



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO PARA A DETERMINAÇÃO
DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS EMPREGANDO A
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

Jackson da Silva Albuquerque

**Recife - PE
Fevereiro, 2004**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO PARA A DETERMINAÇÃO
DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS EMPREGANDO A
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

Jackson da Silva Albuquerque

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Meio Ambiente

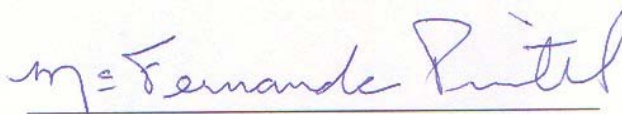
Orientadoras: Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel
Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

**Recife - PE
Fevereiro, 2004**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUIMICA

TÍTULO: “DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS EMPREGANDO A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)”.


Aluno: JACKSON DA SILVA ALBUQUERQUE



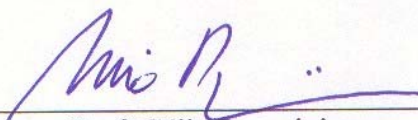
Profª Maria Fernanda Pimentel
-Orientadora-



Profª. Valdinete Lins da Silva
- co-orientadora-



Prof. Florival Rodrigues Caryalho
-examinador interno-



Prof. Célio Pasquini
- examinador externo-

Dedico este trabalho a Deus, a meus pais, minhas irmãs, minha madrinha-tia, minha sobrinha, minha avó e aos meus verdadeiros amigos por todo amor, apoio e confiança.

"Se o homem não sabe a que porto se dirige, nenhum vento lhe será favorável".

Filósofo Sêneca

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras Profa. Maria Fernanda Pimentel, Profa. Valdinete Lins da Silva e ao Prof. Mohand Benachour pela dedicação no decorrer do meu trabalho.

Aos Professores Ivo M. Raimundo Jr., Célio Pasquini e Jarbas J. R. Rohwedder do Instituto de Química da Unicamp, que colaboraram de forma ativa com este trabalho, disponibilizando o laboratório para realização de todos meus experimentos.

À Profa. Inez Valéria Pagotto Yoshida do Instituto de Química da Unicamp que me ajudou na escolha e no desenvolvimento da fase sensora de silicena.

Ao Prof. Wilson de Figueredo Jardim do Instituto de Química da Unicamp que cedeu o laboratório para realização de várias análises.

À amiga Simone Simões que colaborou muito no desenvolvimento do meu trabalho.

Aos amigos do GIA – Grupo de Instrumentação e Automação, do Instituto de Química da Unicamp, pela força e paciência.

Às colegas Márcia Cristina Bisinoti e Gislaine Ghiselli pelo auxílio nas determinações de carbono orgânico total.

A todos meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente para realização do meu trabalho.

À CAPES/PROCAD e ao FINEP/CTPETRO pela bolsa concedida e pelos recursos para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xiv
Resumo	xvi
Asbtract	xvii
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
2.1. Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	4
2.1.1. Histórico	4
2.1.2. Fundamentação Teórica	5
2.1.2.a Oscilador harmônico	5
2.1.2.b Oscilador anarmônico	7
2.1.2.c Bandas de absorção na região do Infravermelho Próximo (NIR)	9
2.1.3. Aplicações	9
2.1.4. Aplicações do NIR para determinação de hidrocarbonetos em matrizes aquosas	10
2.2. Análise por componentes principais (PCA)	11
2.3. Transporte de massa em sistemas Líquido/Sólido	14
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	19
3.1. Estudos preliminares para seleção do material polimérico da fase sensora	19
3.2. Preparação das soluções aquosas de hidrocarbonetos	20
3.3. Sistema sensor-NIR	20
3.4. Otimização do sensor	22
3.4.1. Diâmetro da fase sensora	22
3.4.2. Caminho óptico	22
3.4.3. Regeneração da fase sensora de silicona	23
3.4.3.a Regeneração com aquecimento	23
3.4.3.b Regeneração à temperatura ambiente	23
3.5. Avaliação do tempo de resposta dinâmica do sensor	23
3.6. Aplicação do sensor em amostras de água contaminadas com gasolina e óleo diesel	27
3.7. Aplicação do sensor em campo	27
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	29
4.1. Material polimérico da fase sensora	29
4.2. Espectro da silicona	29
4.3. Interferência da banda OH da água	30
4.4. Otimização do sensor	32
4.4.1. Diâmetro da fase sensora	32
4.4.2. Caminho óptico	32
4.4.3. Regeneração da fase sensora de silicona	33
4.4.3.a Regeneração à temperatura ambiente	33
4.4.3.b Regeneração com aquecimento	34

4.5. Espectros dos compostos BTEX em solução aquosa	35
4.6. Determinação do tempo de resposta do sensor	38
4.7. Análise por componentes principais (PCA)	41
4.8. Aplicação do sensor em amostras de águas contaminadas com gasolina e óleo diesel	44
4.9. Aplicação do sensor em uma amostra de água subterrânea contaminada por hidrocarboneto de petróleo	53
4.10. Aplicação do sensor em campo	55
Conclusões e Perspectivas	60
Referências Bibliográficas	62
Apêndice A	66
Apêndice B	67
Anexo	71
1. Resumo apresentado no Congresso Brasileiro de Química – ABQ 2003	72
2. Resumo apresentado no 12º Encontro de Química Analítica – ENQA 2003	73
3. Resumo aceito para a 7 th Conference on Optical Chemical Sensor and Biosensors VII Europt(r)ode 2004	74
4. Resumo aceito para o Congresso Brasileiro de Eng ^a Química – COBEQ 2004	75
5. Artigo que a ser submetido a uma Revista Internacional	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Esquema do modelo harmônico (A) e anarmônico (B) para energia potencial de uma molécula diatômica. d_e é a distância de equilíbrio ($U = \text{mínimo}$).	6
Figura 2.2:	Gráfico de um conjunto de dados bidimensionais ($\lambda_1\lambda_2$), mostrando os eixos das componentes principais (PC1 e PC2).	14
Figura 3.1:	Fase sensora de silicóna na sonda de transfectância.	20
Figura 3.2:	Ilustração do sistema sensor-NIR. (A) Espectrofotômetro NIR; (B) Sonda de transfectância com a fase sensora de silicóna; (C) Reator de vidro de 500 mL; (D) Agitador mecânico com velocidade de 600rpm.	21
Figura 3.3:	Modelo de transferência da espécie química do filme líquido (solução de hidrocarboneto) para o meio sólido (PDMS).	25
Figura 4.1:	Espectro de referência NIR da fase sensora de silicóna.	30
Figura 4.2:	Comparação dos espectros NIR da solução aquosa de tolueno com e sem o uso da fase sensora de silicóna (a); comparação do espectro da água deionizada com o espectro do tolueno puro (b).	31
Figura 4.3:	Espectros obtidos, após imersão da sonda com a fase sensora de silicóna em água deionizada durante um período de tempo de 240 minutos.	31
Figura 4.4:	Resposta do sensor em função do diâmetro da fase sensora de silicóna (solução aquosa de tolueno - 300 mg L^{-1} , caminho óptico de 10 mm, $\lambda = 1672 \text{ nm}$).	32
Figura 4.5:	Resposta do sensor em função do caminho óptico (solução aquosa de tolueno - 300 mgL^{-1} , diâmetro da fase sensora de 3,2 mm, $\lambda = 1672 \text{ nm}$).	33
Figura 4.6:	Sinais analíticos em função do tempo obtidos com soluções aquosas de tolueno em diferentes concentrações (diâmetro da fase sensora de 3,2 mm e caminho óptico de 10 mm, $\lambda = 1672 \text{ nm}$).	34
Figura 4.7:	Espectros obtidos a cada 2,5 min com a sonda imersa em solução de 200 mg L^{-1} de tolueno até o equilíbrio ser atingido (a); Espectros obtidos após a fase sensora ter sido regenerada em estufa a 60°C por 30 minutos (b).	34
Figura 4.8:	Espectros NIR de soluções aquosas de benzeno (137 mg L^{-1}), tolueno (146 mg L^{-1}), etilbenzeno (98 mg L^{-1}) e <i>m</i> -xileno (74 mg L^{-1}) usando fase sensora de silicóna, no tempo de 60 minutos.	35

- Figura 4.9: Espectros NIR da primeira derivada de soluções aquosas de benzeno (137 mg L^{-1}), tolueno (146 mg L^{-1}), etilbenzeno (98 mg L^{-1}) e *m*-xileno (74 mg L^{-1}) usando a fase sensora de sílica, no tempo de 60 minutos. 66
- Figura 4.10: Sinal de absorvância em função do tempo registrado pelo sistema sensor-NIR para soluções aquosas dos hidrocarbonetos: benzeno (a); tolueno (b); etilbenzeno (c); *m*-xileno (d) com diâmetro da fase sensora de 3,2 mm e caminho óptico de 10 mm. 36
- Figura 4.11: Comparação entre os tempos de resposta do sensor à base de PDMS para soluções aquosas de hidrocarbonetos aromáticos. 37
- Figura 4-12: Curvas analíticas dos hidrocarbonetos: benzeno, B (a); tolueno, T (b); etilbenzeno, EB (c); *m*-xileno, MX (d) no tempo de contato de 30, 30, 100 e 100 minutos, respectivamente, obtidas com o sensor (diâmetro da fase sensora de 3,2 mm e caminho óptico de 10 mm). 38
- Figura 4.13: Curva $-\ln(1-C_{HP}/C_{HS})$ em função do tempo para o Benzeno. 67
- Figura 4.14: Curva $-\ln(1-C_{HP}/C_{HS})$ em função do tempo para o Tolueno. 68
- Figura 4.15: Curva $-\ln(1-C_{HP}/C_{HS})$ em função do tempo para o Etilbenzeno. 69
- Figura 4.16: Curva $-\ln(1-C_{HP}/C_{HS})$ em função do tempo para o *m*-Xileno. 70
- Figura 4.17: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno e as misturas com BTEX e BX. 42
- Figura 4-18: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno e as misturas com BTEX e BX após seleção das variáveis (1350 nm - 1434 nm e 1656 nm - 1692 nm). 43
- Figura 4.19: Espectros NIR de amostras de água contaminadas com gasolina A (a) e gasolina C (b) usando a fase sensora de diâmetro de 3,2 mm e caminho óptico de 10 mm. 44
- Figura 4.20: Espectros NIR de uma amostra de água contaminada com óleo diesel (fase sensora de diâmetro de 3,2 mm e caminho óptico de 10 mm). 45
- Figura 4.21: Espectros NIR de uma amostra aquosa de 1% em etanol, usando a fase sensora de sílica (a); curva de absorvância em função do tempo em $\lambda = 1394 \text{ nm}$ (b). 45
- Figura 4.22: Curva analítica das amostras de água contaminadas com gasolina C no comprimento de onda de 1664 nm e tempo de 100 min. 46

- Figura 4.23: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolinas A e C e óleo diesel. 47
- Figura 4.24: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolinas A e C e óleo diesel após a seleção de variáveis. 48
- Figura 4.25: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, óleo diesel no intervalo de tempo de 200 min a 310 min. 49
- Figura 4.26: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, óleo diesel, benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno. 50
- Figura 4.27: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, óleo diesel, benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno após a seleção de variáveis (1628 nm - 1696 nm). 51
- Figura 4.28: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno. 52
- Figura 4.29: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com gasolina A, gasolina C, benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno após a seleção de variáveis (1648 nm - 1700 nm). 53
- Figura 4-30: Espectro NIR da amostra de água subterrânea contaminada por hidrocarboneto de petróleo. (a) região de 1670 nm - 1676 nm; (b) região de 1732 nm - 1736 nm. 54
- Figura 4-31: Curva de absorvância em função do tempo da amostra de água subterrânea contaminada por hidrocarboneto de petróleo na região de 1670 nm - 1676 nm. 55
- Figura 4-32: Gráfico dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas contaminadas com benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno, as misturas BTEX e BX e a amostra real após a seleção de variáveis (1170 nm – 1218 nm e 1642 nm - 1692 nm). 56
- Figura 4.33: Curva absorvância em função do tempo de uma solução aquosa de tolueno monitorada em batelada, empregando-se uma fase sensora com diâmetro de 3,2 mm e caminho óptico de 10 mm no comprimento de onda de 1672 nm. 57
- Figura 4.34: Gráficos dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas de gasolinas A e C e óleo diesel. 58

Figura 4.35: Gráficos dos escores (a) e *loadings* (b) das amostras aquosas de gasolinas A e C e óleo diesel após a seleção de variáveis (1380 nm - 1420 nm e 1666 nm - 1700 nm). 59

LISTA DE TABELA

Tabela 01 – Resultados da constante da sonda e do tempo de resposta para os hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e <i>m</i> -xileno.	39
--	----

NOMENCLATURA

a	Constante para dada molécula
<i>A</i>	Absorbância
A	Matriz A de dados
C	Concentração
d	Distância
<i>D</i>	Energia de dissociação
D	Constante de difusão
E	Matriz dos resíduos
E	Energia
h	Hora
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>j</i>	Fluxo difusional
l	Deslocamento dos átomos
k	Constante de força
<i>k</i>	Constante da sonda
<i>m</i>	Massa
P	Matriz dos pesos ou <i>loadings</i>
r	Distância entre os átomos
R	Coefficiente de correlação
S	Matriz da variância
T	Matriz dos escores
t	Tempo
U	Energia Potencial
U	Matriz
V	Matriz correspondente aos autovetores
X	Matriz
x	Coordenada linear na direção x
<i>x</i>	Constante de anarmonicidade
y	Coordenada linear na direção y
z	Coordenada linear na direção z (axial)

Letras gregas

α	Coefficiente de partição
δ	Espessura do meio sólido
λ	Comprimento de onda
ν	Número quântico vibracional
μ	Massa reduzida
π	Número pi (3,1416...)
θ	Coordenada angular
σ	Desvio padrão
τ	Tempo de resposta do sensor
ν	Frequência vibracional da ligação

Sobrescritos

t Transposta

Subscritos

e Equilíbrio
 HL Hidrocarboneto no líquido
 HP Hidrocarboneto no polímero
 HS Hidrocarboneto na superfície do polímero
 m Modo vibracional m
 n linha
 P Polímero
 p Coluna
 q Número de componentes principais
r Modo vibracional *r*
rs Modos vibracionais *r* e *s*
s Modo vibracional *s*
 VIB Vibracional
 ∞ Solução aquosa

Siglas

ANP Agência Nacional do Petróleo
 MAPA Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
 CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente
 LQA Laboratório de Química Ambiental
 IQ Instituto de Química
 UNICAMP Universidade Estadual de Campinas

Abreviaturas

AOTF Filtro-Óptico-Acústicos
 ATR Attenuated Total Reflectance
 BTEX Benzeno Tolueno Etilbenzeno e Xilenos
 BX Benzeno e *m*-xileno
 FTIR Fourier Transform Infrared
 HC Hidrocarbonetos
 IR Infravermelho
 NIR Infravermelho Próximo
 NIR-EFA Near-Infrared Evanescent Field Absorption
 PCA Análise por componentes principais
 PC Componente principal
 PDMS Polidimetilsiloxano
 PLS Partial Least Squares (Regressão por Quadrados Mínimos Parciais)
 PVC Cloreto de Polivinila
 REPLAN Refinaria Paulínea
 SVD Decomposição em valores singulares
 TOC Analisador de Carbono Total

RESUMO

A contaminação de águas subterrâneas e superficiais com poluentes orgânicos, como os hidrocarbonetos presentes nos derivados de petróleo, causa um perigo potencial à saúde das populações, tornando-se necessário à avaliação contínua dos níveis de concentração destas substâncias. Para isso, é importante o desenvolvimento de técnicas analíticas de baixo custo para o monitoramento contínuo e remoto de águas de drenagem contaminadas e para o controle de efluentes industriais. Os hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX), são os constituintes da gasolina mais solúveis em água e, assim, podem se difundir com facilidade no lençol freático. A espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIR) vem sendo adotada em várias áreas, como na agricultura, nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e petroquímicas, por ser uma técnica simples, rápida, não-destrutiva e de baixo custo. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um sensor óptico à base de uma fase sensora de silicóna acoplada a um espectrofotômetro NIR (Infravermelho Próximo) para a determinação de BTEX em amostras aquosas. Inicialmente foram avaliados diferentes tipos de silicóna com características apropriadas para construção do sensor, como transparência e plasticidade, tendo-se selecionado a silicóna à base de Polidimetilsiloxano (PDMS). Um estudo dinâmico foi efetuado para avaliação do tempo de resposta da sonda para cada constituinte dos BTEX, adotando-se a resposta da sonda como sendo de um sistema de primeira ordem. Com este estudo, comprovou-se que o sistema tem um comportamento de primeira ordem, tornando válido o modelo proposto para a difusão de hidrocarbonetos aromáticos em silicóna à base de PDMS. Os tempos de resposta para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno foram de 0,48 h, 1,34 h, 2,00 h e 1,97 h, respectivamente. Realizando-se uma análise por componentes principais dos dados espectrais obtidos para cada composto individualmente, misturas contendo BTEX e amostras contaminadas por gasolina e diesel, verificou-se que é possível distinguir se uma amostra aquosa tem um dos aromáticos em estudo e se a mesma foi contaminada por gasolina ou óleo diesel. Diante disso, pode-se concluir que o sistema sensor-NIR pode ser utilizado para determinação qualitativa de hidrocarbonetos aromáticos em águas superficiais e subterrâneas.

Palavras-Chave: NIR, sensor óptico, PDMS, silicóna, hidrocarbonetos aromáticos, BTEX, difusão, PCA.

ABSTRACT

The contamination of groundwater and superficial water with organic pollutants, such as the hydrocarbons contained in the petroleum derivatives, is a potential hazard to the health of living organisms, making the continuous evaluation of the concentration levels of these substances in water necessary. For this purpose, the development of less expensive analytical techniques for both the continuous and remote monitoring of contaminated draining water and the control of industrial effluents is important. Aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene and the xylenes (BTEX), are the most water-soluble constituents of gasoline and, therefore, they can easily diffuse in the aquifer. Near Infrared (NIR) Spectroscopy has been employed in several areas, such as in agriculture and in the food, pharmaceutical, chemical and petrochemical industries, because it is a simple, fast, low cost and non-destructive technique. This dissertation aim at the development of an optical sensor based on a silicone sensing phase adapted to a NIR spectrophotometer for determination of BTEX in water samples. Initially, different types of silicones were evaluated for the construction of the sensor after considering their characteristics, such as transparency and plasticity; a polydimethylsiloxane (PDMS)-based silicone was shown to be suitable. A dynamic study was carried out in order to evaluate the response time for each compound of BTEX, assuming the sensor response as first order. This study confirmed that the system showed a first order behaviour, validating the model proposed for diffusion of aromatic hydrocarbons in PDMS-based silicone. Response times for benzene, toluene, ethylbenzene and *m*-xylene were 0.48 h, 1.34 h, 2.00 h and 1.97 h, respectively. Principal Component Analysis (PCA) of the spectral data of aqueous solutions of the analytes, of aqueous mixtures containing BTEX and water samples contaminated with gasoline and diesel fuel revealed that can be determined if the water contains one or more of the aromatic hydrocarbons and if it is contaminated by gasoline or diesel fuel. Therefore, it can be concluded that a NIR-sensor system can be employed for qualitative determination of aromatic hydrocarbons in groundwater and superficial water.

Keywords: NIR, optical sensor, PDMS, silicone, aromatic hydrocarbons, BTEX, diffusion, PCA