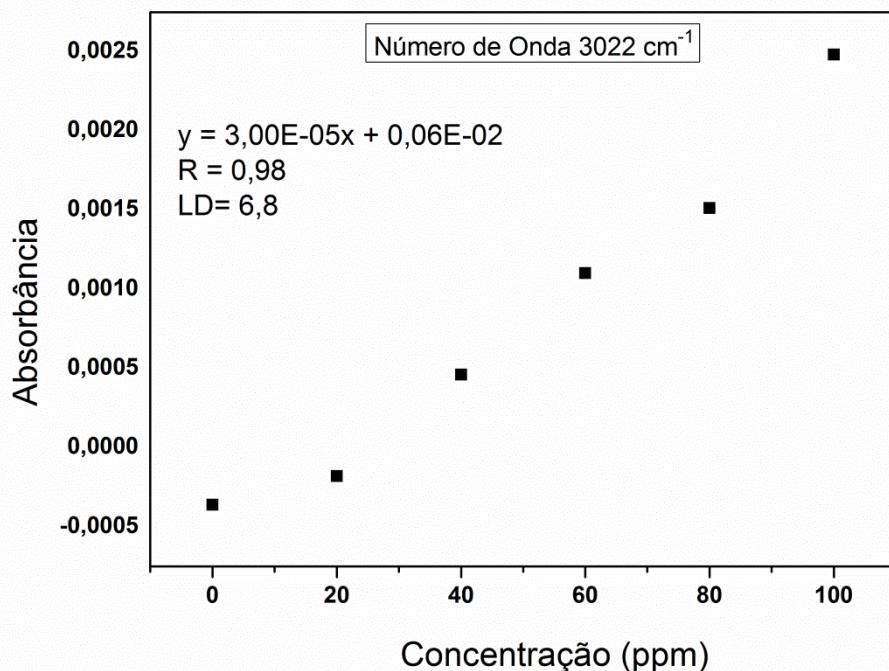
Fonte: (Própria autora)

Figura 25: Curva de calibração para tolueno extraído em fases sensoras de poliuretano. Número de onda 1502 cm^{-1} . Dados derivados e suavizados Savitzky-Golay com 1^a derivada e janela de 7 pontos.



Fonte: (Própria autora)

Figura 26: Curva de calibração para tolueno extraído em fases sensoras de poliuretano. Número de onda 3022 cm⁻¹. Dados derivados e suavizados Savitzky-Golay com 1^a derivada e janela de 7 pontos.



Fonte: (Própria autora)

A determinação de uma concentração de 1,4 ppm de tolueno em uma água para consumo pode afirmar a inviabilidade da água ser consumida, já que o valor máximo permitido para tolueno presente numa água para consumo é de 0,17 ppm (portaria nº 2914 / 2011 do Ministério da Saúde) (BRASIL, 2011). O que podemos observar é que com as fases sensoras de poliuretano é possível identificar contaminações por tolueno em diferentes tipos de águas. É de conhecimento que, para o lançamento de efluentes em águas, de acordo com a resolução CONAMA, nº 430, de 13 de maio de 2011, o valor máximo permitido para o tolueno é de 1,2 ppm (CONAMA, 2011), e o limite de detecção obtido para as extrações deste composto nas fases sensoras de PU se aproxima deste valor.

Além disso, as concentrações de tolueno encontradas tanto em águas subterrâneas próximas a postos de gasolina (FENSTERSEIFER, 2010), como em águas próximas a indústrias ou plataformas de petróleo são bem mais elevadas (GABARDO et al., 2005; PARTRIDGE et al., 2014) que os padrões estabelecidos pelas legislações. De acordo com Partridge et al., (2014), os níveis detectados para vazamentos próximos a plumas de óleos estão na faixa de 100 ppm.

Após verificarmos que as matrizes poliméricas de PU apresentaram bons resultados para extração de tolueno, realizamos um estudo para verificar se estas fases sensoras poderiam ser reutilizadas.

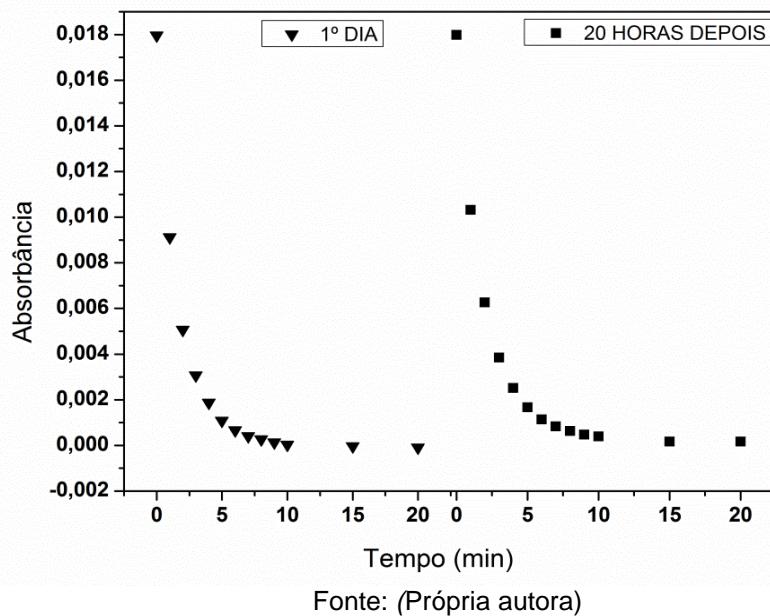
4.3.9 Regeneração

Diferentes fatores podem influenciar a entrada e saída de um analito em uma fase sensora, como o tamanho da molécula, os espaços livres na fase sensora, a superfície de interação do material polimérico e a temperatura (SILVA, 2008). Para as fases sensoras de poliuretano utilizadas neste trabalho, as interações com o tolueno mostraram-se reversíveis a temperatura ambiente (Figura 27).

Para isso, uma mesma fase sensora foi inserida em uma solução de 80ppm de tolueno e mantida sob agitação durante 60 minutos, após este tempo a fase sensora foi removida da solução, seca com papel absorvente e levada para o espectrofotômetro de infravermelho onde foram obtidos espectros durante 20 minutos. A absorbância para cada espectro obtido no decorrer dos 20 minutos pode ser observada no primeiro gráfico da Figura 27, para a região analítica de 728 cm^{-1} .

Após 20 horas a mesma fase sensora foi novamente colocada em uma solução de 80 ppm de tolueno durante 60 minutos de extração, e então o segundo gráfico foi obtido (Figura 27). Pode-se perceber que mesmo se tratando de uma fase sensora já utilizada a absorbância do analito permaneceu a mesma, indicando que a fase pode ser reutilizada. Além disso, com o decaimento das absorbâncias ao longo do tempo verificamos que a quantidade do analito está sendo reduzida, ou seja, com o passar do tempo provavelmente o analito evapora da fase sensora para o ar, na temperatura ambiente.

Figura 27: Curva de regeneração da fase sensora de poliuretano após agitação durante 60 minutos com uma solução de 80 ppm de tolueno. Dados derivados com janela 7 pontos polinômio 2 ordem. Banda analítica 728 cm^{-1} .



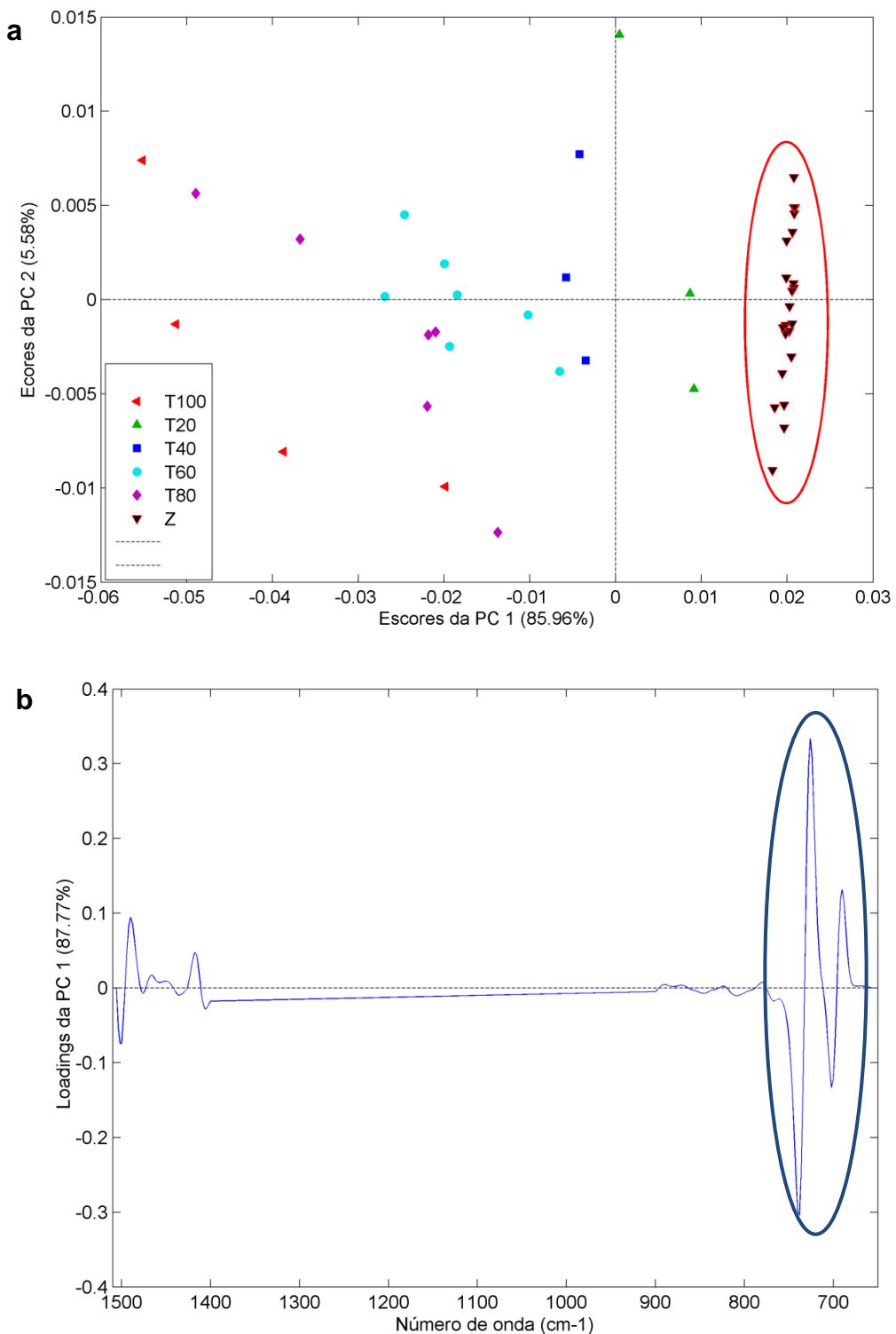
Fonte: (Própria autora)

4.3.10 Análise de componentes principais (PCA)

Pela análise de componentes principais foi investigada se era possível distinguir as fases sensoras que entraram em contato com amostras de água contaminadas com tolueno (20, 40, 60, 80 e 100 ppm) e as fases sensoras que foram expostas a amostras de águas sem o contaminante.

O número total de espectros utilizados para gerar a PCA foram 45, sendo que 22 correspondem às 22 fases sensoras que entraram em contato com soluções sem contaminante, e 23 correspondem a extrações de tolueno nas fases sensoras de poliuretano. O intervalo de dados foi de 1510 a 1400 cm^{-1} e de 900 a 650 cm^{-1} (regiões de principal detecção de tolueno). Os dados foram derivados e suavizados s. golay com janela de 7 pontos e polinômio 2º ordem. O número de PCs foi igual à 7.

Figura 28: Gráficos dos escores (a) e dos loadings (b) da PCA das fases sensoras que entraram em contato com soluções contaminadas com tolueno em diferentes concentrações, e fases sensoras que entraram em contato com soluções sem o contaminante. Dados derivados com 1^a derivada e suavizados, Savitzky-Golay com janela de 7 pontos.



Fonte: (Própria autora)

A separação observada ao longo da PC1 no gráfico de escores (Figura 28 a), é resultado das bandas intensas em torno de 700 cm^{-1} , que podem ser observadas

no gráfico de *loadings* (Figura 28 b destacadas no círculo azul), essas bandas estão correlacionadas com as informações espectrais referentes as vibrações das ligações do contaminante tolueno (LU et al., 2013). Dessa forma, o gráfico dos *loadings* (Figura 28 b) mostra as informações com maiores pesos que conferem ao gráfico dos escores (Figura 28 a) as separações observadas ao longo da PC1. Assim, essa separação é resultado das diferentes concentrações do tolueno 20ppm (T20), 40ppm (T40), 60ppm (T60), 80ppm (T80), 100ppm (T100) e das fases sensora que não interagiram com o contaminante (Z). Como pode ser observado no gráfico de escores, Figura 28 (a), as fases sensoras que não entraram em contato com tolueno (Z) se organizam em um *cluster* (círculo em vermelho), enquanto as fases sensoras que foram expostas ao tolueno se distanciam deste agrupamento.

Essa separação ao longo da PC1 pode ser utilizada para comparação com experimentos futuros no intuito de verificar se de acordo com a eficiência de detecção diferentes fases sensoras podem apresentar distintas separações, ou seja, separações visivelmente mais acentuadas.

4.4 EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

4.4.1 Energia de Gibbs de solvatação e a resposta do sensor

Para verificarmos a eficiência dos cálculos de energia de Gibbs de solvatação na escolha da matriz polimérica para interagir com contaminantes orgânicos em águas, comparamos as respostas dos cálculos teóricos com as respostas, em termos de limites de detecção, obtidas experimentalmente para as interações entre poliuretano (PU) e tolueno, e resultados reportados na literatura para as interações de poli(cloreto de vinila) (PVC) com tolueno (SILVA, 2008), poliisobutileno (PIB) com tolueno (YANG; RAMESH, 2005), dimetilpolisiloxano (PDMS) com tolueno (FLAVIN et al., 2006), poliisobutileno (PIB) com clorobenzeno (GOBEL et al., 1994) e polietileno (PE) com clorobenzeno (HEINRICH et al., 1990). A Tabela 3 apresenta os ΔG_{solv} calculados pelos diferentes métodos semiempíricos para os sistemas polímeros-contaminantes e as respostas analíticas para estes sistemas.

Tabela 3: Comparação entre a energia de Gibbs de solvatação e o limite de detecção para extração de tolueno e clorobenzeno em diferentes matrizes poliméricas.

Sistema (soluto- solvente)	ΔG_{solv} (kJ/mol)				Limite de detecção (LD ppm)	Região/ Método infravermel- lho	Referências
	AM1	RM1	PM6	PM7			
Tolueno + poliure- tano (PU)	-4,65	-3,03	-5,91	-6,17	1,4	MIR/ Transmitâ- ncia	(Própria autora)
Tolueno+ poli(cloreto de vinila) (PVC)	-5,15	-3,37	-6,53	-6,85	0,4	MIR/ Transmitâ- ncia	(SILVA, 2008)
Tolueno + poliiso- butileno (PIB)	-3,59	-2,38	-4,62	-4,84	0,5	MIR/ ATR	(YANG; RAMESH, 2005)
Tolueno + polidietil- siloxano (PDMS)	-3,76	-2,50	-4,86	-5,07	0,1	MIR/ ATR	(FLAVIN et al., 2006)
Clorobenze- no + poliiso- butileno (PIB)	-3,80	-3,69	-4,50	-4,68	1,5	MIR/ ATR	(GOBEL et al., 1994)
Clorobenze- no + polietileno (PE)	-3,98	-3,84	-4,71	-4,92	1,2	MIR/ ATR	(HEINRICH et al., 1990)

(Fonte: Própria autora)

É importante ressaltar que não podemos comparar de uma forma direta as respostas obtidas por diferentes métodos, assim, não iremos fazer comparações entre os resultados que foram obtidos por espectroscopia de infravermelho na região do médio (MID) utilizando transmitância, com os resultados obtidos a partir da espectroscopia infravermelho na região do médio utilizando o ATR.

Observando os dados presentes na Tabela 3, pode-se verificar que as energias livres calculadas, respectivamente, pelos métodos AM1, RM1, PM6 e PM7, para o sistema PVC-tolueno, foram -5,15; -3,37; -6,53 e -6,85 esses valores são menores que os calculados para o sistema PU-tolueno, -4,65; -3,03; -5,91 e -6,17, respectivamente, pelos métodos AM1, RM1, PM6 e PM7. A energia de solvatação mais negativa indica uma maior espontaneidade na interação, desta forma, indica que a melhor interação seria entre PVC e tolueno. Assim como nos cálculos de

energia, a interação experimental entre PVC e tolueno também apresentou uma melhor resposta, onde foi reportado um limite de detecção de 0,4 ppm em comparação com o sistema PU-tolueno onde o limite de detecção obtido foi de 1,4 ppm.

Para os sistemas PDMS-tolueno e PIB-tolueno tendo como técnica de detecção a espectroscopia no infravermelho médio utilizando o acessório ATR, também foi verificado que a melhor resposta experimental foi para o sistema que apresentou as menores energias livres calculadas. Sendo então o PDMS ($LD= 0,1$ ppm) a melhor fase sensora, para detecção de tolueno, em comparação com o PIB ($LD= 0,5$ ppm) (Tabela 3).

No trabalho reportado por Jones (2005), a partir de cálculos de coeficiente de partição do tolueno em membranas poliméricas de PDMS e PIB, foi obtido um maior coeficiente de partição, do analito partindo da água para o polímero, na matriz polimérica de PDMS, ou seja, o tolueno difunde melhor nesta matriz e sendo assim, apesar da metodologia diferente nossos resultados condizem com os descritos por este autor (JONES et al., 2005).

Para enriquecimento de matriz polimérica com o analito clorobenzeno, foram reportados na literatura, trabalhos que utilizaram os polímeros poliisobutileno (PIB) (GOBEL et al., 1994), e polietileno (PE) (HEINRICH et al., 1990). Dentre as energias livres de Gibbs que calculamos para estes dois polímeros, os menores resultados foram obtidos para as interações das fases sensoras de PE com clorobenzeno (Tabela 3), e podemos observar, que uma melhor resposta experimental foi reportada também para a interação entre PE e clorobenzeno sendo o limite de detecção 1,2 ppm, em comparação com o PIB na detecção de clorobenzeno que apresentou um limite de detecção de 1,5 ppm.

Com este estudo podemos verificar que as contribuições energéticas de solvatação de contaminantes orgânicos em fases sensoras parecem estar relacionadas as respostas analíticas associadas a capacidade dos polímeros em detectarem os analitos. Dessa forma, esta dissertação apresenta uma nova metodologia que pode vir a potencializar as investigações de contaminantes em águas a partir de fases sensoras, reduzindo custos preliminares e indicando novas fases sensoras para determinação de contaminantes específicos.

5 CONCLUSÕES

Propusemos nesta dissertação um estudo sobre o desempenho do polímero de poliuretano como fase sensora para determinação de tolueno em água, por meio de cálculos de energia de solvatação e espectroscopia no infravermelho médio. Neste contexto, verificamos que as energias de Gibbs de solvatação calculadas por métodos semiempíricos e pelo nível de cálculo DFTB3LYP/6-311++G(3df,3pd) podem ser usadas para predizer a tendência de interação entre componentes de fases sensoras e contaminantes orgânicos. Assim, investigamos esta estratégia com um conjunto de dados já reportados na literatura, em que as fases sensoras foram compostas por poli(cloreto de vinila) (PVC), polidimetilsiloxano (PDMS) ou poliisobutileno (PIB) e os contaminantes orgânicos considerados foram tolueno, benzeno, clorobenzeno ou etilbenzeno. Os nossos resultados mostraram que em todos estes sistemas as energias de Gibbs de solvatação contribuíram para as interações entre a fase sensora e o contaminante orgânico.

Em seguida, foram calculadas as energias de Gibbs de solvatação dos contaminantes tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno, considerando como solvente uma matriz polimérica de poliuretano, com a qual não foram encontrados trabalhos na literatura pesquisada utilizando este polímero como fase sensora. Assim, foi verificado que as energias de Gibbs de solvatação também contribuíram para a interação entre o poliuretano e os contaminantes orgânicos.

Neste sentido, realizamos experimentos voltados para extração do tolueno em fases sensoras de PU utilizando a espectroscopia de infravermelho na região do médio (MIR) como técnica de detecção e verificamos que assim como indicavam os cálculos de energia de solvatação a interação entre as fases sensoras e o analito ocorreu. Nesses experimentos o tempo de saturação para as fases sensoras de poliuretano em contato com soluções de 80 ppm de tolueno foi de 60 minutos. De acordo com os resultados observados a partir da curva de calibração das absorbâncias obtidas pelo MIR para o tolueno nas fases sensoras de PU, os limites de detecção obtidos foram 1,4; 6,4 e 6,8 ppm, os coeficientes de correlação linear foram 0,99; 0,99 e 0,98 e as sensibilidades de calibração foram $2,27 \times 10^{-4}$; $5,00 \times 10^{-5}$ e $3,00 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1}$ para os números de onda 728 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} e 3022 cm^{-1} , respectivamente, para os dados derivados e suavizados S. Golay com 1^a derivada e janela de 7 pontos. Também verificamos que as fases sensoras de poliuretano

podem ser reutilizadas, sem perdas no desempenho analítico. E a partir de análises de componentes principais (PCA), obtidas dos dados espectroscópicos, verificamos o distanciamento do *cluster* composto por dados de fases sensoras sem contaminantes e os dados das fases sensoras que entraram em contato com amostras de águas contaminadas com tolueno em diferentes concentrações.

Finalmente, constatamos que as energias de Gibbs de solvatação dos sistemas polímeros-contaminantes parecem estar associadas aos resultados analíticos obtidos, em termos de limites de detecção. Neste contexto, quanto maior o efeito da solvatação na energia de Gibbs de formação para os contaminantes orgânicos, aparentemente, melhores são as respostas analíticas das fases sensoras.

6 PERSPECTIVAS

A primeira perspectiva desta dissertação é a generalização da estratégia computacional baseada em métodos de Química Quântica para a predição de propriedades associadas às interações entre componentes de fases sensoras e contaminantes orgânicos. Para tal generalização é importante a construção de um banco de dados contendo vários tipos de componentes de fases sensoras, inclusive, componentes diferentes de polímeros. Bem como é necessário avaliar outros tipos de contaminantes orgânicos, além dos BTEX, em amostras de água.

Neste sentido, se constitui uma perspectiva, a utilização de outros métodos de Química Quântica para descrever as propriedades energéticas dos contaminantes. Assim, é possível citar como método de Química Quântica de alta potencialidade para descrever propriedades termodinâmicas de compostos orgânicos, o método *Ab initio* MP2, onde é possível usar conjuntos de funções de base robustos, como o 6-311++G(3df,3pd). Em relação ao efeito solvente, também se constitui como perspectiva, a utilização de outros métodos, como, por exemplo, o modelo PCM (*polarizable continuum model*).

Uma vez construído o banco de dados contendo informações sobre componentes de fases sensoras para a detecção de contaminantes orgânicos em água, bem como estabelecido o melhor método de Química Computacional, é uma perspectiva desta dissertação o design de novas fases sensoras altamente eficientes no que diz respeito à detecção dos mais variados tipos de contaminantes orgânicos. A partir do design de novas fases sensoras, será possível avaliar quais propriedades físico-químicas estão envolvidas nas interações entre os componentes das fases sensoras e os contaminantes, de forma a elucidar os mecanismos destes processos.

Finalmente, é perspectiva desta dissertação a preparação e a aplicação das novas fases sensoras projetadas pelo design teórico, em amostras reais de águas com suspeitas de contaminação e investigar amostras sintéticas contaminadas com quantidades próximas aos limites de detecção encontrados. Dessa forma, é pretendido, potencializar as medidas de determinações de contaminações de águas através de sensores com detecção na região do infravermelho, proporcionando maior rapidez no desenvolvimento das metodologias, bem como menores custos de execução e maiores eficiências em termos de resultados.

REFERÊNCIAS

- ARAMBARRI, I. et al. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1033, n. 2, p. 193–203, 2004.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1990.
- BARBOSA, L. C. DE A. *Introdução à química orgânica*. 2º ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004.
- BONDESSON, D.; DEO, A. Radiolucent pressure sensors For mammography applications. [s.l.] Faculty of Engineering, LTH, 2014.
- BRASIL. PORTARIA Nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011, Ministerio Da Saúde, 2011. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf>
- BRASIL, S. G. *Relatório de conjuntura dos recursos hídricos no brasil – informe 2014*. agência nacional de águas (ANA), 2014.
- BRITO, C. D. DE. Busca conformacional e análise das moléculas de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e triacilglicerol por métodos semi-empíricos e ab initio. [s.l.] Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.
- CAMPOS, A. *Degradação de blendas poliméricas por microrganismos de solo e de chorume*. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2008.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. LEI Nº 13.577, de 8 de Julho de 2009. São Paulo, 2009.
- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. Diário Oficial da União. Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>
- COSTA, W. A. DA. *Simulação computacional da adsorção dos poluentes benzeno, tolueno e p-xileno sobre o carvão ativado*. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2014.
- DE SENA, M. M. et al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 547–556, 2000.
- DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, jun. 1985.
- DI RENZO, G. C. et al. International Federation of Gynecology and Obstetrics opinion on reproductive health impacts of exposure to toxic environmental chemicals. *International Journal of Gynecology and Obstetrics*, v. 131, n. 3, p. 219–225, 2015.
- EISERT, R.; LEVSEN, K. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water. *Journal of Chromatography A*, v. 733, n. 1–2, p. 143–157, 1996.

FEISTHER, V. A. Cinética da biodegradação dos compostos benzeno, tolueno e xileno em lodo aeróbio utilizando biofilme. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

FENSTERSEIFER, M. L. A. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em águas subterrâneas coletadas próximas a postos de combustível. [s.l.] Centro Universitário Univates, 2010.

FERNÁNDEZ, E.; VIDAL, L.; CANALS, A. Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2016.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: Calibração Multivariada, Um tutorial. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.

FILHO, D. B. F.; JÚNIOR, J. A. S. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). *Revista Política Hoje*, v. 18, n. 1, 2009.

FLAVIN, K. et al. A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR/FTIR sensing. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 86, n. 6, p. 401–415, 2006.

FORD, J. B. et al. Volatile substance misuse: An updated review of toxicity and treatment. *Clinical Reviews in Allergy and Immunology*, v. 46, n. 1, p. 19–33, 2014.

FORSTER, L. M.; TANNHAUSER, M.; TANNHAUSER, S. L. Toxicologia do tolueno: aspectos relacionados ao abuso. *Revista de Saude Publica*, v. 28, n. 2, p. 167–172, 1994.

FRANCISCO, A. M. . Estudo da LTG em doentes epilépticos submetidos a monitorização VEEG consiste. [s.l.] Universidade de Coimbra, 2008.

FREITAS, E. V. C. et al. Evaluation of the use of gas chromatography to monoaromatic hydrocarbon detection in groundwater in the northern city of Fortaleza (CE). *Águas Subterrâneas*, v. 30, p. 289–305, 2016.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENB, D. J. Gaussian 09, Revision E.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GABARDO, I. T. et al. Relatório Técnico Parcial: Caracterização do efluente da plataforma curimã (PCR-1). BRASIL, 2005.

GEBARA, S. S.; RÉ-POSSI, N.; NASCIMENTO, A. L. C. S. DO. Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: Um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. *Química Nova*, v. 36, n. 7, p. 1030–1037, 2013.

GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual Density

- Functional Theory. Chemical Reviews, v. 103, n. 5, p. 1793–1874, maio 2003.
- GOBEL, R. et al. Investigation of Different Polymers as Coating Materials for IR / ATR Spectroscopic Trace Analysis of Chlorinated Hydrocarbons in Water. *Applied Spectroscopy*, v. 48, n. 6, p. 678–683, 1994.
- GONÇALVES, P. F. B. Novos Modelos para Cálculo de Energia Livre de Solvatação em Simulações de Dinâmica Molecular. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- GRANDJEAN, P.; LANDRIGAN, P. J. Neurobehavioural effects of developmental toxicity. *The Lancet Neurology*, v. 13, n. 3, p. 330–338, 2014.
- HARPER, C. A. *Modern Plastics Handbook*. Technology ed. [s.l.], 2000.
- HEGLUND, D. L.; TILOTTA, D. C. Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Infrared Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 4, p. 1212–1219, 1996.
- HEINRICH, P. et al. Determination of Organic Compounds by IR/ATR Spectroscopy with Polymer-Coated Internal Reflection Elements. *Applied Spectroscopy*, v. 44, n. 10, p. 1641–1646, 1990.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. 6º ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- HOWLEY, R. et al. A study of the factors affecting the diffusion of chlorinated hydrocarbons into polyisobutylene and polyethylene-co-propylene for evanescent wave sensing. *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, n. 2, p. 271–278, 2003.
- JONES, Y. K. et al. ATR-FTIR Spectroscopic analysis of sorption of aqueous analytes into polymer coatings used with guided SH-SAW sensors. *IEEE Sensors Journal*, v. 5, n. 6, p. 1175–1184, 2005.
- JÚNIOR, E. J. P. Análise de equações de estado para polímeros. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- 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, n. 9, p. 2643–2648, 2004.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n. 5, p. 799–805, 1993.
- KRSKA, R.; TAGA, K.; KELLNER, R. New IR Fiber-Optic Chemical Sensor for in Situ Measurements of Chlorinated Hydrocarbons in Water. *Applied Spectroscopy*, v. 47, n. 9, p. 5–8, 1993.
- LEITE, D. DE O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 2, p. 9, 2012.

LIDE, D. R. CRC handbook of physics and chemistryCRC, 2001.

LIMA, K. M. G. Sensores ópticos e instrumentação para determinação de contaminantes em águas. Tese (doutorado em Química)- Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

LIMA, M. G. K.; 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. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 125, n. 1, p. 229–233, 2007.

LIMA, S. D. et al. Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. *Revista Ambiente e Agua*, v. 12, n. 2, p. 299–315, 2017.

LINAN, L. Z. et al. Quality control of poly(Methyl methacrylate) to medical purpose by multiple headspace extraction. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 1699–1704, 2013.

LIU, S. et al. Knitting aromatic polymers for efficient solid-phase microextraction of trace organic pollutants. *Journal of Chromatography A*, v. 1450, p. 9–16, 2016.

LOPES, V. SYMONNE DE M. Avaliação preliminar da contaminação por BTEX, em água subterrânea de poços tubulares, no município de Natal/RN. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

LU, R. et al. IR-ATR chemical sensors based on planar silver halide waveguides coated with an ethylene/propylene copolymer for detection of multiple organic contaminants in water. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 52, n. 8, p. 2265–2268, 2013.

LU, R. et al. High-sensitivity infrared attenuated total reflectance sensors for in situ multicomponent detection of volatile organic compounds in water. *Nature Protocols*, v. 11, n. 2, p. 377–386, 2016.

MACEDO, J. M.; REIS, M. G.; BASTOS, W. R. Preparação de rotina analítica para determinação de benzeno,tolueno e xileno (btx) nas águas subterrâneas de Porto Velho, Rondônia. *Journal of Basic Education, Technical and technological*, v. 2, n. 2, p. 63–73, 2015.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.

MARTINS, C. R.; LOPES, A. W.; ANDRADE, B. J. Solubilidade das Substâncias Orgânicas. *Quim. Nova*, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, 2013.

MCCUE, R. P. et al. Modular fibre optic sensor for the detection of hydrocarbons in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 114, n. 1, p. 438–444, 2006.

MCDONAGH, C.; BURKE, C. S.; MACCRAITH, B. D. *Optical Chemical Sensors*.

- Chemical Reviews, v. 108, n. 2, p. 400–422, 2008.
- MCMURRY, J. Química orgânica. 6º ed. São Paulo, 2005.
- MENÉNDEZ, J. C. F. et al. Static headspace , solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, v. 415, n. 1–2, p. 9–20, 2000.
- MERCK. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQBrasil, 2015.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. Métodos de química teórica e modelagem molecular. [s.l.] Editora Livraria da Física, 2007.
- OLIVEIRA, V. M. S. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2008.
- OLIVEIRA, D. R. DE. Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- ORTOLAN, A. O. Apostila de práticas de química computacional. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
- PARTRIDGE, M. et al. Long period grating based toluene sensor for use with water contamination. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 203, p. 621–625, 2014.
- PEJCIC, B. et al. Direct quantification of aromatic hydrocarbons in geochemical fluids with a mid-infrared attenuated total reflection sensor. *Organic Geochemistry*, v. 55, p. 63–71, 2013.
- PIZZOLATTI, M. G. Textos curriculares de Análise Orgânica. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAjKoAI/apostila-espectroscopia-no-infra-vermelho>>. Acesso em: 3 maio. 2017.
- PLIEGO, J. R. Modelos contínuos do solvente: Fundamentos. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 535–542, 2006.
- REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of chromatography. A*, v. 1116, n. 1–2, p. 1–9, 2006.
- ROCHA, G. B. et al. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 10, p. 1101–1111, jul. 2006.
- ROCHA, W. F. D. C. “ Utilização do sinal analítico líquido para validação de modelos de calibração multivariada através do cálculo de figuras de mérito e de cartas de controle ”. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- ROY, G.; MIELCZARSKI, J. A. Infrared detection of chlorinated hydrocarbons in water at ppb levels of concentrations. *Water Research*, v. 36, n. 7, p. 1902–1908, 2002.

- SÁNCHEZ, V. H. Desarrollo de biosensores para la detección de hidrocarburos aromáticos en aguas marinas. [s.l.] Universidad de Granada, 2016.
- SANTOS, M. C. S. Utilização da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e quimiometria na identificação do café torrado e moído adulterado. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2005.
- SARAFRAZ-YAZDI, A.; VATANI, H. A solid phase microextraction coating based on ionic liquid sol-gel technique for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples using gas chromatography flame ionization detector. *Journal of Chromatography A*, v. 1300, 2013.
- SILVA, A. M. S. Fases sensoras de PVC para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos e clorados em águas utilizando espectroscopia no infravermelho médio. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- SILVA, A. M. S. et al. A PVC sensing phase for determination of BTEX in water employing mid-infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, v. 46, n. 1, p. 39–44, 2008.
- SILVA, A. M. S. et al. Effect of plasticizers on a PVC sensing phase for evaluation of water contamination by aromatic hydrocarbons and fuels using infrared spectroscopy. *Sensors and Actuators B : Chemical*, v. 139, p. 222–230, 2009.
- SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1635–1643, 2009.
- SILVA, J. A. B. DA. Compostos de Coordenação Oxo-Diperoxo de Molibdênio (Quirais) e a Oxidação de Sulfetos. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2004.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espetrométrica de compostos orgânicos. 7º ed. [s.l.] Ltc, 2007.
- SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica. 8º ed. São Paulo: [s.n.].
- SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica 1. 6 ed ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- STACH, R. et al. Mid-Infrared Spectroscopic Method for the Identification and Quantification of dissolved Oil components in marine environments. *Analytical Chemistry*, v. 87, p. 12306–12312, 2015.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *Journal of Computational Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 221–264, mar. 1989.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, out. 2007.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, n. 1, p. 1–32, jan. 2013.

- STEWART, J. J. P. MOPAC2016 (Molecular Orbital PACkage), 2016.
- SU, R. et al. Development of high internal phase emulsion polymeric monoliths for highly efficient enrichment of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from large-volume water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1405, p. 23–31, 2015.
- TRZESNIAK, D. Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.
- VARANDAS, A. J. C. Química teórica & computacional: Aplicações em estrutura e dinâmica molecular. *Química*, v. 47, p. 22–29, 1992.
- VASCONCELOS, B. DA S. et al. Áreas contaminadas por postos de combustível e medidas de remediação no município de São B. do Campo. *Saúde Meio Ambiente*, v. 3, n. 1, p. 73–83, 2014.
- VELAYUTHAM, T. S. et al. Theoretical and experimental approach on dielectric properties of ZnO nanoparticles and polyurethane / ZnO nanocomposites. *Applied Physics*, v. 112, p. 10, 2012.
- VIANA, L. C. Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de Eucalyptus. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2008.
- VON EHRENSTEIN, O. S. et al. In utero exposure to toxic air pollutants and risk of childhood autism. *Epidemiology*, v. 25, n. 6, p. 851–858, 2014.
- WHITE, C. et al. Development of a plasticizer-poly (methyl methacrylate) membrane for sensing petroleum hydrocarbons in water. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 193, p. 70–77, 2014.
- WILLENBACHER, N.; LEBEDEVA, O. V. Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and products. In: BENEDEK, I.; FELDSTEIN, M. M. (Eds.). *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*. [s.l.], p. 4-1-18, 2008.
- YANG, J.; RAMESH, A. Membrane-introduced infrared spectroscopic chemical sensing method for the detection of volatile organic compounds in aqueous solutions. *Analyst*, v. 130, n. 3, p. 397–403, 2005.
- YANG, J.; TSAI, S. Cooled internal reflection element for infrared chemical sensing of volatile to semi-volatile organic compounds in the headspace of aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*, v. 462, n. 2, p. 235–244, 2002.
- YOUNG, D. C. COMPUTATIONAL CHEMISTRY: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. [s.l.], v. 9, 2001.