



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE
JUIZ DE FORA**

*MESTRADO EM ECOLOGIA APLICADA AO MANEJO E
CONSERVAÇÃO DE RECURSOS NATURAIS*

PROPRIEDADES ÓPTICAS DA ÁGUA
*Identificação de Contaminantes
Contidos por Espectroscopia de
Transmissão*

Orientadora: Profa Dra Maria José Valenzuela Bell
Mestre: Rogê Assis Lima



UFJF – UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PGECOL - Programa de Pós-graduação em Ecologia Aplicada ao Manejo e
Conservação de Recursos Naturais

PROPRIEDADES ÓPTICAS DA ÁGUA
Identificação de Contaminantes Contidos por Espectroscopia de Transmissão

Rogê Assis lima

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ecologia Aplicada a Conservação e Manejo de Recursos Naturais.

Profa. Dra. Maria José Valenzuela Bell.

Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes.

Prof. Dr. Arcilan Assireu.

JUIZ DE FORA - BRASIL
JANEIRO DE 2008

LIMA, ROGÊ ASSIS

**Propriedades Ópticas da Água - Identificação de
Contaminantes Contidos por Espectroscopia de
Transmissão, [Minas Gerais] 2008**

**XVI 118p. 29,7cm (Instituto de Ciências Biológicas /
UFJF, M.Sc., PGECOL, 2008)**

**Dissertação – Universidade Federal de Juiz de Fora,
PGECOL**

1. Água

I. ICB/UFJF II. Título (série)

Dedicatória

Há pouco mais de quinze anos, ainda no século passado, Jeová Deus permitiu que minha vida fosse acometida de uma interferência tão especial e brilhante quanto a própria vida que meus pais Cláudio e Antônia me proporcionaram.

Desde esta ocasião, este acometimento vem sendo algo mais sublime, duradouro e certo que já tive a oportunidade de presenciar e vivenciar até hoje. E durante todos estes anos sempre tive esta bússola ao meu lado, enfrentando todos os desafios e projetos que surgiam.

Dedico todo este trabalho à minha esposa Ana, que foi o maior suporte que eu poderia ter, e também aos meus queridos filhos Juan Pablo e Isabella que apesar de crianças tiveram maturidade suficiente para suportar minha ausência.

Parabéns, vocês permitiram que eu alcançasse mais este objetivo. Nós conseguimos!

Amo Vocês!

“Where there is a will, there will always be a way”.

“Onde há uma vontade, sempre haverá um caminho”.

Anonymous.

Agradecimentos

Agradeço a Jeová Deus pela vida e pela inteligência que possibilitaram meu crescimento interior.

Aos meus pais Cláudio (em memória) e Antônia que dispensaram tempo de suas vidas para me dar carinho e a educação moral que tenho.

A minha esposa Ana que durante toda esta empreitada foi magnífica com seu amor e conselhos revitalizantes.

Aos meus lindos filhos Juan Pablo e Isabella que aceitaram minha ausência com maestria.

A minha orientadora Maria José que me aceitou incondicionalmente desde o início e acreditou que eu pudesse alcançar o objetivo dando-me as diretrizes necessárias. Obrigado pelo voto de confiança.

A minha sogra Vivina, meu cunhado Ramon, minha irmã Ray, ao Ronaldo e sobrinhas pela torcida.

A Profa Dra Maria Cristina e Prof. Dr. Virgílio pelos apoios constantes e conselhos consistentes e pertinentes que recarregaram minhas baterias.

Ao Prof. Dr. Barone e Prof. Dr. Arthur pelos conselhos no saguão do Aeroporto e que muito me fortaleceram.

Aos colegas do laboratório de ótica e dos departamentos de física e biologia pelos momentos de comunhão da vida acadêmica e em especial ao amigo Alex (“Chapa quente”).

Aos colegas da primeira turma de mestrado em Ecologia, em especial ao Zé Carlos e Theo e que comungam de pensamentos como este do Greenpeace:

“Quando a última árvore tiver caído,
Quando o último rio tiver secado,
Quando o último peixe for pescado,
Finalmente, vocês vão entender que:

Dinheiro não se come”.

Greenpeace

Resumo

A relevância da composição da água é um fato indiscutível e suas propriedades são influenciadas pela presença ou não de substâncias.

A água pura é uma substância com características peculiares, mostrando propriedades físicas e comportamento bastante diferenciado. Por ser uma molécula dipolar^a, e das forças intermoleculares do tipo pontes de Hidrogênio, a água apresenta várias propriedades anômalas. Seu ponto de ebulição deveria ser a -200 °C, caso se comportasse como as moléculas com peso molecular semelhante. Outras propriedades também se destacam como viscosidade, tensão superficial e calor específico em valores altos, além de solubilidade de substâncias polares, iônicas e também não iônicas.

Estas características peculiares fazem com que ela seja usada como solvente universal e desta forma acometida da descarga dos mais variados poluentes, industriais ou antropogênicos. Resíduos como metais pesados (Mg, Pb, Hg, Fe, Al, Mn, Cd, Zn, Ni, Cr), cianetos, fenóis, óleos e graxas, amônia, sulfetos, coliformes fecais e cianotoxinas.

Neste estudo analisamos amostras de água destilada, potável e contaminadas a fim de obter a identificação de substâncias nela contidas. Através das propriedades ópticas e baseando-se em espectros da própria água e das substâncias, já realizados por outras equipes científicas, buscou-se detectar picos de absorção e emissão característicos de componentes adicionados à água.

Utilizando a técnica experimental da *Espectroscopia de Transmissão* na região do infravermelho próximo (NIR^b) e o conjunto ótico do SPECORD 61NIR com adaptações periféricas necessárias, analisamos amostras de água potável, água destilada pura e intencionalmente contaminada com: *Cloro, Potássio Fosfato Monobásico, Nitrato de Sódio, Etanol, Fluido para Freio, Gasolina, Óleo Lubrificante e Óleo Diesel*.

Justificado pelos entraves técnicos adjacentes a uma pesquisa, não foi possível identificar picos característicos de todas as substâncias citadas, mas o estudo atingiu objetivo geral de fornecer ferramenta científica para próximos estudos ecológicos usando espectroscopia por absorção e emissão, e o específico de identificar algumas substâncias adicionadas à água.

^a Os dois átomos de hidrogênio de um mesmo lado da molécula;

^b Near Infra Red;

Abstract

The relevance of the compound of water is an unquestionable fact and its properties are influenced, or not, by the presence of certain substances.

Pure water is a substance with uncommon characteristics indicating physical properties and a sufficiently differentiated behavior. For being a dipole molecule, of hydrogen bonding intermolecular forces, water therefore presents several anomalous properties. Its boiling point would have to be -200°C , once its behavior as molecules of similar molecular weight. Other properties should also be emphasized such as viscosity, superficial tension and specific heat in elevated values, other than polar substance solubility, ionic and also nonionic.

These peculiar characteristics define water as a universal solvent, and in this matter attacked by the excretion of a great variety of industrial and anthropogenic pollutants. Residues such as heavy metals (Mg, Pb, Hg, Fe, Al, Mn, Cd, Zn, Ni, Cr) Cyanides, Phenols, oils and lubricants, ammonia, sulfides, fecal coliforms, Cyan Toxins.

In this study we analyzed distilled, potable and contaminated water samples in order to obtain the identification of enclosed substances. Through optical properties based on proper spectra of water and of the substances, already accomplished by other science staffs, we searched to detect the absorption peaks and characteristic emission of the components added to the water.

Making use of the *Spectroscopic Transmission* experimental technique in the near infrared region (NIR) and the optical entirety of the SPECORD 61NIR with necessary peripheral adaptations, we analyzed samples of potable water, pure distilled water and intentionally contaminated with: *Chlorine, Monobasic Potassium Phosphate, Sodium Nitrate, Ethanol, brake fluid, Gasoline, Oil Lubricant and diesel fuel.*

Justified by the adjacent technical obstacles within a research, it was not possible to identify characteristic peaks of all the mentioned substances, but this study achieved the general objective to provide a scientific instrument for the near ecological studies employing absorption and emission spectroscopy and the specificity of identifying some substances added to water.

Sumário

Ficha catalográfica.	ii
Dedicatória.	iii
Agradecimentos.	iv
Resumo.	v
Abstract.	vi
Índice de Figuras.	xi
Índice de Tabelas.	xvi
Introdução.	1
Capítulo I - <i>Conceitos teóricos básicos.</i>	2
1.1 Conceitos gerais sobre a água.	2
1.1.1 Introdução.	2
1.1.2 Estrutura da água.	3
1.1.3 Propriedades da água.	5
1.1.4 Água: Sua relação com o planeta.	7
1.1.4.1 Parâmetros físicos.	10
1.1.4.2 Parâmetros químicos.	11
1.1.5 Água do Lago Batata (<i>localização e importância do lago</i>).	19
1.2 Conceitos básicos sobre espectroscopia.	20
1.2.1 Introdução.	20
1.2.2 Intensidade de radiação e espectrofotômetro.	22
1.2.3 Densidade de energia e resolução do aparelho.	23
1.2.4 Radiação monocromática.	23
1.2.5 Classificação dos métodos óticos de absorção.	24
1.2.6 Mecanismo de absorção e emissão.	25
1.3 Lei de Lambert-Beer	28
1.4 Vibração e absorção da água.	35
1.4.1 O espectro da água líquida.	37
1.5 Instrumentos utilizados em espectroscopia.	39
1.5.1 Espectrofotômetros.	39
1.5.1.1 Fonte de energia radiante.	40
1.5.1.2 Monocromadores.	41
a – prismas.	41
b – grades ou redes de difração.	43

1.5.1.3 Detectores.	46
a – tubo fotomultiplicador.	47
b – arranjo de diodos.	48
1.5.2 Espectrofluorímetros.	50
1.5.2.1 Espectrofluorímetros estacionários.	51
a – fontes de radiação.	52
b - esquema óptico do espectrofluorímetro fotoestacionário. . .	53
1.6 Artigos utilizados como orientação.	54
1.6.1 Artigo I.	55
1.6.2 Artigo II.	55
1.6.3 Artigo III.	57
Capítulo II – <i>Materiais e métodos.</i>	58
2.1 Introdução	58
2.2 Transmitância.	58
2.3 Specord 61 NIR.	59
2.4 Motor de passo.	62
2.5 Chopper	62
2.6 Lock-in	63
2.7 Conversor analógico digital.	65
2.8 Software para aquisição de dados.	66
2.9 Rotina.	68
2.9.1 Preparação das amostras e calibração.	68
2.2.2 Procedimentos para medidas.	69
Capítulo III Resultados e Discussão.	70
3.1 Introdução.	70
3.1.1 Sinopse de funções orgânicas.	70
3.2 Resultados e Discussão.	71
3.2.1 Água da torneira.	71
3.2.1.1 Resultado.	72
3.2.1.2 Discussão.	72
3.2.2 Água Destilada.	73
3.2.2.1 Resultado.	73
3.2.2.2 Discussão.	74
3.2.3 Hipoclorito de Cálcio (Cloro ativo), Nitrito de Sódio e Potássio Fosfato Monobásico.	75

3.2.3.1 Resultados.	75
3.2.3.1.1 Água destilada e Cloro ativo de 5500 a 8000 cm^{-1}	75
3.2.3.1.2 Água destilada e Nitrito de Sódio de 5500 a 8000 cm^{-1}	76
3.2.3.1.3 Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico de 5500 a 8000 cm^{-1}	76
3.2.3.1.4 Água destilada e Cloro ativo de 3000 a 5000 cm^{-1}	77
3.2.3.1.5 Água destilada e Nitrito de Sódio de 3000 a 5000 cm^{-1}	78
3.2.3.1.6 Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico de 3000 a 5000 cm^{-1}	79
3.2.3.1.7 Água destilada de 3000 a 5000 cm^{-1}	79
3.2.3.2 Discussão.	80
3.2.4 Água Ultrapura e Água do Lago Batata.	80
3.2.4.1 Resultado.	80
3.2.4.1.1 Água Ultrapura de 3000 a 8000 cm^{-1}	81
3.2.4.1.2 Água do Lago Batata de 3000 a 8000 cm^{-1}	81
3.2.4.2 Discussão.	82
3.2.5 Álcool Etílico Hidratado Combustível e Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico.	83
3.2.5.1 Resultados.	83
3.2.5.1.1 Água destilada e AEHC de 3000 a 8000 cm^{-1}	83
3.2.5.1.2 Água destilada e AEHD de 3000 a 8000 cm^{-1}	84
3.2.5.1.3 Água destilada e AEHC de 5400 a 7000 cm^{-1}	85
3.2.5.1.4 Água destilada e AEHD de 5400 a 7000 cm^{-1}	86
3.2.5.1.5 Água destilada de 5400 a 7000 cm^{-1}	87
3.2.5.1.6 Álcool Etílico Hidratado Combustível de 3000 a 8000 cm^{-1}	87
3.2.5.1.7 Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico de 3000 a 8000 cm^{-1}	88
3.2.5.2 Discussão.	89
3.2.6 Propanona (Acetona pura)	90
3.2.6.1 Resultados.	90
3.2.6.1.1 Água destilada e Acetona pura de 3000 a 8000 cm^{-1}	91
3.2.6.1.2 Água destilada e Acetona pura de 5400 a 7000 cm^{-1}	92
3.2.6.1.3 Acetona pura de 3000 a 8000 cm^{-1}	92
3.2.6.2 Discussão.	93
3.2.7 Fluido para freio automotivo.	95
3.2.7.1 Resultados.	95

3.2.7.1.1	Água destilada e Fluido para freio de 5400 a 7000 cm^{-1}	95
3.2.7.1.2	Fluido para freio de 3000 a 8000 cm^{-1}	97
3.2.7.2	Discussão	98
3.2.8	Gasolina comum	100
3.2.8.1	Resultados	100
3.2.8.1.1	Água destilada e Gasolina Comum de 3000 a 5000 cm^{-1}	101
3.2.8.1.2	Gasolina Comum de 3000 a 5000 cm^{-1}	102
3.2.8.2	Discussão	103
3.2.9	Óleo Lubrificante	104
3.2.9.1	Resultados	104
3.2.9.1.1	Água destilada e Óleo lubrificante para motor de 3000 a 5000 cm^{-1}	105
3.2.9.1.2	Óleo lubrificante de 3000 a 5000 cm^{-1}	105
3.2.9.2	Discussão	106
3.2.10	Óleo Diesel	107
3.2.10.1	Resultados	107
3.2.10.1.1	Água destilada e Óleo Diesel de 3000 a 5000 cm^{-1}	107
3.2.10.1.2	Óleo Diesel de 3000 a 5000 cm^{-1}	108
3.2.10.1.3	Água destilada (100%) e Óleo Diesel (0%)	109
3.2.10.1.4	Água destilada (75%) e Óleo Diesel (25%)	109
3.2.10.1.5	Água destilada (50%) e Óleo Diesel (50%)	110
3.2.10.1.6	Água destilada (25%) e Óleo Diesel (75%)	110
3.2.10.1.7	Água destilada (0%) e Óleo Diesel (100%)	111
3.2.10.3	Discussão	111
Capítulo IV	– Conclusão	115
Referências Bibliográficas		118

Índice de figuras

<i>Número</i>	<i>página</i>
1.1.1 - Blocos de gelo polar	2
1.1.2 - Estrutura da água	4
1.1.3 - Solubilização do NaCl em água	5
1.1.4 - Solubilização de substâncias polares	6
1.1.5 - A polaridade da água muda completamente em altas temperaturas e pressão. O mesmo não ocorre com o etanol	6
1.1.6 – Foto do Lago Batata junto à margem do Rio Trombetas.	20
1.2.1 – Espectro eletromagnético (adaptado de Cooper, 1977)	21
1.2.2 – Mecanismo de absorção e emissão da luz para uma corpo qualquer, por exemplo o vermelho	22
1.2.3 – Absorção e emissão da radiação	25
1.2.4 – Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio	26
1.3.1 – Absorção de luz por uma amostra	31
1.3.2 - Gráfico representativo da lei de Lambert-Beer demonstrando os limites da linearidade	33
1.3.3 – Escala da relação entre Transmitância % e Absorbância.	34
1.3.4 – Representação da lei de Beer com $\lambda = 545\text{nm}$ e caminho ótico de 1cm . . .	34
1.4.1 – Principais vibrações da molécula de água	36
1.4.2 – Espectro da água líquida	38
1.5.1 - Emissão espectral das lâmpadas de Deutério, com resposta melhor = UV (<350nm)	40
1.5.2 - Emissão espectral das lâmpadas de Tungstênio-Halogênio ou Tungstênio, com resposta melhor = Vis/NIR (>350nm)	40
1.5.3 - Emissão espectral das lâmpadas de Mercúrio, com faixas espectrais bem definidas e ideal para calibração	40
1.5.4 – Monocromador de prisma	42
1.5.5 – Monocromador de rede	44
1.5.6 – Esquema e foto de um prisma	45
1.5.7 – Esquema e foto de uma rede de difração	45
1.5.8 - Esquema geral de um monocromador e foto do modelo DK480	45
1.5.9 - Esquema e fotografia do tubo fotomultiplicador HAMAMATSU - R928	48
1.5.10 - Esquema de um arranjo de diodo e foto do componente	48
1.5.11 - Seção transversal de um fotodiodo comum de silício	49
1.5.12 - Espectrofotômetros com Arranjo de diodo e com Fotomultiplicador	50
1.5.13 - Espectros eletrônicos de absorção (vermelho), excitação (preto) e	

fluorescência (azul) com comprimento de onda de excitação 350nm e comprimento de onda de emissão = 410nm	51
1.5.14 - a) Espectro de emissão de uma lâmpada de Xenônio; b) Espectro de emissão de uma lâmpada de Mercúrio;c) Detalhe das regiões ultravioleta e visível de uma lâmpada de Xenônio	52
1.5.15 - Lâmpada de mercúrio de arco curto e pressão alta, de 150 W de potência	53
1.5.16 - Esquema óptico de um espectrofluorímetro modelo SLM-500 Aminco . . .	54
2.1.1 - Emissão espectral das lâmpadas de Tungstênio-Halogênio ou Tungstênio, com resposta melhor = Vis/NIR (>350nm)	59
2.1.2 - Desenho esquemático do conjunto ótico original do SPECORD 61 NIR . . .	60
2.1.3 - Desenho esquemático do conjunto ótico do SPECORD 61 NIR e adaptado para este trabalho	60
2.1.4 – Espectros de Transmitância dos filtros do SPECORD 61 NIR	61
2.1.5 – Foto do chopper utilizado	63
2.1.6 - Alguns exemplos de chopper com o número de paletas diferentes	63
2.1.7 - Diagrama simplificado do processo de preparação para amplificação pelo Lock-in	64
2.1.8 - Diagrama da entrada do sinal do detector sincronizado com a referência gerada pelo chopper	64
2.1.9 - Foto do Lock-in SR530 da Stanford Research Systems	65
2.1.10 - Imagens do programa de aquisição de espectros.	66
2.1.11 - Diagrama mostrando a montagem experimental.	67
2.1.12 – Cubeta de amostras.	68
3.2.1 – Espectros da água da torneira na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	72
3.2.2 – Espectro adaptado da água líqüida para comparação.	73
3.2.3 – Espectros da água destilada na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	74
3.2.4 – Comparação entre absorbâncias das águas de torneira e destilada na faixa de 3.333 nm a 1250 nm.	74
3.2.5 – Espectros da mistura de Água destilada e Hipoclorito de Cálcio na faixa de 1818 nm até 1250 nm.	75
3.2.6 – Espectros da mistura de Água destilada e Nitrito de sódio na faixa de 1818 nm até 1250 nm.	76
3.2.7 – Espectros da mistura de Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico na faixa de 1818 nm até 1250 nm.	77
3.2.8 – Espectros de Transmitância na faixa de 10 µm até 1428 nm feitos no INMETRO RJ das misturas de Água destilada e Hipoclorito de cálcio, Água	

destilada e Nitrito de Sódio, Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico.	77
3.2.9 – Espectros da mistura de Água destilada e Hipoclorito de Cálcio na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	78
3.2.10 – Espectros da mistura de Água destilada e Nitrito de Sódio na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	78
3.2.11 – Espectros da mistura de Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	79
3.2.12 – Espectros da Água Destilada na faixa de 3.333 nm até 2000 nm.	79
3.2.13 – Espectros da Água Ultrapura na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	81
3.2.14 – Espectros da Água do Lago Batata na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	82
3.2.15 - Comparação entre absorvâncias na faixa de 3.333 nm a 1250 nm entre água destilada e água ultrapura, e água destilada e água do Lago Batata.	83
3.2.16 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etilíco Hidratado Combustível na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	84
3.2.17 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etilíco Hidratado de uso doméstico na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	85
3.2.18 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etilíco Hidratado Combustível na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	85
3.2.19 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etilíco Hidratado de uso Doméstico na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	86
3.2.20 – Espectros da Água destilada na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	87
3.2.21 – Espectros do Álcool Etilíco Hidratado Combustível puro do tipo comum na faixa de 3333 nm até 1250 nm.	87
3.2.22 – Espectros do Álcool Etilíco Hidratado de uso doméstico na faixa de 3333 nm até 1250 nm.	88
3.2.23 – Sobreposição dos espectros de transmitância e de Absorbância da Água destilada e da mistura de Água destilada com AEH na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	89
3.2.24 – Sobreposição dos espectros de transmitância e Absorbância da Água destilada e do AEH puro na faixa de 3333 nm até 1250 nm.	90
3.2.25 – Espectros da mistura de Água destilada e Propanona na faixa de 3.333 nm até 1250 nm.	91
3.2.26 – Espectros da mistura de Água destilada e Propanona na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	92
3.2.27 – Espectros da Propanona na faixa de 3333 nm até 1250 nm.	92

3.2.28 – Sobreposição dos espectros de transmitância e absorbância da Água destilada e da mistura de Água destilada com propanona na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	93
3.2.29 – Sobreposição dos espectros de transmitância e absorbância da Água destilada e da propanona na faixa de 3333 nm até 1250 nm.	94
3.2.30 – Espectros da mistura Heterogênea de Água destilada e Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	96
3.2.31 – Espectros da mistura Homogênea de Água destilada e Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	96
3.2.32 – Espectros Fluido para freio DOT3 na faixa de 3333 nm até 1250nm.	97
3.2.33a – Sobreposição dos espectros de transmitância da Água destilada e de Fluido para freio na faixa de 3333 nm até 1250 nm.	98
3.2.33b - Sobreposição dos espectros de transmitância da misturas heterogênea de Água destilada com Fluido e do Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	98
3.2.34 – Sobreposição dos espectros de transmitância da Água destilada e da mistura heterogênea na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	98
3.2.35 – Sobreposição dos espectros de transmitância das misturas da Água destilada com AEH e homogênea com Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	99
3.2.36 – Sobreposição dos espectros de transmitância do AEH e do fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.	99
3.2.37 – Sobreposição dos espectros na faixa de 1851 nm até 1428 nm de transmitância da misturas de fluido com água destilada (heterogênea e homogênea) e absorbâncias das misturas com água destilada.	100
3.2.38 - Espectros de Transmitância da mistura de água destilada e gasolina na faixa de 10 µm até 1428 nm feitos no INMETRO RJ.	101
3.2.39 – Espectros da mistura de Água destilada (1,25 ml) e Gasolina (0,80 ml) na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	101
3.2.40 – Espectros da mistura de Água destilada (0,80 ml) e Gasolina (0,30 ml) na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	102
3.2.41 – Espectros da Gasolina comum na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	102
3.2.42 – Sobreposição dos espectros de transmitância e absorbância na faixa de 3333 nm até 2000 nm: a) gasolina comum e mistura de água destilada (menor quantidade) com gasolina; (b) mistura de água destilada (menor quantidade) com gasolina, água e gasolina comum; (c) gasolina comum e	

mistura de água destilada (maior quantidade) com gasolina; (d) mistura de água destilada (maior quantidade) com gasolina, água e gasolina comum.	103
3.2.43 – Espectros da mistura de Água destilada e Óleo lubrificante na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	105
3.2.44 – Espectros do Óleo lubrificante na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	105
3.2.45 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a, b) e absorbância (c) na faixa de 3333 nm até 2000 nm: (a) óleo lubrificante e gasolina comum; (b) água destilada e sua mistura com óleo lubrificante; (c) <i>água destilada e sua mistura com óleo lubrificante</i>	106
3.2.46 – Cubeta de amostra e adequações.	107
3.2.47 – Espectros da mistura de Água destilada e Óleo Diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	108
3.2.48 – Espectros do Óleo Diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	108
3.2.49 – Espectros da mistura de Água destilada 100% e Óleo Diesel 0% na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	109
3.2.50 – Espectros da mistura de Água destilada 75% e Óleo Diesel 25% na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	109
3.2.51 – Espectros da mistura de Água destilada 50% e Óleo Diesel 50% na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	110
3.2.52 – Espectros da mistura de Água destilada 25% e Óleo Diesel 75% na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	110
3.2.53 – Espectros da mistura de Água destilada 0% e Óleo Diesel 100% na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	111
3.2.54 – Espectros de Transmitância na faixa de 10 µm até 1428 nm feitos no INMETRO RJ das misturas de Água destilada e Gasolina Comum, Água destilada e Óleo Lubrificante, Água destilada e Óleo Diesel.	112
3.2.55 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a) e absorbância (b) da água destilada e mistura entre água destilada e óleo diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm.	112
3.2.56 – Sobreposição dos espectros de absorbâncias da água destilada e da mistura entre água destilada e óleo diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm desde 0% até 100% de óleo (a até e) e todas juntas (f).	113

Índice de tabelas

<i>Número</i>	<i>página</i>
1.2.1 - Relação entre as cores e os comprimentos de onda da luz.	22
1.2.2 - Espectro eletromagnético e sua interações.	24
2.1.1 - Relação dos filtros do SPECORD 61NIR e suas faixas de otimização. . .	61
3.2.1 – Valores de absorbância com aumento percentual de óleo adicionado. . .	114

Introdução

Não temos conhecimento de métodos óticos para identificação de componentes associados à água em nossa região, portanto o objetivo básico deste estudo é fornecer tal ferramenta e resultados para possíveis estudos ecológicos utilizando *Espectroscopia* por absorção e emissão.

Diante desta proposta pioneira para região e também sabendo das restrições e limites técnicos que temos, alcançamos o objetivo específico de Identificar os picos de absorção e emissão característicos de alguns contaminantes adicionados à água, possibilitando além da ferramenta científica e resultados, referências para próximos estudos de cunho ecológico usando espectroscopia por absorção e emissão.

Existem milhares de estudos científicos pelo mundo afora que utilizam os mais variados métodos óticos para identificação de substâncias associadas à água, como é constatado nos *Artigos* estudados e utilizados como orientação deste trabalho.

Como principal absorvedor da radiação eletromagnética proveniente do Sol, os 13 milhões de toneladas de água presentes na atmosfera são responsáveis por aproximadamente 70% de toda absorção atmosférica da radiação principalmente na região do *Infravermelho*, o que faz que nosso interesse seja o de utilizar métodos óticos de absorção e emissão para determinar picos característicos de componentes associados disponibilizando subsídios para monitoramento da água.

Neste estudo analisamos amostras de água destilada, potável e contaminada a fim de obter a identificação de substâncias nela contida. Através das propriedades óticas e baseando-se em espectros da própria água e dos resíduos, já realizados por outras equipes científicas, buscou-se detectar picos de absorção e emissão característicos.

Utilizando a técnica experimental da *Espectroscopia de Transmitância* na região do infravermelho próximo (NIR) e o conjunto ótico do SPECORD 61NIR com adaptações periféricas necessárias, analisamos amostras de água potável, água destilada pura e intencionalmente contaminada com: *Cloro, Potássio Fosfato Monobásico, Nitrato de Sódio, Etanol, Fluído para Freio, Gasolina, Óleo Lubrificante e Óleo Diesel.*

Capítulo I

Conceitos teóricos básicos

1.1 Conceitos gerais sobre a água

1.1.1 Introdução¹:

“Aristóteles achava que a água fosse um dos quatro elementos fundamentais”.

Somente um composto tão especial poderia despertar tanta admiração em um ícone da ciência antiga a ponto de ter taxação tão significativa. A água é tão importante, que os gregos antigos consideravam-na como sendo um dos elementos fundamentais da matéria. Por mais de 2000 anos ainda pensou-se que a água era um elemento.

No século XVIII (1781) é que foi descoberto pelo cientista inglês Henry Cavendish (1731-1810) a composição da água por duas partes de hidrogênio para uma de oxigênio. Ele relatou sua descoberta em termos de um *flogístico* (depois provou ser o hidrogênio) e um não *flogístico* (provou depois ser o oxigênio).

Mesmo assim, reflita: a água está presente nas montanhas, na atmosfera, nas rochas, nos pássaros, nas formigas, nos oceanos..., e pensando bem, os gregos não poderiam pensar de forma diferente!

A água é, sem dúvida, o mais comum e mais importante de todos os compostos. Graças às propriedades da água, a vida foi capaz de surgir e se desenvolver em nosso planeta. Estas propriedades são extremamente peculiares: a água sólida (gelo) é menos densa que o líquido e então bóia sobre a água líquida (*figura 1.1.1*).



Figura 1.1.1 – Blocos de gelo polar

Embora nos pareça extremamente trivial, agora que a nossa estreita convivência e a ciência já desvendaram muitas das incógnitas sobre a água, é exatamente o oposto do observado na grande maioria das substâncias. E, graças a esta habilidade, os peixes e plantas de lagos e rios que congelam, no inverno, não morrem, pois a capa de gelo que se forma sobre o lago funciona como uma barreira de proteção contra o frio. Se o gelo fosse mais denso, os peixes teriam um piso congelado embaixo, e acima uma atmosfera fria. E a vida subaquática seria acometida de uma complexidade extraordinária e provavelmente não haveria!

Todos os compostos análogos à molécula H_2O são gases. O simples fato de a água ser líquida à temperatura ambiente já é completamente intrigante. Se não

conhecêssemos a água, certamente iríamos deduzir que ela seria um gás, e iria se tornar líquido somente em temperaturas muito inferiores a 0°C. Isto é extremamente importante para que ela possa ser usada por organismos vivos. Além de promover a vida diretamente, ainda serve como meio de transporte, recreação, e como um habitat para plantas e animais. Sua fácil transformação em gás proporciona uma transferência muito eficiente no planeta pela atmosfera, dos oceanos até os continentes, onde pode precipitar sobre a forma de chuva.

Cerca de **97%** de toda a água encontrada na superfície do nosso planeta está nos oceanos. Como a população dos continentes está aumentando, a demanda por água fresca cresce a cada ano. Processos de purificação e reciclagem da água tornam-se cada vez mais importantes. A água dos oceanos para ser consumida, deve ser dessalinizada. Os processos mais comuns são o de *destilação*, *troca iônica* (onde os íons são substituídos por H^+ e OH^- , que se combinam e formam H_2O) e *osmose reversa*. Todos são processos caros, que tornam a purificação da água do mar viável somente em regiões onde existe absoluta escassez de água potável e grande disponibilidade de petróleo e que proporcionam financiamentos desta natureza.

1.1.2 Estrutura da água²:

A água é uma substância com características pouco usuais, mostrando propriedades físicas e comportamento bastante diferenciado da maioria dos outros líquidos. Essas propriedades são devidas a estrutura da molécula da água e das forças intermoleculares, ligações do tipo pontes de hidrogênio, que mantêm as moléculas reunidas. A localização de dois hidrogênios em um mesmo lado do átomo de oxigênio, típica da estrutura da água, gera uma molécula *dipolar* com carga positiva em um lado e negativa no outro. É a natureza *dipolar* desta molécula que é responsável pelas propriedades pouco usuais da água. Por exemplo, líquidos com peso atômico similar ao da água apresentam temperatura de ebulição bastante inferior a 100°C. A temperatura de ebulição da água é mais elevada porque a força das ligações de pontes de hidrogênio é maior que a das ligações de Van der Waals, comuns nos demais líquidos.

Como as moléculas apresentam carga negativa e positiva, forças de atração e de repulsão estão presentes na água líquida ligando as várias moléculas entre si e formando uma estrutura parcial. Em média, a “estrutura” da água líquida é caracterizada pela coordenação tetraédrica (*figura 1.1.2*) das moléculas de água arranjadas espacialmente de forma mais ou menos livre.

Quando cristalizada na forma de gelo, as moléculas de água apresentam empacotamento hexagonal que dá origem a estruturas tridimensionais bem definidas. Essas diferenças de arranjo tridimensionais levam a uma *diminuição da densidade* do gelo em relação à água líquida.

Por outro lado, o fato da água ser um meio dielétrico com constante dielétrica alta, ou seja, capacidade limitada de transmitir um campo elétrico, confere a ela propriedades geoquímicas particulares. Este fato associado ao da molécula da água tender em se afixar a íons lhe torna um excelente solvente de substâncias iônicas.

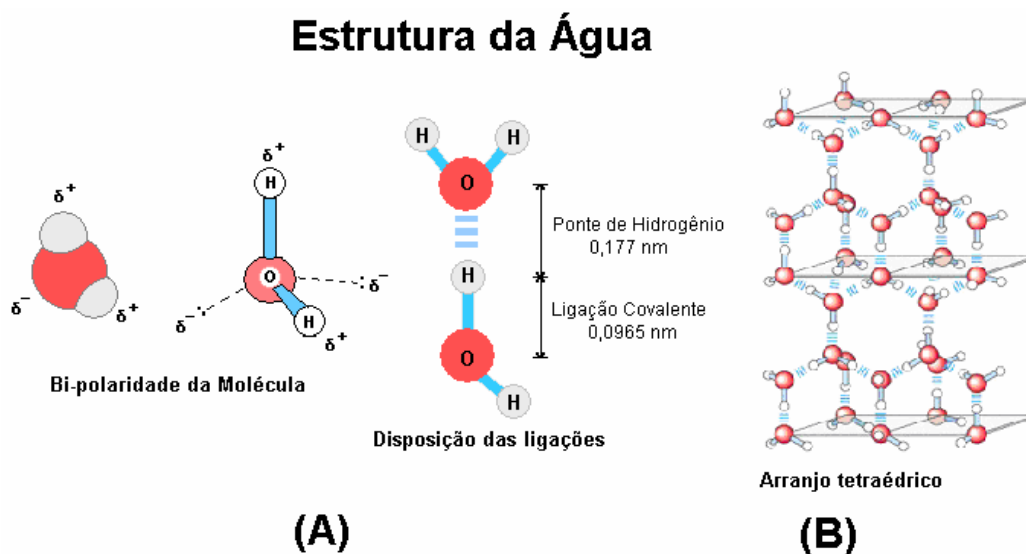


Figura 1.1.2 - Estrutura da água²: em (a) localização de dois hidrogênios em um mesmo lado do átomo de oxigênio gerando uma molécula dipolar com carga positiva em um lado e negativa no outro; (b) arranjo das moléculas na água líquida caracterizada pela coordenação tetraédrica.

O *estado* líquido da água tem uma estrutura complexa e dinâmica, que envolve associação entre as moléculas. A forte e extensa ligação de hidrogênio entre as moléculas produz um valor muito alto de certas propriedades físicas, tais como temperatura de ebulição, viscosidade, tensão superficial, calor específico, entre outros. Se comparado com análogos, a temperatura de ebulição da água deveria ser 200°C negativos!

A água, também, é um dos líquidos com a maior tensão superficial conhecida, que faz com que as gotas sejam esféricas e que alguns insetos possam caminhar sobre ela. Por capilaridade, a água consegue subir até a mais alta folha de uma árvore, contrariando a atração gravitacional da Terra. A estrutura do vapor (gás) da água é mais simples: as moléculas estão relativamente distantes e independentes uma das outras.

1.1.3 Propriedades da água¹:

Conforme citamos anteriormente, uma das propriedades mais importantes da água líquida é a sua capacidade de dissolver substâncias polares ou iônicas para formar soluções aquosas. O oceano, o sangue ou uma xícara de chá são exemplos de soluções aquosas. Todas as reações que ocorrem em nosso organismo se dão em soluções aquosas. A interação entre as moléculas do solvente (água) e as do soluto é que são responsáveis pelo processo de solubilização. Quando uma substância iônica é dissolvida em água (*figura 1.1.3*), os cátions são atraídos pelo lado “negativo” da molécula de água e os ânions pelos lados “positivos”. Este processo é chamado de *hidratação*. A hidratação dos íons é que promove a “quebra” do retículo cristalino da substância iônica, ou seja, a dissolução: as forças existentes entre os cátions e ânions no sólido (ligação iônica) são substituídas por forças entre a água e os íons.

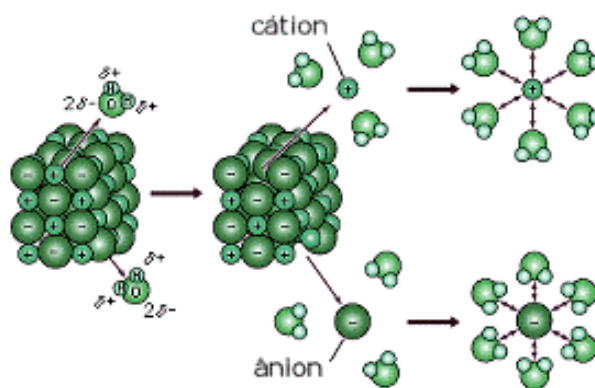


Figura 1.1.3 – Solubilização do NaCl em água¹

Muitos compostos não iônicos também são solúveis em água. É o caso, por exemplo, do *etanol*. A cerveja, o vinho e a cachaça são exemplos de misturas homogêneas entre água e etanol. Esta molécula contém uma ligação polar O-H tal como a água. Isto permite à molécula fazer ligações intermoleculares com a água.

O açúcar não é uma substância iônica, mas molecular. Mesmo assim, dissolve-se em água por que, tal como a água, a *sacarose* é uma molécula polar, com regiões “carregadas” negativa e positivamente. Neste caso, a interação com a água é do tipo dipolo-dipolo; como a sacarose contém grupos –OH, também ocorre ligação hidrogênio entre as moléculas de sacarose e de água. Isto promove a sua solubilização na fase aquosa (*figura 1.1.4*).

Existem muitas substâncias, entretanto, que não são solúveis em água. Um exemplo é a gordura: a natureza não-polar de suas moléculas as torna incompatíveis com as moléculas polares de água. Uma regra geral para a solubilidade é que "o

semelhante dissolve o semelhante", isto é, moléculas polares são miscíveis com moléculas polares, e apolares com moléculas apolares.

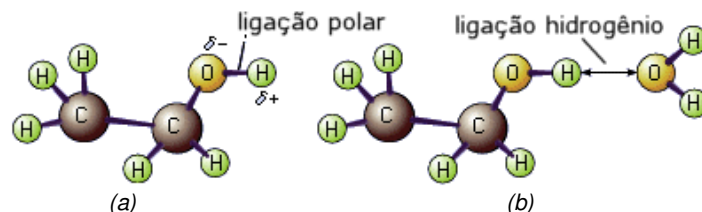


Figura 1.1.4 - Solubilização de substâncias polares¹: em (a) molécula de sacarose com um grupo O – H ; (b) ligação com a água através de ponte de hidrogênio.

As propriedades da água, entretanto, são completamente diferentes em condições de alta temperatura e pressão. Acima de 300°C, em altas pressões, a água líquida é capaz de dissolver muitos compostos apolares. Mais diferente ainda é a água quando a pressão for igual ou maior que 218 atm e a temperatura maior do que 374°C (temperatura crítica): a água se torna um *fluido supercrítico*. Na figura 1.1.5 podemos acompanhar este efeito ao observar o decréscimo de sua constante dielétrica e comportando-se como substância apolar. Nestas condições, a água reúne propriedades de seu gás (tal como a densidade) e de seu líquido (capacidade de dissolução). Além de dissolver substâncias polares e iônicas, a *água supercrítica* é capaz de dissolver praticamente todos os compostos apolares. Uma das aplicações é na destruição de lixos tóxicos: a água supercrítica é misturada com os resíduos orgânicos e gás oxigênio; iniciado a chama, a combustão ocorre "embaixo" d'água!

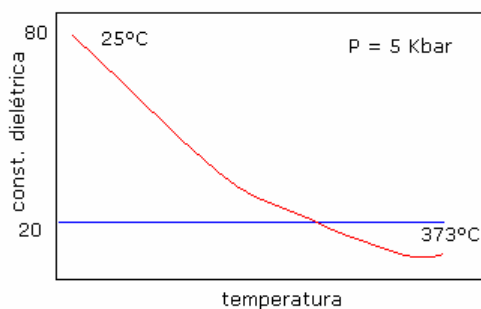
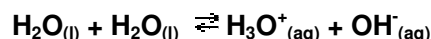


Figura 1.1.5 - A polaridade da água muda completamente em altas temperaturas e pressão. O mesmo não ocorre com o etanol¹.

Isto só é possível graças às propriedades tipo-gás da água supercrítica e de sua capacidade de dissolver os resíduos.

A molécula de água também é especial por participar de muitas reações orgânicas e inorgânicas. Várias delas resultam da habilidade que a água tem em se comportar tanto como um ácido (doador de prótons) ou como uma base (receptora de prótons). De fato, em 1 litro de água pura não existem apenas moléculas de água:

ocorrem também 1×10^{-7} mol de íons $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ e 1×10^{-7} mol de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Estes íons são o produto da reação abaixo, que é a equação para a auto-ionização da água:



O íon H_3O^+ é chamado de íon *hidrônio*. É justamente na sua concentração que a escala de pH de uma solução é baseada: quanto maior a concentração de íons hidrônio, menor o valor de pH e, conseqüentemente, mais ácida é a solução. Quando um ácido, tal como o HCl ou o ácido acético, é adicionado à solução, tanto a água como os ácidos contribuem para a formação e elevação da concentração de íons hidrônio. Uma base, por outro lado, neutraliza os íons H_3O^+ , diminuindo a sua concentração e aumentando o valor de pH.

Mas as águas naturais não são substâncias puras e suas propriedades como solvente dependem também desta concentração de íons de H^+ presentes na água (**pH**) e do seu poder de oxidação (**Eh**). Essas características das águas naturais definem campos de estabilidade de várias espécies dissolvidas e dos sólidos em presença de água e podem variar entre os diversos ambientes em que ela se encontra devido a: (i) atividade orgânica do tipo, fotossíntese, respiração e decaimento; (ii) reações de oxidação-redução de ferro, enxofre e carbono; (iii) balanço entre o dióxido de carbono e carbonato de cálcio dissolvido na água.

A água é capaz de promover a ionização de compostos moleculares. O *ácido acético*, por exemplo, é um composto molecular. Mas, em água, algumas moléculas se ionizam, gerando o íon acetato e H_3O^+ . Nesta reação, a molécula de água participa ligando-se covalentemente ao hidrogênio (o próton, H^+) da hidroxila do ácido acético. Em outras reações, a água pode fazer exatamente o oposto: ceder um próton! É o que acontece na reação com a amônia. A molécula de amônia agora, é quem recebe o próton, atuando como uma base. A água, neste caso, comporta-se como um ácido.

Como vemos, a água pode se comportar tanto como um ácido ou como uma base: por isso, é chamada de **anfótera**.

1.1.4 Água: Sua relação com o planeta²

Devido as suas propriedades estruturais, o composto H_2O pode ocorrer em três estados físicos diferentes nas condições de pressão e temperatura da superfície da Terra: o sólido (gelo), o líquido (água) e o gasoso (vapor d'água).

Em cada um de seus estados, o composto possui diferentes propriedades físicas e químicas que determinam sua participação nos diferentes processos geológicos da superfície do planeta. Essa condição, aliada a sua abundância na fase líquida na superfície do planeta, torna a água um importante agente estabilizador do clima terrestre. A presença de um grande reservatório de água (oceanos) protege das flutuações do calor solar, já que as transformações entre as fases envolvem transferência de energia, liberando calor gradualmente, e também permite o transporte lateral de calor.

Podemos citar alguns desses valores de transferência de energia²:

1. Sublimação/deposição $\cong 2,84 \times 10^6$ J/kg ou $\cong 0,788$ kWh/kg;
2. Condensação/vaporização $\cong 2,50 \times 10^6$ J/kg ou $\cong 0,694$ kWh/kg;
3. Fusão/congelamento $\cong 3,34 \times 10^5$ J/kg ou $\cong 0,093$ kWh/Kg.

Uma outra característica importante da água na dinâmica terrestre é sua propriedade de absorver o espectro infravermelho e ser virtualmente transparente para o espectro visível e próximo ao ultravioleta. Isso permite que a radiação solar chegue à superfície da Terra durante o dia, mas restringe a perda de calor durante a noite, limitando as oscilações de temperatura ambiente. Isto se deve à capacidade térmica da água ser bem maior que a do ar.

As principais características que influenciam o modo de participação da água nos processos da dinâmica externa são sua viscosidade e o tempo de permanência da água no reservatório superficial.

O gelo é capaz de fluir no estado sólido (alta viscosidade), mostrando grande competência de transporte de material em suspensão e baixa seletividade de tamanho de fragmento transportado. Essas propriedades fazem do gelo um agente de intemperismo químico insignificante, mas importante agente do intemperismo físico e poderoso agente erosivo.

Por outro lado, em estado líquido tem baixa viscosidade, lhe conferindo média competência para transportar partículas em suspensão e boa capacidade de seleção de tamanho de fragmento transportado. Com essas características a água comporta-se como agente importante no intemperismo químico, de importância média no intemperismo físico, e importante na erosão.

O vapor d'água apresenta fluxo com viscosidade muito baixa, e portanto, tem baixa competência para transportar partículas em suspensão e seletividade de tamanho de fragmento transportado muito boa. Com isso o vapor d'água é agente insignificante no intemperismo físico e químico e um agente erosivo de baixa importância.

Estes fatores citados do ciclo hidrológico possibilitam uma atividade muito efetiva do transporte de fragmentos e substâncias, tanto em um ecossistema sem influência humana, quanto em um ecossistema alterado pelo homem.

Considerando esta dinâmica de componentes na água, e que nosso objetivo é detectá-los, algumas amostras de água serão analisadas. A relação destes contaminantes da água pura deve ser considerada, pois pode alterar seus parâmetros físicos, químicos e microbiológicos e suas conseqüências no ecossistema. Vejamos como são estes contaminantes e os parâmetros alteráveis.

Esta contaminação pode ter como origem várias fontes como³:

- ✓ efluentes domésticos;
- ✓ efluentes industriais;
- ✓ carga difusa urbana e rural;
- ✓ mineração;
- ✓ natural;
- ✓ acidental.

Cada uma destas fontes possui características próprias quanto aos poluentes que carregam. Os esgotos domésticos, por exemplo, apresentam compostos orgânicos biodegradáveis, nutrientes e microrganismos patogênicos. Já para os efluentes industriais há uma maior diversificação nos contaminantes lançados nos corpos d'águas, em função dos tipos de matérias-primas e processos industriais utilizados. O deflúvio superficial urbano contém, geralmente, todos os poluentes que se depositam na superfície do solo. Na ocorrência de chuvas, os materiais acumulados em valas, bueiros, etc., são arrastados pelas águas pluviais para os cursos d'águas superficiais, constituindo-se numa fonte de poluição tanto maior quanto menos eficiente for a coleta de esgotos ou a limpeza pública. A poluição rural é decorrente das atividades ligadas a agricultura, silvicultura e pecuária. Quanto à atividade agrícola, seus efeitos dependem muito das práticas utilizadas em cada região e da época do ano em que se realizam as preparações do terreno para o plantio, assim como, do uso intensivo dos defensivos agrícolas. A contribuição representada pelo material proveniente da erosão de solos intensifica-se quando da ocorrência de chuvas em áreas rurais. Os agrotóxicos com alta solubilidade em água podem contaminar águas subterrâneas e superficiais através do seu transporte com o fluxo de água. A poluição natural está associada às chuvas e escoamento superficial, salinização, decomposição de vegetais e animais mortos e a acidental é proveniente de derramamentos acidentais de materiais na linha de produção ou transporte.

1.1.4.1 Parâmetros físicos³:

Temperatura: É um fator que influencia a grande maioria dos processos físicos, químicos e biológicos na água, assim como, outros processos como a solubilidade dos gases dissolvidos. Uma elevada temperatura faz diminuir a solubilidade dos gases, por exemplo, o oxigênio dissolvido, além de aumentar a taxa de transferência de gases, o que pode gerar mau cheiro, no caso da liberação de gases com odores desagradáveis. Os organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferencial em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo. Variações de temperatura são partes do regime climático normal e corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical.

Cor: Originada de forma natural, da decomposição da matéria orgânica, principalmente dos vegetais - ácidos húmicos e fúlvicos, além do ferro e manganês. A origem antropogênica surge dos resíduos industriais e esgotos domésticos. Apesar de ser pouco freqüente a relação entre cor acentuada e risco sanitário nas águas coradas, a cloração da água contendo a matéria orgânica dissolvida responsável pela cor pode gerar produtos potencialmente cancerígenos, dentre eles, os trihalometanos.

Turbidez: Representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma. A alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas.

Condutividade Elétrica: É determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions e pela temperatura. As principais fontes dos sais naturalmente contidos nas águas correntes e de origem antropogênica são: descargas industriais de sais, consumo de sal em residências e no comércio, excreções de sais pelo homem e por animais. A condutância específica fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade específica da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água.

Alcalinidade: É a quantidade de íons na água que reagirão para neutralizar os íons hidrogênio. Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos, carbonatos e os hidróxidos. As origens naturais da alcalinidade são a dissolução de rochas e as reações do dióxido de carbono (CO₂), resultantes da atmosfera ou da

decomposição da matéria orgânica, com a água. Além desses, os despejos industriais são responsáveis pela alcalinidade nos cursos d'água.

Dureza: É a concentração de cátions multi-metálicos em solução. Os cátions mais freqüentemente associados à dureza são os cátions bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} . As principais fontes de dureza são a dissolução de minerais contendo cálcio e magnésio, exemplificando as rochas calcárias e os despejos industriais. A ocorrência de determinadas concentrações de dureza causa um sabor desagradável e pode ter efeitos laxativos. Além disso, causa incrustação nas tubulações de água quente, caldeiras e aquecedores, em função da maior precipitação nas temperaturas elevadas.

Sólidos: Todas as impurezas da água, com exceção dos gases dissolvidos contribuem para a carga de sólidos presentes nos corpos d'água. Os sólidos podem ser classificados de acordo com seu tamanho e características químicas. Os sólidos em suspensão, contidos em uma amostra de água, apresentam, em função do método analítico escolhido, características diferentes e, conseqüentemente, têm designações distintas.

A unidade de medição normal para o teor em sólidos não dissolvidos é o peso dos sólidos filtráveis, expresso em mg/L de matéria seca. Dos sólidos filtrados pode ser determinado o resíduo calcinado (em % de matéria seca), que é considerado uma medida da parcela da matéria mineral. O restante indica, como matéria volátil, a parcela de sólidos orgânicos. Dentro dos sólidos filtráveis encontram-se, além de uma parcela de sólidos turvos, também os seguintes tipos de sólidos/substâncias não dissolvidos: sólidos flutuantes, que em determinadas condições estão boiando; sólidos sedimentáveis, que em determinadas condições afundam; sólidos não sedimentáveis, que não estão sujeitos nem a flotação, nem à sedimentação.

1.1.4.2 Parâmetros Químicos³:

Potencial Hidrogeniônico (pH): O pH define o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução. Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em conseqüência, alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar no desaparecimento dos seres presentes na mesma. Os valores fora das faixas recomendadas podem alterar o sabor da água e contribuir para corrosão do sistema de distribuição de água, ocorrendo assim, uma possível extração do ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio, e dificultar a descontaminação das águas.

Oxigênio Dissolvido (OD): O oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais e

estações de tratamento de esgotos. Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução de sua concentração no meio. Através da medição do teor de oxigênio dissolvido, os efeitos de resíduos oxidáveis sobre águas receptoras e a eficiência do tratamento dos esgotos, durante a oxidação bioquímica, podem ser avaliados. Os níveis de oxigênio dissolvido também indicam a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO): É definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável sob condições aeróbicas, isto é, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido, em mg/L, que será consumida pelos organismos aeróbios ao degradarem a matéria orgânica. Um período de tempo de cinco dias numa temperatura de incubação de 20°C é freqüentemente usado e referido como DBO_{5,20}. Os maiores aumentos em termos de DBO, num corpo d'água, são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática. Um elevado valor da DBO pode indicar um incremento da micro-flora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis e ainda, pode obstruir os filtros de areia utilizadas nas estações de tratamento de água.

Demanda Química de Oxigênio (DQO): É a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica através de um agente químico. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO, sendo o teste realizado num prazo menor e em primeiro lugar, orientando o teste da DBO. A análise da DQO é útil para detectar a presença de substâncias resistentes à degradação biológica. O aumento da concentração da DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial.

Nitrogênio Nitrato: É a principal forma de nitrogênio encontrada nas águas. Concentrações de nitratos superiores a 5mg/L demonstram condições sanitárias inadequadas, pois as principais fontes de nitrogênio nitrato são dejetos humanos e animais. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas, sendo que organismos aquáticos, como algas, florescem na presença destes e, quando em elevadas concentrações em lagos e represas, pode conduzir a um crescimento exagerado, processo denominado de *eutroficação*.

Nitrogênio Nitrito: É uma forma química do nitrogênio normalmente encontrada em quantidades diminutas nas águas superficiais, pois o nitrito é instável na presença do oxigênio, ocorrendo como uma forma intermediária. O íon nitrito pode

ser utilizado pelas plantas como uma fonte de nitrogênio. A presença de nitritos em água indica processos biológicos ativos influenciados por poluição orgânica.

Nitrogênio Amoniacal (amônia): É uma substância tóxica não persistente e não cumulativa e, sua concentração, que normalmente é baixa, não causa nenhum dano fisiológico aos seres humanos e animais. Grandes quantidades de amônia podem causar sufocamento de peixes. A concentração total de Nitrogênio é altamente importante considerando-se os aspectos tópicos do corpo d'água. Em grandes quantidades o Nitrogênio contribui como causa da *metemoglobinemia* (síndrome do bebê azul).

Óleos e Graxas: Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. São raramente encontrados em águas naturais, normalmente oriundos de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas. Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas nos corpos d'água, dentre eles, destacam-se os de refinarias, frigoríficos e indústrias de sabão.

A pequena solubilidade dos óleos e graxas constitui um fator negativo no que se refere a sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento de água. A presença de óleos e graxas diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo dessa forma, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água. Em processo de decomposição a presença dessas substâncias reduz o oxigênio dissolvido elevando a DBO e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático.

Fósforo total: É originado naturalmente da dissolução de compostos do solo e da decomposição da matéria orgânica. A origem antropogênica é oriunda dos despejos domésticos e industriais, detergentes, excrementos de animais e fertilizantes. A presença de fósforo nos corpos d'água desencadeia o desenvolvimento de algas ou outras plantas aquáticas desagradáveis, principalmente em reservatórios ou águas paradas, podendo conduzir ao processo de eutroficação.

Cádmio (Cd): Possui uma grande mobilidade em ambientes aquáticos, é bio-acumulativo e persistente no ambiente, acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. Está presente na água doce em concentrações traço, geralmente inferior a 1 g/L. Pode ser liberado para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis e também é utilizado na produção de pigmentos, baterias, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios

fotográficos, praguicidas etc. É um subproduto da mineração do zinco. O elemento e seus compostos são considerados potencialmente carcinogênicos e pode ser fator para vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, doenças crônicas em idosos além do câncer.

Bário (Ba): Em geral ocorre nas águas naturais em baixas concentrações, variando de 0,7 a 900 g/L. É normalmente utilizado nos processos de produção de pigmentos, fogo de artifício, vidros e praguicidas. A ingestão de bário, em doses superiores às permitidas, pode causar desde um aumento transitório da pressão sanguínea, por vaso-constricção, até sérios efeitos tóxicos sobre o coração.

Chumbo (Pb): Em sistemas aquáticos, o comportamento de compostos de chumbo é determinado principalmente pela hidro-solubilidade. Concentrações de chumbo acima de 0,1mg/L inibem a oxidação bioquímica de substâncias orgânicas, e são prejudiciais para os organismos aquáticos inferiores. Concentrações de chumbo entre 0,2 e 0,5mg/L empobrecem a fauna, e a partir de 0,5mg/L a nitrificação é inibida na água. A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes, além da sua utilização como aditivo antiimpacto na gasolina. O chumbo é uma substância tóxica cumulativa. Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo. Outros sintomas de uma exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizado pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastro-intestinal, vômitos e diarréias.

Cobre (Cu): As fontes de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, além de precipitação atmosférica de fontes industriais. As principais fontes industriais são as indústrias de mineração, fundição, refinaria de petróleo e têxtil. No homem, a ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar em irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central seguido de depressão.

Cromo (Cr): Está presente nas águas nas formas tri e hexavalente. Na forma trivalente o cromo é essencial ao metabolismo humano e, sua carência, causa doenças. Já na forma hexavalente é tóxico e cancerígeno, sendo assim, os limites máximos estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. Os

organismos aquáticos inferiores podem ser prejudicados por concentrações de cromo acima de 0,1mg/L, enquanto o crescimento de algas já está sendo inibido no âmbito de concentrações de cromo entre 0,03 e 0,032mg/L. O cromo, como outros metais, acumula-se nos sedimentos. É comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas, como na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel e fotografia.

Níquel (Ni): A maior contribuição para o meio ambiente, através da atividade humana, é a queima de combustíveis fósseis. Além disso, as principais fontes são as atividades de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição e, como fontes secundárias, a fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios. O níquel acumula-se no sedimento, em musgos e plantas aquáticas superiores.

Mercúrio (Hg): Entre as fontes antropogênicas de mercúrio no meio aquático destacam-se as indústrias cloro-álcali de células de mercúrio, vários processos de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgotos, fabricação de certos produtos odontológicos e farmacêuticos, indústrias de tintas, dentre outras. O mercúrio prejudica o poder de autodepuração das águas a partir de uma concentração de apenas 18g/L. Este pode ser adsorvido em sedimentos e em sólidos em suspensão. O metabolismo microbiano é perturbado pelo mercúrio através de inibição enzimática. Alguns microrganismos são capazes de metilar compostos inorgânicos de mercúrio, aumentando assim sua toxicidade. A intoxicação aguda pelo mercúrio, no homem, é caracterizada por náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, danos nos ossos e morte. A intoxicação crônica afeta glândulas salivares, rins e altera as funções psicológicas e psicomotoras.

Zinco (Zn): É oriundo de processos naturais e antropogênicos, dentre os quais se destaca a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, siderurgias, cimento, concreto, cal e gesso, indústrias têxteis, termoelétricas e produção de vapor, além dos efluentes domésticos. Alguns compostos orgânicos de zinco são aplicados como pesticidas. O zinco, por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, levando às perturbações do trato gastro-intestinal.

Fenóis: Os fenóis são compostos orgânicos, oriundos, nos corpos d'água, principalmente dos despejos industriais. São compostos tóxicos aos organismos aquáticos, em concentrações bastante baixas, e afetam o sabor dos peixes e a aceitabilidade das águas. Para os organismos vivos, os compostos fenólicos são

tóxicos protoplasmáticos, apresentando a propriedade de combinar-se com as proteínas teciduais. O contato com a pele provoca lesões irritativas e após ingestão podem ocorrer lesões cáusticas na boca, faringe, esôfago e estômago manifestados por dores intensas, náuseas, vômitos, diarréias e pode ser fatal. Após absorção, tem ação lesiva sobre o sistema nervoso podendo ocasionar cefaléia, paralisias, tremores, convulsões e coma.

Ferro (Fe): Aparece, normalmente, da dissolução de compostos do solo e dos despejos industriais. O ferro, em quantidade adequada, é essencial ao sistema bioquímico das águas, podendo, em grandes quantidades, se tornar nocivo, dando sabor e cor desagradáveis à água, além de elevar a dureza, tornando-a inadequada ao uso doméstico e industrial.

Manganês (Mn): É utilizado na fabricação de ligas metálicas e baterias e na indústria química em tintas, vernizes, fogos de artifícios e fertilizantes, entre outros. Sua presença, em quantidades excessivas, é indesejável devido ao seu efeito no sabor, aparecimento de manchas nas roupas lavadas e acúmulo de depósitos. A água potável contaminada com manganês desenvolve a doença denominada manganismo.

Cloretos: As águas naturais, em menor ou maior escala, contém íons resultantes da dissolução de minerais. Os íons cloretos são advindos da dissolução de sais. Um aumento no teor de cloretos na água é indicador de uma possível poluição por esgotos (através de excreção de cloreto pela urina) ou por despejos industriais.

Surfactantes: As substâncias tensoativas reduzem a tensão superficial da água, pois possuem em sua molécula uma parte solúvel e outra não solúvel na água. A constituição dos detergentes sintéticos tem como princípio ativo o denominado "surfactante" e algumas substâncias denominadas de coadjuvantes, como o fosfato. O principal inconveniente dos detergentes na água se relaciona aos fatores estéticos, devido à formação de espumas em ambientes aeróbios.

Sódio (Na): O sódio pode provir, principalmente, de esgotos, fertilizantes, indústrias de papel e celulose.

Potássio (K): É encontrado em baixas concentrações nas águas naturais já que rochas que contém potássio são relativamente resistentes às ações do tempo. Entretanto, sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura e entra nas águas com descargas industriais e lixiviação das terras agrícolas. O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis.

Cianetos (CN): São os sais do hidrácido cianídrico (ácido prússico, HCN) podendo ocorrer na água em forma de ânion (CN⁻) ou de cianeto de hidrogênio (HCN). Em valores neutros de pH prevalece o cianeto de hidrogênio. Cianetos têm um efeito

muito tóxico sobre microorganismos. Uma diferenciação analítica entre cianetos livres e complexos é imprescindível, visto que a toxicidade do cianeto livre é muito maior. Os cianetos são utilizados na indústria galvânica, no processamento de minérios (lixiviação de cianeto) e na indústria química. São também aplicados em pigmentos e praguicidas. Podem chegar às águas superficiais através dos efluentes das indústrias galvânicas, de têmpera, de coque, de gás e de fundições.

Alumínio (Al): É o principal constituinte de um grande número de componentes atmosféricos, particularmente de poeira derivada de solos e partículas originadas da combustão de carvão. Na água, o alumínio é complexado e influenciado pelo pH, temperatura e a presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. O alumínio é pouco solúvel em pH entre 5,5 e 6,0, devendo apresentar maiores concentrações em profundidade, onde o pH é menor e pode ocorrer anaerobiose. O aumento da concentração de alumínio está associado com o período de chuvas e, portanto, com a alta turbidez. Outro aspecto chave da química do alumínio é sua dissolução no solo para neutralizar a entrada de ácidos com as chuvas ácidas. Nesta forma, ele é extremamente tóxico à vegetação e pode ser escoado para os corpos d'água. A principal via de exposição humana não ocupacional é pela ingestão de alimentos e água. O acúmulo de alumínio no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer. Não há indicação de carcinogenicidade para o alumínio.

Sulfetos: São combinações de metais, não metais, complexos e radicais orgânicos ou eles são os sais e ésteres do ácido sulfídrico (H_2S), respectivamente. A maioria dos sulfetos metálicos de uso comercial é de origem vulcânica. Sulfetos metálicos têm importante papel na química analítica para a identificação de metais. Sulfetos inorgânicos encontram aplicações como pigmentos e substâncias luminescentes. Sulfetos orgânicos e disulfetos são amplamente distribuídos na fauna e flora. Sulfetos orgânicos são aplicados industrialmente como protetores de radiação e queratolítica. Os íons de sulfeto presentes na água podem precipitar na forma de sulfetos metálicos em condições anaeróbicas e na presença de determinados íons metálicos.

Magnésio (Mg): É um elemento essencial para a vida animal e vegetal. A atividade fotossintética da maior parte das plantas é baseada na absorção da energia da luz solar, para transformar água e dióxido de carbono em hidratos de carbono e oxigênio. Esta reação só é possível devido à presença de clorofila, cujos pigmentos contêm um composto rico em magnésio. A falta de magnésio no corpo humano, pode provocar diarreia ou vômitos bem como hiper-irritabilidade ou uma ligeira calcificação nos tecidos. O excesso de magnésio é prontamente eliminado pelo corpo. Entre outras

aplicações dos seus compostos salientam-se as utilizações do óxido de magnésio na fabricação de materiais refratários e nas indústrias de borracha, fertilizantes e plásticas. O uso do hidróxido em medicina como antiácido e laxante, do carbonato básico como material isolante em caldeiras e tubagens e ainda nas indústrias de cosméticos e farmacêuticos. Por último, os sulfatos (sais de Epsom) são usados como laxantes, fertilizantes para solos empobrecidos em magnésio e ainda nas indústrias têxtil e papelaria. O cloreto é usado na obtenção do metal, na indústria têxtil e na fabricação de colas e cimentos especiais. As aplicações do metal são múltiplas, como a construção mecânica, sobretudo nas indústrias aeronáutica e automobilística, quer como metal puro, quer sob a forma de ligas com alumínio e zinco, ou com metais menos freqüentes, como o zircônio, o tório, os lantanídeos e outros.

Boro (B): O boro é muito reativo de forma que é dificultada a sua ocorrência no estado livre. Contudo, pode-se encontrá-lo combinado em diversos minerais. O boro, na sua forma combinada de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) é utilizado desde tempos imemoriais. O bórax é usado como matéria-prima na produção de vidro de borosilicato, resistente ao calor, para usos domésticos e laboratoriais, familiarmente conhecido pela marca registrada "Pirex". O boro elementar é duro e quebradiço, como o vidro, e portanto tem aplicações semelhantes a este. Pode ser adicionado a metais puros, ligas ou outros sólidos, para aumentar a sua resistência plástica, aumentando, assim, a rigidez do material. Não é significativamente tóxico, e não pode ser classificado como veneno; no entanto, quando em pó muito fino, é duro e abrasivo, podendo causar indiretamente problemas de pele, se esta for esfregada depois de estar em contato com ele. São indispensáveis pequenas quantidades de boro para o crescimento das plantas, mas em grandes quantidades é tóxico. O boro acumulado no corpo através da absorção, ingestão ou inalação dos seus compostos, atua sobre o sistema nervoso central, causando hipotensão, vômitos e diarreia e, em casos extremos, coma.

Arsênio (As): Devido às suas propriedades semimetálicas, o arsênio é utilizado em metalurgia como um metal aditivo. A adição de cerca de 2% de arsênio ao chumbo permite melhorar a sua esfericidade, enquanto 3% de arsênio numa liga à base de chumbo melhoram as propriedades mecânicas e otimiza o seu comportamento a elevadas temperaturas. Pode também ser adicionado em pequenas quantidades às grelhas de chumbo das baterias para aumentar a sua rigidez. O arsênio, quando muito puro, é utilizado na tecnologia de semicondutores, para preparar arsenieto de gálio. Este composto utiliza-se na fabricação de diodos, LEDs, transistores e laser. O arsenieto de índio é usado em detectores de infravermelho e em aplicações de efeito Hall. A toxicidade do arsênio depende do seu estado químico.

Enquanto o arsênio metálico e o sulfureto de arsênio são praticamente inertes, o gás AsH_3 é extremamente tóxico. De um modo geral, os compostos de arsênio são perigosos, principalmente devido aos seus efeitos irritantes na pele e suas toxicidades são principalmente devidas à ingestão e não à inalação embora deva haver cuidados de ventilação em ambientes industriais que usem compostos de arsênio.

Selênio (Se): É um elemento raro que tem a particularidade de possuir um odor pronunciado bastante desagradável e que ocorre no estado nativo juntamente com o enxofre ou sob a forma de selenetos em certos minerais. As principais fontes de selênio são, todavia, os minérios de cobre, dos quais o selênio é recuperado como subproduto nos processos de refinação eletrolítica. O selênio e os seus compostos encontram largo uso nos processos de reprodução xerográfica, na indústria vidreira (seleneto de cádmio, para produzir cor vermelho-rubi), como desgaseificante na indústria metalúrgica, como agente de vulcanização, como oxidante em certas reações e como catalisador. O selênio elementar é relativamente pouco tóxico. No entanto, alguns dos seus compostos são extremamente perigosos. A exposição a vapores que contenham selênio pode provocar irritações dos olhos, nariz e garganta. A inalação desses vapores pode ser muito perigosa devido à sua elevada toxicidade.

1.1.5 Água do Lago Batata (*localização e importância do lago*)⁴

A partir dos anos oitenta a produção de alumínio parou de crescer nos países industriais como Europa, EUA e Japão e começou a crescer em países do hemisfério sul, como Brasil, Índia e Ghana. Com esse aumento e com essa diferenciação do foco de produção ocorreram mudanças e nesses países começaram a acontecer graves destruições ambientais.

No Brasil o alumínio é obtido a partir de um minério chamado bauxita que é extraído de uma mina em Porto Trombetas (*terceira maior mina de bauxita do mundo*) na floresta amazônica e transportado através de barcos para dois complexos das fábricas, uma em São Luís (Maranhão) e outro complexo em Barcarena (Pará) perto de Belém, onde o alumínio é fabricado. Para fabricá-lo é necessário separar os elementos que compõe a bauxita da alumina primeiramente, através de um processo químico de refinação. No segundo processo de eletrólise é necessário um consumo enorme de energia.

Em conseqüência da lavagem de bauxita, o lago Batata e o rio Sapone estão muito poluídos de maneira que a população da região não consegue mais consumir suas águas.



Figura 1.1.6 – Foto do Lago Batata junto à margem do Rio Trombetas.

O Lago Batata (figura 1.1.6) é um típico lago amazônico de águas claras que sofreu impactos antropogênicos. Localiza-se à margem direita do Rio Trombetas, próximo a Porto Trombetas, município de Oriximiná (PA) e vem sendo poluído a vinte anos através do processo de lavagem da bauxita onde muita água utilizada nesse processo é depositada no lago que teve 30% de sua área assoreada pelo lançamento do rejeito de bauxita.

Desta forma, pode-se distinguir duas áreas nesse ecossistema: impactada e natural. Neste trabalho utilizamos a amostra da água do lago *não impactada*.

1.2 Conceitos básicos sobre Espectroscopia

1.2.1 Introdução:

Para a boa compreensão da estrutura e propriedades da matéria, alguns métodos de análise são usados. Como o objetivo central deste trabalho é a análise das propriedades ópticas da água, é importante demonstrar um método de análise que retrata qualquer tipo de interação da radiação eletromagnética com a matéria.

Perguntas rotineiras⁵ como: Porquê de dia identificamos um leque de cores tão variado e à noite não percebemos estas cores? Ou por que, ainda sob o efeito da luz solar, os corpos e até mesmo nossa pele sofrem aquecimento, enquanto à noite isto não acontece? Em termos genéricos podemos responder a estas perguntas ao definir a espectroscopia como a interação de qualquer tipo de radiação eletromagnética com a matéria. Desta forma, toda manifestação que nossos olhos percebem, por exemplo, é um tipo de espectroscopia que está acontecendo. Muitos outros fenômenos naturais referem-se à interação entre luz e matéria, e o arranjo molecular dos átomos para compor a forma geométrica da molécula é um componente importante nesse assunto,

tanto para averiguar os efeitos das transições dos elétrons, como também dos núcleos dos átomos componentes da estrutura molecular. Através da análise minuciosa do espectro observado podemos obter informações relevantes sobre a estrutura molecular e modo de interação entre moléculas e/ou átomos.

A radiação eletromagnética⁶ é uma forma de energia que é transmitida através do vácuo com uma velocidade de propagação de 3×10^{10} cm/s. Pode ser facilmente detectada como a luz, ou com uma maior complexidade, como os raios-X, ultravioleta, raios gama.

Para caracterizar muitas das propriedades da radiação eletromagnética é conveniente propor um modelo ondulatório e caracterizar as ondas por parâmetros como a velocidade de propagação, frequência, comprimento de onda e amplitude. No entanto, este modelo falha completamente para explicar fenômenos associados com a absorção e emissão de energia radiante, sendo necessário considerar a teoria corpuscular, em que se admite a presença de fótons com uma energia proporcional à frequência, de acordo com a teoria quântica de Planck ($E=h\nu$). Na figura 1.2.1, apresentamos o espectro de radiação eletromagnético expresso em comprimento de onda, necessário para compreensão da energia radiante como função da frequência.

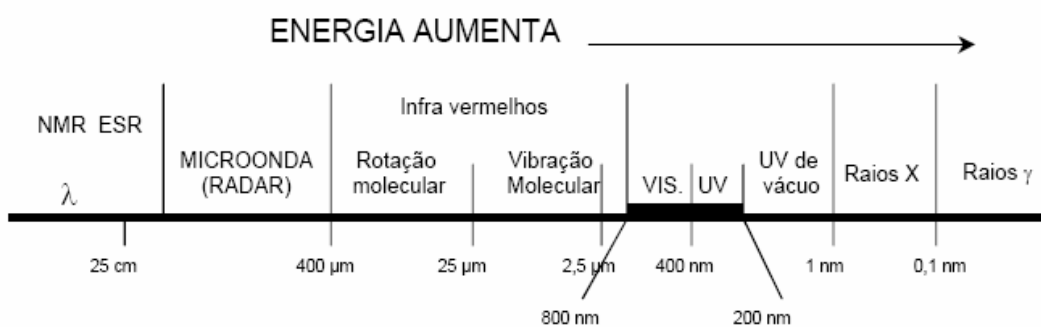


Figura 1.2.1 – Espectro eletromagnético (adaptado de Cooper, 1977)⁷.

Portanto, para exemplificar o resultado desta interação, vamos considerar a espectroscopia na região do VISÍVEL^a (de ~800nm a ~400nm) destacada na figura acima. Para a faixa de As substâncias possuem cor devido à sua capacidade em absorver e/ou emitir certos comprimentos de onda. Mesmo substâncias consideradas transparentes têm geralmente um espectro de absorção nas zonas ultravioleta e infravermelha. Por exemplo, um corpo parece-nos vermelho porque todos os comprimentos de onda das gamas azuis e amarelas são absorvidos, permitindo

^a O termo VISÍVEL citado refere-se à identificação das cores do OLHO HUMANO (sua calibração), pois difere de outros animais e equipamentos. (Por exemplo, uma câmera de visão noturna que capta radiação no Infravermelho, logo, o Infravermelho é VISÍVEL para a câmera e para o olho humano não é).

apenas a passagem do componente vermelho que é detectado pelo nosso olho, ilustrado na figura 1.2.2.

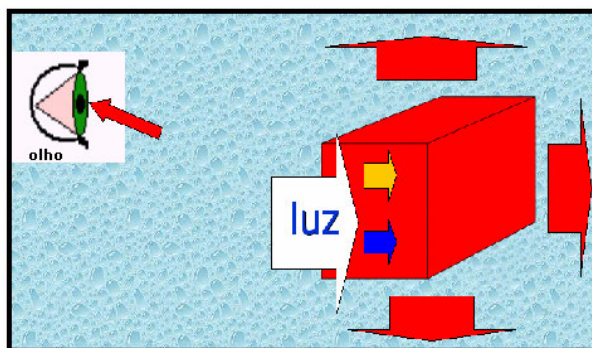


Figura 1.2.2 – Mecanismo de absorção e emissão da luz para uma corpo qualquer, por exemplo o vermelho.

Ainda, segundo a teoria quântica, uma substância absorve luz de comprimentos de onda específicos, e estes caracterizam o seu espectro de absorção, portanto, a cor de uma substância é determinada pela luz que é emitida (não-absorvida), como podemos ver na tabela 1.2.1:

(nm)	cor transmitida	cor absorvida
400 – 435	violeta	verde-amarelado
435 – 480	azul	Amarelo
480 – 490	azul esverdeado	Laranja
490 – 500	verde azulado	Vermelho
500 – 560	verde	roxo (púrpura)
560 – 580	verde amarelado	Violeta
580 – 595	amarelo	Azul
595 – 610	laranja	azul esverdeado
610 – 750	vermelho	verde azulado

Tabela 1.2.1 – Relação entre as cores e os comprimentos de onda da luz⁷.

1.2.2 Intensidade de radiação e Espectrofotômetro⁸

A Intensidade de radiação eletromagnética I é a energia radiante por unidade de tempo, cujo fluxo é perpendicular a uma unidade de área na direção de propagação da radiação. Ao incidir sobre um material e quando suas moléculas sofrem transição entre níveis de energia a elas permitidos, a intensidade da radiação *monocromática* com número de onda altera-se em relação ao seu valor incidente. A detecção e a medição destas variações, para cada número de onda $\bar{\nu}$ da radiação incidente, é efetuada e registrada (espectros) por instrumentos denominados espectrofotômetros.

Os espectrofotômetros podem ser de absorção ou de emissão e cada aparelho destina-se a uma determinada faixa de números de onda. Pode ser assim representado:

$$\frac{|E_{\text{total final}} - E_{\text{total inicial}}|}{hc} = |\bar{\nu}_{\text{total final}} - \bar{\nu}_{\text{total inicial}}| = \Delta \bar{\nu}$$

Comentário: O número de ondas por unidade de distância (normalmente em cm), símbolo $\bar{\nu}$, está relacionado com a frequência pela equação:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$$

onde: λ = comprimento de onda; c = velocidade de propagação; ν = frequência da radiação.

1.2.3 Densidade de Energia e Resolução do aparelho⁸

Seja $\rho(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ a energia eletromagnética radiante com número de onda entre $\bar{\nu}$ e $\bar{\nu} + d\bar{\nu}$, por unidade de volume, onde $\rho(\bar{\nu})$ é denominada densidade espectral de energia radiante. Temos, então,

$$\rho_{\text{total}} = \int_0^{+\infty} \rho(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad \text{e} \quad I = C \rho_{\text{total}},$$

- onde **C** é número de partículas por unidade de área e de tempo.

sendo ρ_{total} a energia radiante total por unidade de volume, chamada densidade de energia radiante e **I** é a intensidade de radiação definida no parágrafo anterior. Tanto os espectrofotômetros de absorção como de emissão comparam os valores incidente e emergente, onde diminui $\Delta \bar{\nu}$ quanto maior for a resolução do aparelho.

$$\int_{\bar{\nu}}^{\bar{\nu} + d\bar{\nu}} \rho(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Pois se cada número de onda $\bar{\nu}$ está relacionado a uma energia radiante, quanto menor for a diferença entre duas energias discretas consecutivas menor será $\Delta \bar{\nu}$ e, portanto mais sensibilidade e resolução terá o aparelho.

1.2.4 Radiação monocromática⁶

A radiação com um único comprimento de onda (monocromática da Luz Branca) é bastante utópica e um caso ideal nunca se pode atingir. Um exemplo de fonte que se aproxima do ideal é a risca vermelha do cádmio ($\lambda = 643,8$ nm), que produzida numa fonte específica, serviu como padrão internacional de 1907 a 1960 e

tem uma largura de banda de 0,00114 nm, o que depende da dispersão e largura da fenda de saída.

1.2.5 Classificação dos métodos óticos de absorção⁶

Os métodos óticos incluem aqueles baseados em nos fenômenos da óptica, tal como absorção, emissão, difração, refração, dispersão, reflexão e polarização, em toda a gama do espectro eletromagnético. Todos os métodos óticos envolvem uma interação da matéria com a radiação eletromagnética e de modo geral classificam-se conforme a natureza desta interação. De acordo com o valor de energia da radiação eletromagnética, as transições entre os estados ocorrem diferenciadamente, e podemos dividi-las em vários tipos, dos quais as principais são as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Além delas, temos também as transições translacionais, todas ocorrendo em diferentes valores de energia do espectro eletromagnético. Portanto, considere a incidência de uma radiação emitida de uma fonte de qualquer comprimento de onda em uma amostra.

Radiação	Limites aproximados do comprimento de onda	Interações com a matéria
Raios γ	$\lambda < 1 \text{ \AA}$	Transições nucleares
Raios X	$1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA} (1\text{nm})$	Transições eletrônicas da camada interna
Ultravioleta de vácuo	$1 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$	Transições eletrônicas da camada externa
Ultravioleta próximo	$200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$	
Visível	$400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$	
Infravermelho próximo	$800 \text{ nm} < \lambda < 2,5 \text{ }\mu\text{m}$	Vibrações moleculares
Infravermelho fundamental	$2,5 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ }\mu\text{m}$	
Infravermelho distante	$25 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 400 \text{ }\mu\text{m}$	rotações moleculares
Microondas – radar	$400 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ cm}$	Orientações do spin
Ondas de rádio	$\lambda < 25 \text{ cm}$	

Tabela 1.2.2 – Espectro eletromagnético e suas interações⁶

Parte da radiação pode ser absorvida e convertida em energia térmica, e outra parte pode se dispersada ou emitida, com ou sem variação do comprimento de onda. Também pode ocorrer um efeito de polarização. Na tabela 1.2.2 é mostrado o espectro eletromagnético e suas interações com a matéria. Os limites entre as zonas adjacentes são um pouco arbitrários.

A base da análise espectrofotométrica é a medição da radiação que é absorvida. A classificação é muito ampla por que a medição pode ser feita numa gama muito larga do espectro. Pode-se, então, usar uma banda de radiação estreita ou

larga, visualmente ou por meios objetivos, dando-nos informações qualitativas ou quantitativas em propósitos variados.

Comentário: A fotometria de absorção na zona do visível feita por métodos visuais é conhecida há bastante tempo, e os aspectos quantitativos de transmissão de luz foram discutidos por **Bouguer** (1729) e **Lambert** (1760), datando a lei de Beer em 1852. Atualmente as medições fotoelétricas substituíram as comparações visuais para fins quantitativos. Também as medições fora da zona do visível são geralmente feitas fotograficamente, por célula fotoelétrica, fototubo, termopar e câmeras especiais.

1.2.6 Mecanismo de absorção e emissão

De um modo bem geral, quando ocorre a absorção de radiação em qualquer zona do espectro, a substância passa para um nível energético mais elevado. No caso de átomos ou íons monoatômicos, a única forma de excitação é a eletrônica, ou seja, um ou mais elétrons transitam para um nível mais elevado. No caso da absorção verifica-se a relação⁶:

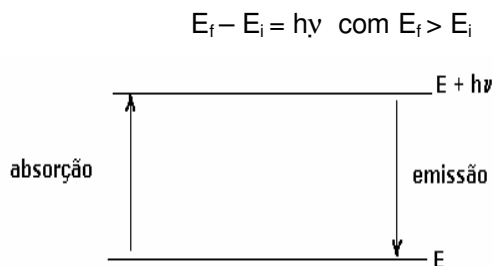
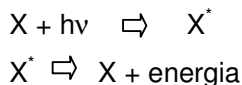


Figura 1.2.3 – Absorção e emissão da radiação⁶.

No caso da emissão $E_f < E_i$, que ocorre, por exemplo, quando se submete átomos ou moléculas a uma energia térmica ou elétrica provocando a transição eletrônica para níveis excitados de energia, e o regresso ao estado fundamental ocorre com emissão de energia. O tempo de vida de um estado eletrônico excitado é geralmente muito pequeno, da ordem de 10^{-8} segundos.

Portanto⁵, a substância depois da absorção passa rapidamente ao estado fundamental e esta energia absorvida é convertida em térmica, radiante, ou química, entre outras. Este processo pode ser mais bem representado na figura 1.2.3 e também nestas equações balanceadas:



- onde X e X^* são a espécie absorvente antes e depois da absorção de energia radiante $h\nu$;
- $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s (constante de Planck).

A energia necessária para elevar um elétron do seu estado fundamental para um estado excitado denomina-se *energia de excitação*. Quando radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa do visível ou do ultravioleta incide em uma substância qualquer, é muito provável que um elétron seja promovido para um nível energético eletrônico superior, de acordo com a teoria de Bohr. De acordo com esta teoria quântica, para que a molécula absorva um fóton para excitar um elétron, esse fóton deverá ter energia exatamente igual à diferença entre os orbitais desta transição (*figura 1.2.4*). Isto é chamado de processo de *ressonância*.

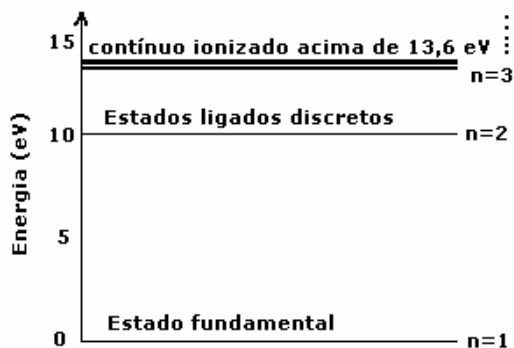


Figura 1.2.4 – Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio⁵.

Há também outras restrições, como no caso molecular, e que se refere ao fato de que somente elétrons do orbital molecular mais alto ocupado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) podem ser excitados, e este elétron excitado também só pode ir para um orbital molecular de menor energia que não esteja ocupado com outros elétrons, chamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Em síntese, se o elétron está em um orbital HOMO do tipo σ , ele somente poderá ser excitado para um orbital LUMO também do tipo σ , e é necessário que o fóton tenha energia exatamente igual entre dois estados eletrônicos HOMO e LUMO da molécula. Quando a molécula retorna para o estado fundamental, orbital HOMO, há a emissão de um fóton de luz com comprimento de onda igual à diferença entre os estados energéticos.

No átomo de Sódio, por exemplo, a excitação do estado normal 3s para o 3p corresponde a um λ de 589,3 nm (luz amarela), ou número de onda 16965 cm^{-1} . Esta radiação é absorvida pelo vapor de sódio a qualquer temperatura e emitida pelo Sódio a temperaturas suficientemente elevadas.

Comentário - REGRAS DE SELEÇÃO

Medidas experimentais mostram na verdade que nem todas as possíveis transições ocorrem. Observa-se a emissão de fótons unicamente com frequências correspondentes a transições entre níveis de energia cujos números quânticos satisfaçam às Regras de Seleção ($\Delta l = \pm 1$ e $\Delta j = 0, \pm 1$). Isto é, só existem transições entre níveis cujos números quânticos l diferem de uma unidade e cujos números quânticos j diferem de Zero ou uma unidade. Medidas dos espectros de outros átomos monoatômicos mostram que essas regras de seleção se aplicam às transições de qualquer um deles.

Fisicamente, as regras de seleção aparecem por causa das propriedades de simetria da distribuição de carga oscilante do átomo. O átomo só pode irradiar como um dipolo elétrico se o momento de dipolo elétrico de sua distribuição de carga eletrônica estiver oscilando. Uma analogia clássica ocorre com uma pequena antena bipolar alimentada por uma fonte de corrente alternada de alta frequência. Se os braços da antena são alimentados fora de fase, de forma que haja um fluxo de carga para uma extremidade ao mesmo tempo em que a carga flui da outra, a antena irradiará eficientemente. Mas se os braços forem alimentados em fase, de modo que a carga se dirija ou venha em uníssono de ambos os fios, a antena dificilmente irradiará.

Citamos anteriormente que ocorrem interações entre a radiação com a matéria, e ocorrência de algum fenômeno espectroscópico, que vão depender da grandeza da energia da radiação, e assim poderemos obter, por exemplo, informações sobre as transições eletrônicas das substâncias químicas (e observarmos as cores da natureza que nos cerca), ou então percebermos, através do calor emanado pelas substâncias, que as mesmas estão sofrendo vibrações moleculares, referentes a movimentos dos núcleos dos átomos que compõem as moléculas.

Nas transições eletrônicas, ocorre a passagem de um elétron de um estado de menor energia para um estado de maior energia, através da absorção da radiação, mas praticamente não há mudança da posição dos núcleos da molécula, por que a transição é muito mais rápida que a mudança de posição.

Comentário⁶: *Os níveis de energia em átomos e íons monoatômicos a pressões baixas são muito bem definidos, não havendo sobreposição de níveis vibracionais e rotacionais, suas transições produzem bandas bem definidas, denominadas riscas.*

Wollaston (1802) foi o primeiro a observar riscas de absorção muito nítidas no espectro solar (depois denominadas de listas de **Fraunhofer**) e a partir daí **Kirchoff** (1859) concluiu que o sódio deve estar presente na atmosfera Solar, sendo este o primeiro trabalho de análise qualitativa por absorção atômica.

Entretanto, os espectros de absorção eletrônica nas moléculas são mais complexos ocorrendo os demais tipos de transição devido a uma mudança da posição relativa dos átomos na molécula com mudanças na energia vibracional e às vezes na energia rotacional simultaneamente. Vamos, então, definir os chamados graus de

liberdade⁵ moleculares, que determinam a qualidade e a quantidade de movimentos que podem ser efetuados pelos átomos que compõem a molécula em questão.

Vamos imaginar uma molécula formada por N átomos e disposta no espaço tridimensional. Cada átomo tem suas coordenadas x, y e z e sob influência da radiação eletromagnética, essa molécula pode sofrer uma transição e cada um dos N átomos pode se movimentar nas três direções x, y e z; o que implica em 3N modos distintos de movimentos associados aos três tipos possíveis de transições, que são:

Vibracionais - os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido a mudanças das distâncias de ligação ou nos ângulos de ligação;

Rotacionais - mudanças na posição dos átomos da molécula devido a rotações sobre eixos definidos;

Translacionais - movimentos de translação da molécula como um todo.

Demos o exemplo de uma molécula linear qualquer disposta sobre o eixo X. Em relação a este eixo temos três modos rotacionais (rotações em cada um dos eixos x, y e z), e também outros dois movimentos translacionais (movimentos de translação devido aos eixos nos quais a molécula não está definida, pois em relação ao eixo X em que a molécula está, não há translação). Com isso define-se então, para uma molécula linear, que os demais movimentos permitidos serão devidos aos movimentos que chamamos de vibracionais, e que serão $3N - 5$. Para uma molécula que não seja linear, existirão $3N - 6$ movimentos vibracionais, uma vez que todos os modos translacionais são possíveis.

Com o conhecimento da geometria molecular podemos inferir suas propriedades, e reciprocamente, pelas propriedades espectroscópicas de uma molécula podemos inferir qual é sua geometria. Estas espectroscopias são importantes, por que na absorção ocorre transições vibracionais.

1.3 Lei de Lambert-Beer

Em estudos quantitativos envolvendo absorção de radiação, necessita-se de uma medida experimental que caracterize a quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma amostra, através de uma lei geral conhecida como Lei de Lambert-Beer⁹.

A esta quantidade chama-se potência radiante (quantidade de energia radiante por unidade de tempo). Como sua magnitude pode variar com a direção, é conveniente defini-la como função de um plano perpendicular à direção do fluxo da radiação. Na prática, a radiação absorvida por uma amostra é determinada

comparando-se a potência radiante do feixe transmitido na ausência de espécies absorventes com a potência radiante transmitida na presença destas espécies.

Comentário⁹: Apesar da avaliação de propriedades de soluções serem em função da intensidade de feixes luminosos, hoje em dia conseqüentes da utilização de luz elétrica em equipamentos sofisticados, é surpreendente saber que a origem dos estudos da absorção de luz por soluções é anterior a descoberta da luz elétrica, e utilizavam a luz solar ou a luz emitida por chamas.

Foi neste contexto que destacaram as primeiras investigações sobre a relação existente entre as intensidades de radiação incidente e transmitida, experiências feitas por Pierre **Bouguer** (1729) e de Johann Heindrich **Lambert** (1760).

Porém na literatura deparamos com a intensidade de radiação, **I**, ao invés de potência radiante, que é usada experimentalmente. Estas duas quantidades não correspondem à mesma coisa, mas estão relacionadas entre si. A Intensidade de radiação, **I**, é definida como a razão entre a potência radiante e o ângulo sólido de incidência, mas quando a área iluminada, o ângulo sólido e o volume do absorvedor são pequenos, que é o caso das medidas para fins analíticos, a potência da radiação pode ser tomada como a sua intensidade.

Quando um feixe (monocromático) de radiação com intensidade **I_o** incide sobre uma cubeta contendo uma solução, vários fenômenos podem ocorrer, como reflexão (em decorrência do absorvedor ou das diferenças entre os índices de refração), inclusive pelas paredes da cubeta, espalhamento (caso o meio não seja transparente e homogêneo). Mas o efeito mais significativo ocorre quando parte da radiação é absorvida pelo meio que está sendo analisado. Como conseqüência desta interação a intensidade do feixe transmitido, **I_t**, após a passagem pela cubeta será menor que a intensidade inicial, **I_o**.

Todos estes efeitos associados à intensidade de radiação, estão relacionados entre si por uma expressão linear descrita pela equação:

$$I_o = I_r + I_e + I_a + I_t$$

onde:

I_o = Intensidade do feixe incidente;

I_r = Intensidade do feixe refletido, resultado das diferenças do índice de refração entre o absorvedor e o ambiente;

I_e = Intensidade do feixe espalhado, resultado de um meio não homogêneo (suspensão) e/ou de flutuações térmicas;

I_a = Intensidade do feixe absorvido pelo meio;

I_t = Intensidade do feixe transmitido.

Comentário⁹:

1- **Efeito da reflexão:** nas medidas analíticas convencionais, o efeito da reflexão, I_r , pode ser minimizado com o uso de medidas relativas e de cubetas com paredes homogêneas de pequena espessura e de faces paralelas. Em outras palavras, preparam-se duas cubetas, uma contendo a amostra que se deseja analisar e outra contendo todos os componentes da cubeta anterior, menos a substância de interesse. A medida da intensidade do feixe transmitido através da segunda cubeta servirá de referência para calibrar o instrumento, antes da medida da intensidade transmitida através da cubeta com a amostra. Este procedimento é empregado para se descontar os possíveis efeitos de reflexão observados no experimento;

2- Para corrigir o **efeito do espalhamento**, de modo que a intensidade de radiação espalhada, I_e , possa ser considerada desprezível, os procedimentos experimentais são realizados com soluções homogêneas e transparentes.

Desta forma a intensidade da radiação incidente pode ser considerada como sendo utilizada em dois processos, descritos pela equação abaixo:

$$I_o = I_a + I_t$$

As intensidades incidente (I_o) e transmitida (I_t) podem ser medidas diretamente. Logo, a parte absorvida (I_a) pode ser determinada como a diferença entre I_o e I_t .

Portanto, consideremos uma cubeta (*figura 1.3.1*) com uma substância absorvente (sólida, líquida ou gasosa). Vamos admitir a incidência perpendicular de um feixe de radiação monocromática de intensidade I_o . Ao passar através da espessura b da substância a sua intensidade é reduzida para o valor I devido à absorção. Consideremos então uma seção transversal deste volume absorvente dentro da cubeta e de área S e espessura infinitesimal dx . Dentro desta seção há dn partículas absorventes (moléculas ou íons), e a cada qual está associada uma superfície de absorção fotônica, ou seja, se um fóton incidir numa destas áreas dar-se-á a absorção imediatamente.

Ao somatório de todas estas áreas designamos de dS e a probabilidade de captura de um só fóton, através desta seção, é a razão entre a área de captura sobre a total, dS/S . Estatisticamente esta razão representa a probabilidade de captura dos fótons na seção.

Se I_x é a intensidade do feixe incidente na seção à distância x da face exterior do volume, sendo proporcional ao número de fótons por cm^2 e por tempo (s), e dI_x representa a perda de intensidade nesta seção, a fração capturada será então $-dI_x/I_x$ (o sinal negativo indica perda de intensidade).

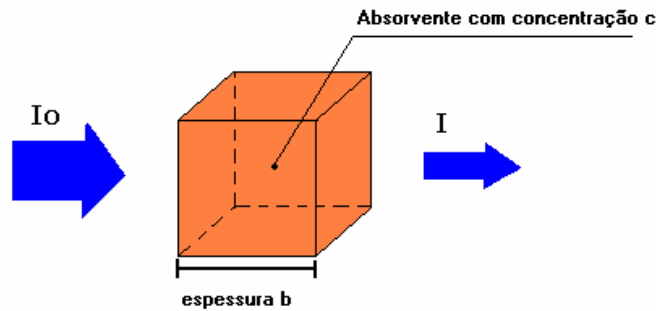


Figura 1.3.1 - Absorção de luz por uma amostra.

Então a média desta razão iguala-se á probabilidade de captura, portanto:

$$\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S} \quad \text{eq. 1.3.1}$$

Se definirmos a como a área de captura associada a uma partícula e dn o número de partículas no elemento de volume, temos:

$$dS = a dn \quad \text{eq. 1.3.2}$$

Fazendo as substituições, temos:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{a dn}{S}$$

Integrando:

$$-\ln I/I_0 = an/S \quad \text{eq. 1.3.3}$$

Pela conversão de logaritmos [$2.303 \times \log(p) = \ln(p)$], temos:

$$\log I_0/I = an/2,303.S \quad \text{eq. 1.3.4}$$

Mas queremos relacionar a intensidade da radiação com a concentração (c) do absorvente em moles por litro e a espessura b , então temos:

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2 ; c = \frac{1000 n}{6,023 \times 10^{23} V} \text{ moles/litro}$$

A equação (1.3.4) fica:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{6,023 \times 10^{23} a bc}{2,303 \times 1000}$$



$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon bc \quad \text{eq. 1.3.5}$$

Observe que:

- ✓ O termo ϵ chama-se absortividade molar, quando a concentração está expressa em moles por litro, ou simplesmente absortividade a quando expressa em outras unidades de concentração;

- ✓ A absorptividade é diretamente proporcional à área de captura associada a uma dada partícula, que depende, do tipo de substância e da energia do feixe incidente, isto é, do seu comprimento de onda;
- ✓ Trata-se de uma lei fundamental para todos os tipos de radiação eletromagnética, aplicável a soluções, gases e sólidos;
- ✓ A Lei de Beer demonstra que para uma dada substância e um dado comprimento de onda, a *absorbância* é diretamente proporcional à concentração deste absorvente para uma mesma espessura ou diretamente proporcional à espessura para uma mesma concentração.

Comentário⁷: A lei de Bouguer - Bouguer foi o primeiro a realizar uma experiência em que relaciona o quantidade de luz que atinge cada molécula numa amostra e a quantidade de luz que passa através da amostra. Ele assumiu que a radiação que incide é 1; e observou que a luz transmitida foi de 50% para uma célula. Da mesma forma só 25% da luz é transmitida no caso de 2 células. Para descrever estas observações de transmitância (*T*) foram definidas por:

$$T = I / I_0 \quad \text{eq. 1.3.6}$$

Ou transmitância percentual:

$$\%T = 100T \quad \text{eq. 1.3.7}$$

A lei de Lambert – Antecedente a Beer, Lambert demonstrou que se considerarmos apenas luz monocromática, a quantidade de luz transmitida é proporcional à intensidade de luz incidente na solução, a espessura (*b*) da solução absorvente, e portanto com uma constante de proporcionalidade que depende das características de absorção da solução, bem definida pela equação:

$$\log I/I_0 = K \times b$$

Na equação 1.3.5 o termo **A** é chamado de *Absorbância*, e podemos observar claramente a relação com as leis de Bouguer e Lambert, e por isso encontramos na literatura as denominações “Lei de Bouguer-Beer”, “Lei de Lambert-Beer” ou simplesmente “Lei de Beer”. Portanto podemos deduzir outras relações das equações (1.3.5), (1.3.6) e (1.3.7):

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon bc \quad ; \quad T = \frac{I}{I_0} ; \%T = 100T$$

- ✓ $\log I_0/I = -\log T \quad \rightarrow \quad A = \log 1/T; \quad \text{eq. 1.3.8}$
- ✓ $\log 1/T = \log 100/ \%T \quad \rightarrow \quad A = \log 100/ \%T; \quad \text{eq. 1.3.9}$
- ✓ $\log 100/ \%T = \log 100 - \log \%T \quad \rightarrow \quad A = 2 - \log \%T; \quad \text{eq. 1.3.10}$

Uma característica particular da lei de Beer é ser aditiva. Em muitos casos, é possível determinar simultaneamente duas ou mais espécies diferentes presentes numa amostra, utilizando esta mesma lei. Teoricamente, isto pode ser realizado desde que não ocorra nenhuma interação entre as espécies e que o espectro de absorção observado pela mistura seja a soma dos espectros individuais que seriam obtidos caso

cada uma das espécies estivesse presente sozinha na solução e sob as mesmas condições experimentais. Na prática, estas condições ideais não ocorrem, mas mesmo assim, ainda é possível a determinação de espécies químicas em uma mistura. Neste caso, para cada comprimento de onda, a absorvância total devido às espécies presentes na solução pode ser expressa como a soma das absorvâncias de cada uma delas:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad \rightarrow \quad A_{\lambda i} = \sum A_{\lambda n} = b \sum \epsilon_n c_n \quad \text{eq. 1.3.11}$$

A Lei de Beer tem algumas limitações reais, visto que só se aplica a soluções muito diluídas, geralmente inferiores a 10^{-2} ou 10^{-3} M, devido basicamente a dois motivos⁶:

1. A distância média entre as espécies responsáveis pela absorção diminui com o aumento da concentração, podendo chegar a um ponto que afeta a distribuição de carga das espécies vizinhas. Esta interação faz variar a absorção em um dado comprimento de onda da radiação, provocando desvio na linearidade da lei;
2. Para concentrações bastante elevadas, há variação do índice de refração da solução, afetando a absorvância ϵ e provocando desvio na linearidade da lei. Portanto temos uma relação linear $A = f(c)$ até certo valor da concentração, depois ocorre uma curvatura com concavidade virada para o eixo das abscissas (*figura 1.3.2*).

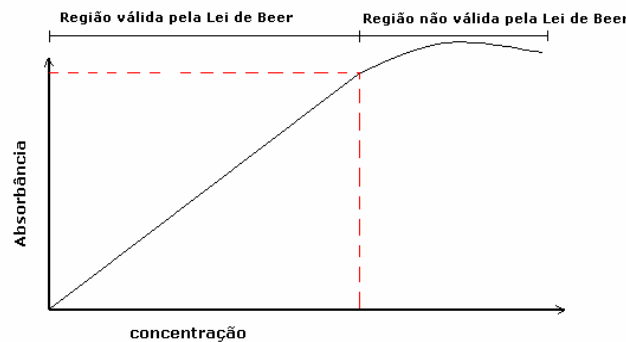


Figura 1.3.2 - Gráfico representativo da lei de Lambert-Beer demonstrando os limites da linearidade⁷.

Comentário⁶: Pode-se fazer uma correção deste efeito substituindo a absorvidade ϵ por $\epsilon n / (n^2 + 2)^2$. Em geral, esta correção não é significativa para concentrações inferiores a 0,001M.

Por que é melhor expressar a lei de Beer usando absorvância como medida de absorção em vez de %T?

Vejam das equações (1.3.5), (1.3.7), (1.3.8) e (1.3.9):

$$A = \epsilon bc ; \%T = 100T ; A = \log 1/T ; A = \log 100/\%T;$$

Com a devida transformação logarítmica:

$$\%T = e^{-\epsilon bc} \quad \text{eq. 1.3.12}$$

E também sem utilizar o fator de conversão da equação 1.3.4 temos:

$$\ln \frac{I_0}{I} = A = \epsilon bc \quad \text{eq. 1.3.13}$$

E a relação da absorvância com a transmitância:

➔

$$\ln \frac{I_0}{I} = A = \ln (1/T) \quad \text{eq. 1.3.14}$$

Graficamente esta relação é assim:

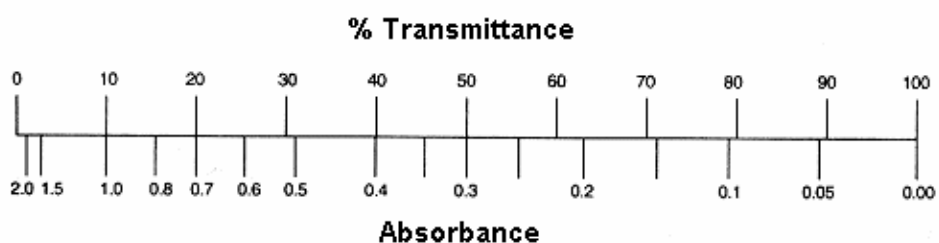


Figura 1.3.3 – Escala da relação entre Transmittância % e Absorbância.

Então, se a luz passa através de uma solução *sem* absorção nenhuma, a absorvância é zero, e a transmitância percentual é 100%. No caso em que toda a luz é absorvida, a transmitância percentual é zero e a absorvância é infinita.

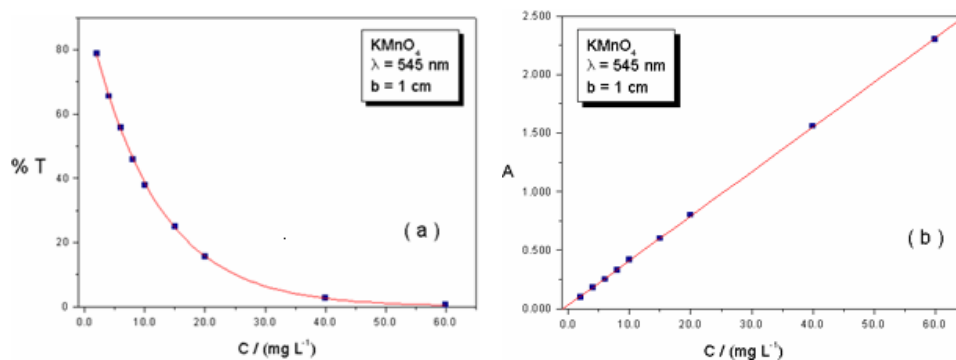


Figura 1.3.4 – Representação da lei de Beer com $\lambda = 545\text{nm}$ e caminho ótico de 1cm.

Em (a) %T versus c (eq. 1.3.12) e em (b) A versus c (eq. 1.3.5).

A relação da Absorbância com a concentração é linear, enquanto que a transmitância percentual tem relação logarítmica. Vejamos o exemplo da figura 1.3.3 para uma solução de KMnO_4 .

Qual o significado da absorvidade molar, ϵ ? Da equação (1.3.5) temos:

$$\epsilon = A / bc$$

Portanto, uma definição bem rápida para absorvidade ϵ é: “uma medida da quantidade de luz absorvida por unidade de concentração”.

A absorvidade molar é uma constante para uma substância específica, de modo que se a concentração da solução é reduzida para a metade, a absorvância se reduzirá pela metade e a absorvidade será o dobro. ϵ depende ainda do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente. Quanto maior o valor de ϵ , maior será a taxa de absorção observada e mais sensível o método espectrofotométrico. Esta é a razão pela qual, idealmente, procura-se trabalhar com uma radiação monocromática, sempre que possível, e correspondente ao máximo de absorção da espécie a ser determinada. Então, o espectro de absorção é obtido variando-se o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo-se a quantidade de radiação absorvida em um espectrofotômetro.

1.4 Vibração e absorção da água¹⁰:

A água é o principal absorvedor da luz solar. Os 13 milhões de toneladas de água presentes na atmosfera (~0,33% de seu peso) são responsáveis por cerca de 70% de toda absorção atmosférica da radiação, principalmente na região do *infravermelho* onde a água mostra forte absorção, e contribui significativamente para o efeito estufa na flora, assegurando um planeta habitável.

A espectroscopia da água em estado gasoso está sendo revista recentemente. Sua molécula de água pode vibrar de várias maneiras. No estado gasoso, a vibração envolve combinações entre distensões simétricas e assimétricas e inclinações das ligações covalentes de acordo com as intensidades de absorção.

A distensão da vibração do HD¹⁶O, por exemplo, refere-se a simples vibração da ligação e não a movimentos combinados das duas ligações. Para o H₂¹⁶O temos as intensidades de absorção $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0,007; 1,47; 1,00$; onde ν_1, ν_3, ν_2 são distensão simétrica, distensão assimétrica e inclinação na ligação covalente, respectivamente.

Na figura 1.4.1 podemos ver as principais vibrações da água. Os momentos de dipolo mudam na direção do movimento dos átomos de oxigênio mostrados pelas setas.

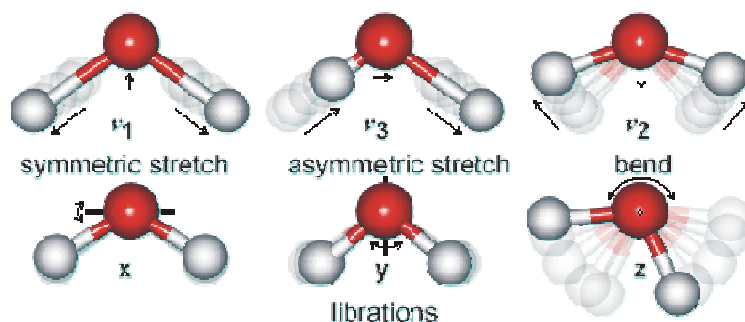


Figura 1.4.1 - Principais vibrações da molécula de água¹¹

Variações no ambiente ao redor de cada molécula de água provocam aumento considerável das distensões na direção linear com as pontes de hidrogênio desta, acumulando-se proporcionalmente com o número de pontes de hidrogênio. A frequência de distensão aumenta de 360 (3.1 Å) a 1000 (2.6 Å) $\text{cm}^{-1} \text{Å}^{-1}$ com o aumento da distância **O...O** em cerca de 9 $\text{graus}^{-1} \text{cm}^{-1}$, e aumento da ligação **O-H...O**. A intensidade de absorção destas bandas é $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 0,87; 0,33; 1,00$.

No gelo, estas bandas são alteradas para mais (ν_1 : 3085 cm^{-1} ; ν_2 : 1650 cm^{-1} ; ν_3 : 3220 cm^{-1}). Na água líquida as vibrações de distensão molecular mudam para altas frequências, aumentando com a temperatura (como as pontes de hidrogênio ficam fracas e as ligações covalentes O-H ficam fortes, as vibrações ocorrem em frequências maiores) enquanto que as vibrações intermoleculares mudam para frequências menores e o máximo da inclinação de vibração molecular de ambos muda para baixas frequências tornando-se mais tênue.

Esta inclinação de vibração quase desaparece no congelamento, ao passo que aumentando a temperatura, diminui a intensidade das bandas de distensão. Este comportamento divergente de inclinações e distensões vibracionais contribui para descrever combinações entre estas bandas. Logo, combinações das vibrações de distensão mudam para frequências e temperaturas mais altas, sendo esta tendência reduzida quando as inclinações de vibrações também são combinadas.

Como exemplo, uma primeira implicação da combinação das distensões simétrica e assimétrica mostra uma mudança das estruturas fortemente ligadas de hidrogênio (6707 cm^{-1}) para estruturas fracamente ligadas de hidrogênio (7082 cm^{-1}) com aumento de temperatura, e uma faixa de combinação em torno de 5200 cm^{-1} , mudando para comprimentos de onda levemente superiores e com redução do poder da ponte de hidrogênio. A segunda implicação da banda de distensão promove aumento para um máximo significativo na região espectral do infravermelho ($\lambda = 970 \text{ nm}$).

Trabalhos recentes mostram que a intensidade de todas as bandas implicadas tende a aumentar linearmente com aumento de temperatura entre 2°C – 85°C. Por

outro lado, aumentando a pressão na água, a distância **O...O** decresce e então há o aumento das distâncias covalentes **O-H**, diminuindo as freqüências de distensão. O aumento de pressão também causa uma redução no comprimento, enfraquecendo ou quebrando ligações e um aumento na inclinação da ponte de hidrogênio.

Recentemente, o uso de uma fonte de radiação distante do infravermelho tem mostrado temperatura dependente de um número de comprimento de onda na banda $40\text{-}90\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros para variáveis isotópicas da água (HDO, D₂O e H₂¹⁶O) são todos diferentes; em particular distensões vibracionais do H-O e D-O não são relacionadas em HDO, mas as vibrações relatadas em H₂O a D₂O envolvem em ambos, átomos de hidrogênio.

A banda próxima ao infravermelho (NIR), de ~970 a 1940 nm, está sujeita a ligeira determinação de água não destrutiva, todas mudando poucos nm para maiores comprimentos de onda (baixas freqüências) com poderosas pontes de hidrogênio devido à mudança de alta densidade da água para baixa densidade da água. Uma projeção de cerca de 3250 cm^{-1} no lado do único pico fortemente ativo Raman, e recentemente descrito no espectro IR (infravermelho) a 3220 cm^{-1} da água líquida, tem sido indicada para o grupo de vibrações simétricas em fase O-H de partes da água fortemente ligadas tetraedricamente.

A razão restante para o máximo em torno de 3400 cm^{-1} tem sido usado para determinar a fração de tal água, mas tal comparação, embora comumente usada, deve ser tratada com cautela, assim como suas absorções são desiguais por serem idênticas e outras vibrações possíveis, tal como as primeiras inclinações (ν_2) que, contudo, poderão interferir. Há claramente muita informação estrutural obscura no espectro vibracional da água. Um pouco de sucesso tem recentemente ocorrido usando espectroscopia "*femtpsecond mid-infraredes nonlienar*" e o espectro teórico Raman da água.

1.4.1 O espectro da água líquida¹⁰

A cor azul da água deve-se a uma combinação das bandas de absorção vibracional (embora de intensidade não muito extensa). Considerando somente o espectro visível, esta absorção vai do vermelho, com um pequeno máximo de absorção entre 739 nm e 836nm (ambos podem variar com a temperatura), até a região do azul/violeta, onde há um mínimo de absorção da região visível.

Este espectro de absorção da água, que absorve a luz vermelha em 100 vezes a mais que a azul, e com cinco vezes maior espalhamento da luz azul sobre a vermelha, contribui para a cor azul das águas de lagos, rios e oceanos.

O gelo também é azul por razões similares, porém o líquido D₂O não absorve na região vermelha (assim como a banda de absorção é mudada para dentro do infravermelho) e é azul exclusivamente por causa do efeito de espalhamento da luz.

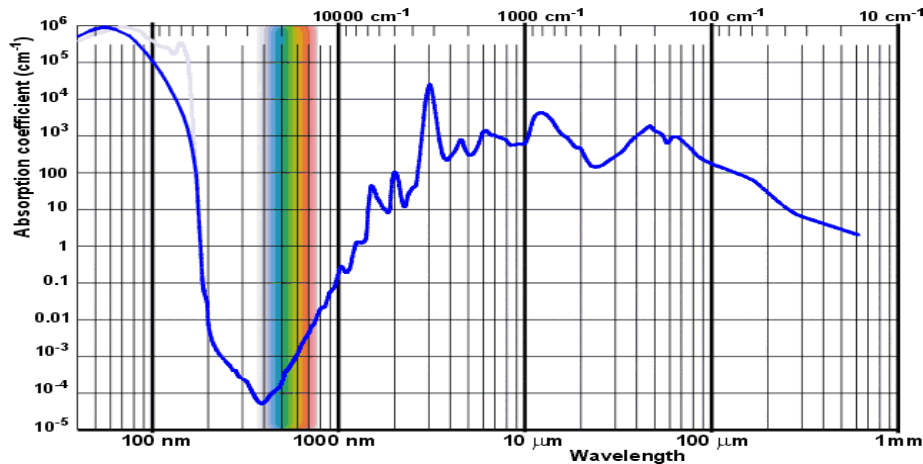


Figura 1.4.2 – Espectro da água líquida¹⁰

Comentário: Na figura 1.4.2 podemos observar algumas relações:

- 1 - A faixa de estudo deste trabalho vai de 8000 cm⁻¹ (1250nm) a 3000 cm⁻¹ (3333nm) em que a água tem uma absorção que vai de 100 vezes até 1 milhão de vezes maior que a primeira faixa do visível;
- 2 - A região do visível vai do Violeta ao Vermelho.
- 3 - A cor azul da água deve-se a combinação das bandas de absorção vibracional onde o Vermelho absorve cerca de 100 vezes mais que o azul;
- 4 - A água absorve radiação Infravermelha em aproximadamente 600 vezes mais que Ultra Violeta.

O espectro do infravermelho interage com a radiação de microondas em comprimentos de onda maiores. Esta reação com o dipolo da água, movendo as moléculas para frente e para trás e também distendendo e inclinando as pontes de hidrogênio, gera calor. Se a radiação está em uma frequência muito alta (>1000Ghz ou $\lambda < 0.03$ cm), a molécula não tem tempo de reagir à mudança do campo magnético e nenhum calor é gerado. Mas, se a radiação é de frequências menores (<1GHz ou $\lambda > 30$ cm), as moléculas reagem à mudança do campo magnético, porém de forma tão lenta que efetivamente nenhum calor é gerado, também.

A água pura é quase totalmente transparente a tais radiações de baixa frequência, e o máximo de absorção varia para frequências superiores em temperaturas superiores quando as ligações mais fracas de hidrogênio permitem uma resposta a mudanças no campo. O forno de microondas usa normalmente radiação em 2,45 GHz ($\lambda \sim 12,24$ cm).

Estudos dielétricos mostraram um efeito oposto com absorção em torno de 200 cm^{-1} ($\lambda = 50 \text{ }\mu\text{m}$) e incrementado com aumento em torno de 30°C na temperatura, antes reduzida com aumento de temperatura devido à quebra das pontes de hidrogênio. Esta disparidade deve-se ao processo de relaxação adicional detectado por estes estudos em adição às distensões das pontes de hidrogênio e detectado por espectroscopia infravermelha.

1.5 Instrumentos utilizados em espectroscopia

Apresentaremos a teoria de funcionamento de forma geral dos instrumentos utilizados em espectroscopia, com a intenção de proporcionar uma visualização básica dos Espectrofotômetros e Espectrofluorímetros.

1.5.1 Espectrofotômetros

Em geral são instrumentos compostos por um conjunto de componentes do seguinte tipo¹¹:

1. Uma fonte de energia radiante contínua;
2. Uma fenda de entrada que transmite um feixe mais estreito da radiação para o prisma ou rede;
3. Um prisma ou rede que dispersa esta radiação, de modo a produzir um espectro contínuo;
4. Um dispositivo que faz girar o prisma ou rede, de modo a variar o comprimento de onda, em relação ao feixe emergente;
5. Uma fenda de saída, que transmite uma banda estreita de radiação, incluindo o comprimento de onda desejado e os adjacentes;
6. Uma cubeta para amostra;
7. Um detector, que produz uma corrente elétrica proporcional à intensidade do feixe transmitido pela amostra;
8. Um amplificador eletrônico;
9. Um dispositivo para medir a foto-corrente amplificada.

Destes itens, os de números 2,3,4 e 5 formam o *Monocromador*, e nosso interesse reside nos espectrofotômetros de absorção operando nas regiões espectrais ultravioleta (UV) ($200 < \lambda < 380\text{-}400 \text{ nm}$), visível (Vis) ($380\text{-}400 \text{ nm} < \lambda < 700\text{-}800 \text{ nm}$) e infravermelho próximo (do inglês, *near infrared* - NIR) ($800 \text{ nm} < \lambda < 3300 \text{ nm}$).

1.5.1.1 Fonte de energia radiante^{11, 12}

Para esta radiação eletromagnética, o feixe é proveniente de uma fonte emissora (lâmpada). Nos espectrofotômetros de absorção estas fontes são lâmpadas que emitem feixes na região do espectro denominada óptica. Por isto dão lugar à chamada espectroscopia óptica. Se a fonte emitir na região do visível, a radiação é conhecida como luz.

A fonte de radiação (comumente chamada de lâmpada) ideal para um espectrofotômetro é aquela que apresenta uma intensidade aproximadamente constante em toda faixa de comprimento de onda de operação, com pouco ruído e longo período de estabilidade. Em função do fato que um único tipo de lâmpada não satisfaz todas estas condições, os espectrofotômetros para absorção têm, normalmente, dois tipos de fontes. As fontes que são comumente usadas nos espectrofotômetros que operam na região espectral do UV-Vis são: as lâmpadas de deutério (tempo de vida: 1.000 h), para excitação na região do ultravioleta ($\lambda < 350$ nm) e de tungstênio ou tungstênio-halogênio ($\lambda > 350$ nm; tempo de vida 10.000 h) para excitação na região do visível e infravermelho próximo.

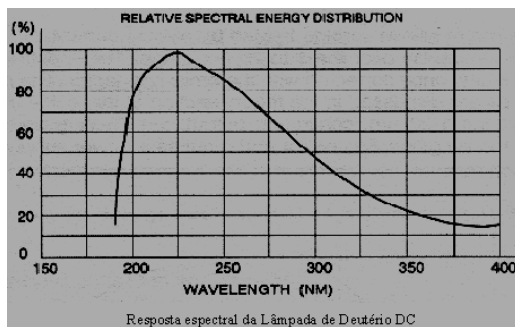


Figura 1.5.1¹³

1. Figura 1.5.1 - emissão espectral das lâmpadas de Deutério, com resposta melhor = UV (<350nm);

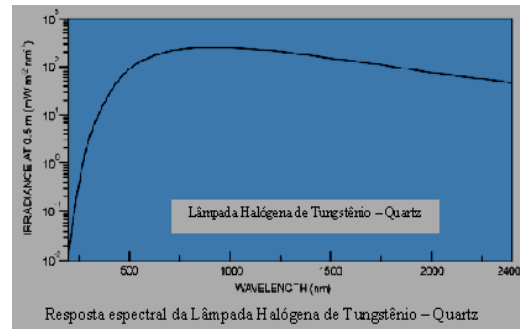


Figura 1.5.2¹³

1. Figura 1.5.2 - emissão espectral das lâmpadas de Tungstênio-Halogênio ou Tungstênio, com resposta melhor = Vis/NIR (>350nm);

2. Figura 1.5.3 - emissão espectral das lâmpadas de Mercúrio, com faixas espectrais bem definidas e ideal para calibração.

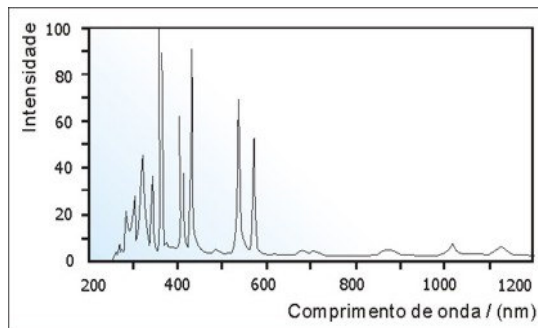


Figura 1.5.3¹²

Normalmente a região espectral em que se pode medir os espectros é a região chamada UV-Vis (200 nm $< \lambda < 800$ nm), mas alguns instrumentos operam na região

que atinge o infravermelho próximo, e neste caso é utilizada a denominação UV-Vis-Nir (175 nm $<\lambda<$ 3300 nm). As emissões espectrais características das lâmpadas de deutério e de tungstênio-halogênio são mostradas nas figuras 1.5.1 e 1.5.2, respectivamente, e apresentam uma emissão intensa e contínua na região do UV (deutério) e Vis, continuando no NIR (tungstênio-halogênio), com intensidades dependendo da faixa espectral. Normalmente pode-se efetuar a troca de uma lâmpada por outra durante a varredura do espectro de modo completamente automático, através de um programa específico, de modo que o operador muitas vezes não percebe o fato.

Outra lâmpada, menos comum, mas também utilizada como acessório em espectrofotômetros, é a lâmpada de mercúrio (*figura 1.5.3*). Sua principal utilidade é a de permitir a calibração da escala dos comprimentos de onda do instrumento, devido à sua emissão em raias espectrais, em comprimentos de onda bem definidos e conhecidos.

Existem, portanto, instrumentos que operam na região do UV-Vis (180-800 nm) e outros que operam na região do UV-Vis-Nir (180-3000 nm) e, dependendo do tipo de espectro que se deseja obter, deve-se selecionar o instrumento mais adequado. É lógico supor-se que instrumentos que operem em uma faixa mais ampla de comprimentos de onda devem apresentar um custo de aquisição e de manutenção também maior.

1.5.1.2 Monocromadores¹¹

Um monocromador é composto por um conjunto de fendas e lentes, juntamente com o elemento que dispersa a radiação, que pode ser um prisma ou uma rede de difração. Consegue-se assim separar a radiação nos seus comprimentos de onda componentes e isolar a gama desejada.

O monocromador será tanto melhor quanto menor for a banda de passagem (A largura de banda típica para uma abertura de fenda de 1mm na região de 500nm é de 12nm). Uma fonte de luz branca (*UV + VIS + IRP + IR*) e um monocromador formam uma fonte de luz cujo comprimento de onda é ajustável para estudos de excitação ou absorção.

a - Prismas¹¹

Na figura 1.5.4, representa-se um monocromador de prisma em que a luz entra por uma fenda, é colimada por uma lente, incidindo depois no prisma. Dá-se a refração

em ambas as faces do prisma e a radiação dispersada é focada para uma superfície que contém a fenda de saída.

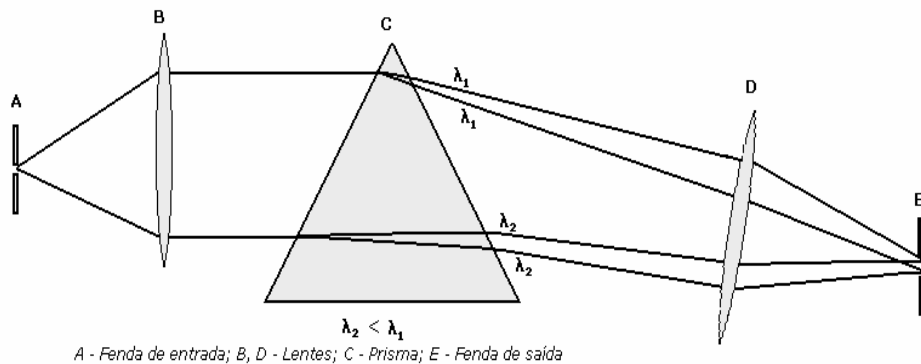


Figura 1.5.4 – Monocromador de prisma¹¹

Ao girar o prisma, pode-se fazer incidir na fenda de saída a radiação de comprimento de onda desejado. O índice de refração depende do comprimento de onda, portanto, quando um feixe de radiação entra no interior dum prisma, os vários raios monocromáticos refratam-se segundo ângulos diferentes, formando-se um espectro, em que os raios de comprimento de onda mais baixo são mais desviados da direção inicial. Para a radiação de uma dada freqüência temos, conforme se trate de um dado meio material, ou do vácuo:

$$\frac{1}{v} = \frac{\lambda}{v} = \frac{\lambda_{vac}}{c}$$

Nestas condições,

$$\Delta v = \frac{c}{\lambda_{vac}} \Delta \lambda$$

e para um dado valor de λ_{vac} e $\Delta \lambda$, Δv será maior para um λ_{vac} menor. Assim, quando uma radiação com certo valor de comprimento de onda λ_{vac} (ou λ_{ar}) passa do vácuo (ou ar) para o vidro, ocorre um valor maior $|\Delta v|$ para menores λ_{vac} . Deste

modo, como $n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } \theta} = \frac{c}{v}$, o índice de refração é maior e, portanto, para certo ângulo de incidência temos o ângulo de refração menor e então o raio se aproxima mais da normal sendo mais desviado para a base do prisma.

Também, o ângulo entre quaisquer dois raios de comprimento de onda diferentes, determinado no feixe emergente, depende da dispersão da substância de que é feito o prisma. O quartzo tem menor dispersão que o vidro na zona do Visível,

mas os prismas de quartzo são necessários para a zona do UV, pois o vidro é menos transparente para esta zona do espectro.

b - Grades ou redes de difração^{11, 12}:

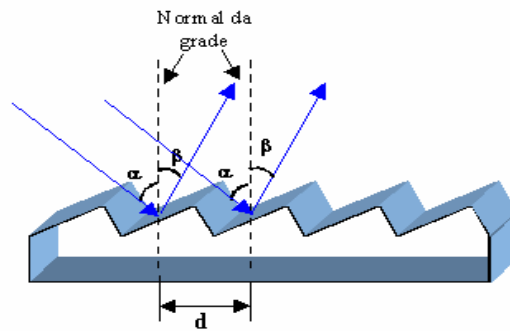
No caso dos espectrofotômetros de absorção na região do UV-Vis-Nir, diferentemente dos instrumentos que operam na região do infravermelho, os instrumentos são sempre dispersivos, sendo que normalmente o elemento de dispersão é uma grade de difração. A finalidade deste componente é a de difratar a luz de modo que diferentes comprimentos de onda irão incidir sobre a amostra permitindo que se determine sua absorbância em cada um destes comprimentos. Este conjunto de dados resulta no que se chama espectro de absorção.

Uma grade de difração é um componente óptico que contém uma série de ranhuras, que são justamente os elementos responsáveis pela difração. Dependendo do número de ranhuras por milímetro, haverá uma maior ou menor resolução dos espectros. Instrumentos com melhor resolução espectral terão grades de difração com maior número de ranhuras por milímetro, e, conseqüentemente, este é um (mas não o único) parâmetro a ser avaliado na seleção de um instrumento.

Em épocas passadas as ranhuras eram feitas mecanicamente e atualmente estas são feitas através de processos denominados holográficos. Neste caso é feito um depósito de uma camada muito fina de um material sobre um substrato de vidro ou de quartzo, que é, posteriormente, corroído em certas regiões definidas por uma figura de interferência gerando sobre este material um conjunto de vales e topos denominados ranhuras. A qualidade de uma grade de difração é controlada pelo número de ranhuras por unidade de área e pela precisão com que estas foram feitas. Nos catálogos dos espectrofotômetros deverá estar indicado o tipo (holográfica ou não) e o número de ranhuras da grade de difração do instrumento.

A forma com que a radiação eletromagnética sofre difração através de uma grade está baseada na lei de difração de Bragg. Os vários entalhes, que são iluminados coerentemente, podem ser considerados como pequenas fontes de radiação, que difratam a luz incidente com uma largura de perto de um comprimento de onda λ , em uma mudança de ângulo r sobre a direção da reflexão geométrica (*figura 1.5.5*).

A luz total refletida consiste de uma superposição coerente dessas muitas contribuições parciais. Somente na direção onde todas as ondas parciais, emitidas por diferentes entalhes, estão em fase é que teremos uma interferência construtiva, e em todas as outras direções as diferentes contribuições cancelam-se por interferência destrutiva.



1. Fluxo de luz paralelo incidindo sobre dois entalhes adjacentes;
2. O ângulo de incidência α é em relação a normal da superfície da rede, não do entalhe.

Figura 1.5.5 - Monocromador de rede¹⁴

Portanto, esta interferência só é construtiva, ou seja, as ondas eletromagnéticas de dado comprimento de onda (λ) só conduzem a uma onda resultante de amplitude máxima, quando a diferença de percurso óptico é igual a um número inteiro de λ . Como a intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude, numa dada direção só se detecta radiação para valores de λ que satisfaçam à condição:

$$d(\sin \alpha \pm \sin \beta) = m\lambda$$

e só há interferência construtiva quando,

$$d(\sin \alpha - \sin \beta) = m\lambda$$

Deste modo, se a radiação dispersada é focada num plano, obtém-se um espectro com uma série de imagens da fenda de saída. A equação anterior mostra que, para uma dada direção β , nota-se a risca de interferência de primeira ordem (para o λ de, por exemplo, 800nm), a risca de segunda ordem do comprimento de onda (400nm), aparecendo também a de terceira ordem para o comprimento de onda (267nm, para o exemplo em estudo). Geralmente as riscas de primeira ordem são as mais intensas, sendo possível eliminar as outras por intermédio de filtros. O vidro, por exemplo, que absorve radiação abaixo dos 350nm, elimina as riscas de interferência de ordem superior a um, para a maior parte do visível.

A dispersão angular de uma rede pode ser obtido diferenciando a equação anterior para dado valor de ângulo de incidência:

$$\left| \frac{d\beta}{d\lambda} \right| = \left| \frac{m}{d \cos \beta} \right|$$

Assim a dispersão aumenta com a diminuição da distância d entre os sulcos da rede. Numa gama pequena de λ , o $\cos \beta$ não varia amplamente com λ , de modo que a

dispersão numa rede é aproximadamente linear, ao contrário do que acontece com os prismas.

Na figura 1.5.6 temos o espectro de difração da radiação eletromagnética produzido por um prisma e na figura 1.5.7, o mesmo espectro de difração produzido por uma grade.



Figura 1.5.6 – Esquema e foto de um prisma¹²

A natureza, caprichosamente, também pode produzir difração de luz. Um dos exemplos disto é a existência do arco-íris.

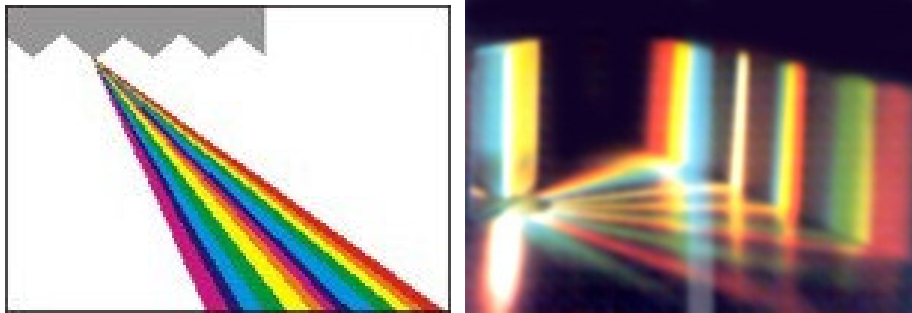


Figura 1.5.7 – Esquema e foto de uma rede de difração¹²

Finalmente, na figura 4.4.8, temos o esquema de um monocromador utilizando rede e a foto do *Monocromador modelo DK 480*, utilizado no Laboratório de Óptica.

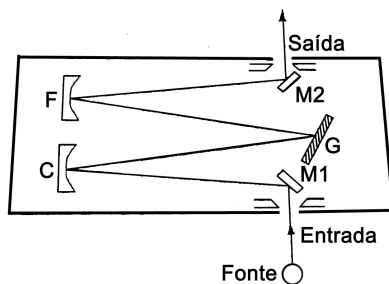


figura 1.5.8 – Esquema geral de um monocromador e foto do modelo DK480.

1.5.1.3 Detectores¹⁵

O outro conjunto importante de elementos que compõe um espectrofotômetro é o tipo de detector que emprega. Assumindo-se que se está tratando de sistemas que empregam como elemento de difração da radiação uma grade, o tipo de detector irá definir todo o conjunto de elementos ópticos adicionais.

Enquanto na eletrônica geral, o tubo de vácuo foi substituído pelos semicondutores, nas aplicações especializadas tais como fotomultiplicadoras, ou fotodiodos de vácuo, os tubos à vácuo ainda estão amplamente em uso e são significativamente melhores do que os detectores à semicondutor em muitas circunstâncias, mais notadamente a detecção de radiação fraca ou de duração temporal muito curta, com comprimentos de onda abaixo de cerca de $1\mu\text{m}$ (1000nm).

Assim o projetista de um sistema óptico é defrontado com uma faixa muito ampla de tipos de detectores: tubos de vácuo, semicondutores e térmicos. A escolha de um detector será em função dos seguintes fatores:

- Região espectral a ser detectada;
- Intensidade da radiação a ser medida;
- Resposta temporal para eventos de velocidade muito alta;
- Condições ambientais de operação;
- Custo.

A escolha do detector entretanto não deve ser feita isoladamente, os outros componentes do sistema óptico podem influenciá-lo e vice-versa. Isto é particularmente importante se radiação a ser detectada for muito fraca. Em tal situação, deve se atuar no sentido de maximizar o sinal luminoso que realmente irá atingir o detector. Isto envolverá um cuidadoso critério de escolha dos componentes ópticos a serem colocados entre a fonte e o detector. Se a luz da fonte deve passar através de um elemento dispersor, como um monocromador, antes de atingir o detector, então, a escolha do monocromador e o detector estão relacionadas. Em uma dada situação experimental as várias exigências de resolução, saída de luz, varredura e sensibilidade do detector devem ser confrontadas umas com as outras, de modo a se chegar a uma relação de compromisso.

Os detectores podem ser classificados como detectores de fótons ou detectores térmicos.

Nos detectores de fótons, os fótons individuais incidentes interagem com os elétrons dentro do material do detector. Isto leva a detectores baseados na foto-emissão, onde a absorção de um fóton liberta um elétron do material; Foto-

condutividade, onde a absorção de fótons aumenta o número de portadores de carga do material ou muda a sua mobilidade; O efeito fotovoltaico, onde a absorção de um fóton leva à geração de uma diferença de potencial através da junção dos materiais, o efeito "photon-drag" onde os fótons absorvidos transferem o seu momento para os portadores livres em um semiconductor altamente dopado, e placa fotográfica.

Nos detectores térmicos, a absorção de fótons leva a uma mudança em temperatura do material do detector, que pode ser manifestada como uma mudança na resistência do material; O desenvolvimento de uma diferença de potencial através da junção entre dois diferentes condutores, como no termopar, ou uma mudança do momento de dipolo interno em um cristal ferroelétrico depende da temperatura, como no detector piroelétrico. Com exceção do último, os detectores térmicos apresentam tempos de resposta lentos quando comparados com os detectores de fótons. Entretanto eles respondem uniformemente a todos os comprimentos de onda.

Duas grandes classes de espectrofotômetros estão disponíveis: os que utilizam como sistema de detecção um tubo fotomultiplicador e os que utilizam arranjo de diodos.

a - Tubo fotomultiplicador¹²:

Um tubo fotomultiplicador é formado por um tubo de vidro ou de quartzo sob vácuo, no qual existe um conjunto de placas metálicas interligadas. Na figura 1.5.9, mostra-se um esquema e uma fotografia do tubo fotomultiplicador HAMAMATSU - R928, que é utilizado no espectrofotômetro Cary 2300 - Varian. Existem diversos outros tipos e o mais adequado está normalmente especificado no catálogo do fabricante do instrumento.

Quando a radiação incide sobre estas placas metálicas elas induzem uma corrente elétrica, de acordo com o que é descrito pelo *Efeito Fotoelétrico* proposto por Einstein. Os fotoelétrons são acelerados no vácuo do foto-catodo e lhes é dado atingir uma série de superfícies emissoras de elétrons secundários, chamados dinodos, mantidas as voltagens progressivamente mais positivas, uma considerável multiplicação de elétrons pode ser conseguida e uma corrente substancial pode ser colhida no anodo. Esta foto-corrente é amplificada por um circuito eletrônico adequado, de modo que um sinal muito baixo de corrente elétrica pode ser detectado e registrado.

Ganhos práticos de 10^9 (elétrons no anodo por fotoelétrons) podem ser conseguidos destes dispositivos para pulsos de luz de curta duração temporal. Devido ao seu alto ganho, uma Fotomultiplicadora pode gerar por exemplo com um pulso de 2ns, 10^9 fotoelétrons produzidos de um único fotoelétron, um pulso com tensão de 4v.

Este fato, acoplado com o seu baixo ruído, torna as Fotomultiplicadoras os únicos detectores de um fóton eficientes disponíveis.

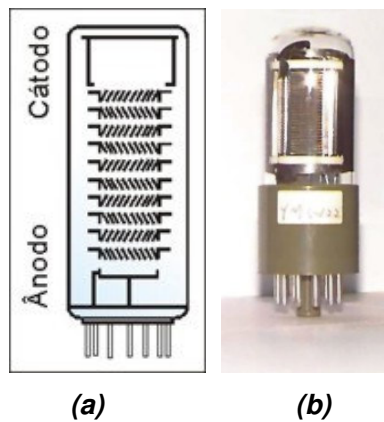


Figura 1.5.9 - Esquema (a) e fotografia (b) do tubo fotomultiplicador HAMAMATSU - R928¹²

Um instrumento que se utiliza deste detector deve fazer com que comprimentos de onda individuais o atinja, de modo que para cada um deles seja detectado um sinal de corrente, que será transformado, segundo certa escala, em um sinal de absorbância.

b - Arranjo de Diodos¹²:

O segundo tipo de detector comum muito usado em espectrofotômetros é o denominado arranjo de diodos (ou detectores do tipo fotodiodo). Na figura 1.5.10 mostra-se um esquema e fotografia deste arranjo com 1024 elementos de detectores de diodo.

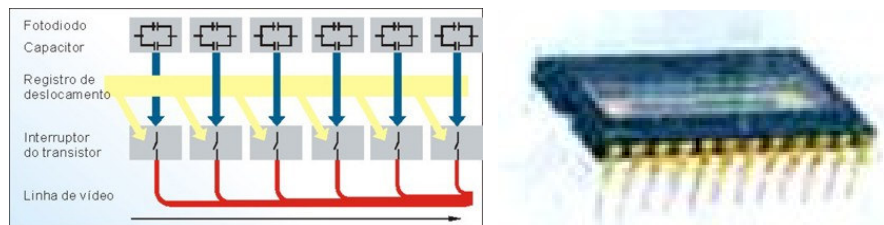


Figura 1.5.10 – Esquema de um arranjo de diodo e foto do componente¹².

De modo simplificado, um arranjo de diodos consiste em uma série de detectores fotodiodos posicionados lado a lado em um cristal de silício, de modo que cada comprimento de onda difratado pela grade atinge um ponto deste arranjo, e conseqüentemente um detector. Ele é basicamente uma junção p-n que pode emitir luz sob ação de uma corrente elétrica, porém, o processo inverso também é possível,

ou seja, a luz pode gerar uma corrente elétrica em uma junção p-n. Os fotodiodos são úteis como sensores de radiação visível e infravermelha. A resposta espectral (sensibilidade a diferentes comprimentos de onda) de um fotodiodo de silício atinge o máximo em torno 900 nm, no infravermelho. Alguns fotodiodos têm coberturas que filtram a luz visível ou a radiação infravermelha. A figura 1.5.11 dá idéia da seção transversal de um fotodiodo comum de silício, que é um diodo de junção com características construtivas para direcionar a incidência de luz na camada p. Esta, por sua vez, é bastante delgada e sua espessura tem relação com o comprimento de onda da luz a detectar.

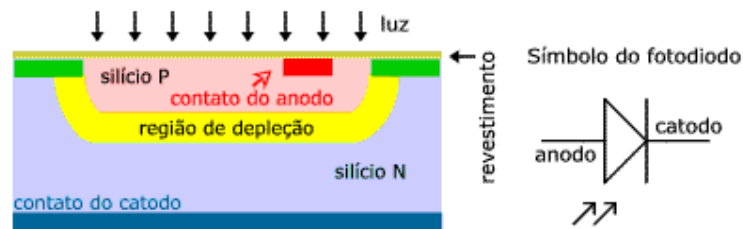


Figura 1.5.11 - Seção transversal de um fotodiodo comum de silício¹⁶

Supondo¹⁶ que um fluxo de fótons ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) com energia $h\nu > E_g$, que é a energia de *gap* do material, incida sobre o dispositivo e propicie a excitação de pares elétron–buraco em ambos os lados da junção. Os portadores minoritários fotoestimulados a certa distância da junção podem, por difusão, atingir a zona de depleção antes de se re-combinarem, sendo acelerados pelo campo elétrico para o outro lado onde se tornam majoritários e geram uma corrente, chamada de foto-corrente. Pode operar no modo *fotovoltaico*, isto é, sem qualquer polarização. Deste modo temos uma tensão gerada muito baixa, porém um tempo de resposta alto. Ou no modo *fotocondutivo*, onde é polarizado por um potencial de uma fonte externa. Assim conseguimos uma tensão de saída maior, porém perdemos velocidade no tempo de resposta.

Este tipo de instrumento é bastante simplificado na sua óptica, se comparado aos instrumentos com fotomultiplicadoras como detectores, e os espectros são obtidos mais rapidamente, mas é um instrumento com menor sensibilidade. Um outro fator importante é que os detectores de arranjo de diodos também têm sensibilidades diferentes aos diversos comprimentos de onda, de modo que é necessário que se especifique em que região do espectro se vai trabalhar ao se propor a aquisição de um instrumento.

Em síntese, um monocromador e um detector podem ser usados para o estudo de fontes de luz, luminescência, espalhamento, absorção, transmitância etc.

Na figura 1.5.12 temos um esquema de montagem para o espectrofotômetro com os dois tipos de detectores.

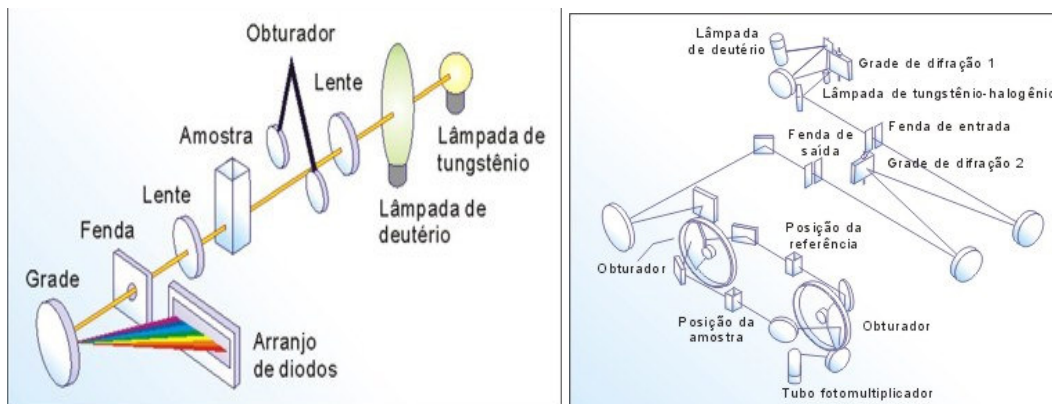


Figura 1.5.12 - Espectrofotômetros com Arranjo de diodo e com Fotomultiplicador

1.5.2 Espectrofluorímetros^{11,17}

Muitos sistemas podem ser excitados pela radiação eletromagnética e reemitir ao mesmo tempo, ou a outro comprimento de onda. Estes sistemas denominam-se fotoluminescentes, dentro dos quais poderão distinguir o fluorescentes e os fosforescentes. Estes dois tipos de mecanismos são produzidos por processos diferentes. Na fluorescência a emissão cessa logo após a interrupção da incidência de radiação, e ao contrário da fosforescência em que ela perdura durante um curto intervalo de tempo, depois da interrupção da incidência de radiação.

Os espectrofluorímetros são tipos diferentes de espectrofotômetros que têm a finalidade de determinar os chamados espectros eletrônicos de emissão, neste caso, na região espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo. Existem duas categorias de espectrofluorímetros: os que operam em condições *fotoestacionárias*, nas quais as espécies são excitadas de modo contínuo e os espectrofluorímetros *pulsados*, nos quais as espécies são excitadas por pulsos de radiação.

Nos *espectrofluorímetros fotoestacionárias* se obtêm os espectros eletrônicos de emissão e de excitação e nos *pulsados*, os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado e os espectros resolvidos no tempo.

Para se obter o espectro de emissão, escolhe-se como comprimento de onda para a excitação aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia. Esta energia irá excitar a espécie a certo estado eletrônico

excitado, e após a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda. O espectro de emissão é em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação.

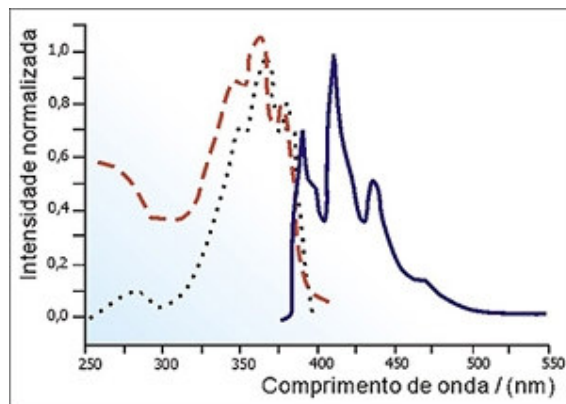


Figura 1.5.13 - Espectros eletrônicos de absorção (vermelho), excitação (preto) e fluorescência (azul) com comprimento de onda de excitação 350 nm e comprimento de onda de emissão = 410 nm¹⁷.

Para o espectro de excitação utiliza-se a variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, quando se varia o comprimento de onda de excitação, em toda a faixa do espectro de absorção da espécie. Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorbância tenha valores diferentes. Porém, a molécula somente irá emitir, se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a algum de seus estados eletrônicos excitados. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o comprimento de onda de excitação corresponder a uma transição com alta probabilidade de ocorrência e, portanto, correspondentes a uma banda de absorção intensa.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar a um espectro de absorção, isto é, um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorbância zero e um valor máximo correspondente ao comprimento de onda de absorbância máxima (figura 1.5.13).

1.5.2.1 Espectrofluorímetros estacionários¹⁸

Um espectrofluorímetro é composto geralmente por:

- 2 monocromadores, um de excitação e um de emissão;
- 1 sistema de excitação (que normalmente é uma lâmpada de mercúrio ou de xenônio);
- 1 sistema de detecção (que normalmente é um tubo fotomultiplicador).

Os funcionamentos do monocromador e do tubo fotomultiplicadores são os mesmos para os espectrofotômetros. Neste caso os comprimentos de onda para a excitação da amostra são selecionados pelo monocromador de excitação, e a radiação emitida é analisada pelo monocromador de emissão, sendo a intensidade da radiação emitida determinada pelo tubo fotomultiplicador.

a - Fontes de radiação¹¹

Como os princípios de funcionamento também são semelhantes aos citados anteriormente, vamos citar somente as diferenças das especificações.

Os espectrofluorímetros podem ter fontes de radiação diferentes, mais sofisticadas como do tipo laser, ou, mais comuns quando a fonte é uma lâmpada de emissão contínua como de *xenônio* ou *mercúrio*, pois se necessita geralmente de uma fonte mais intensa que as lâmpadas de tungstênio ou Deutério, usadas em absorção.

A lâmpada de xenônio emite praticamente em toda a região do espectro *visível* e *ultravioleta* ($250 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) tendo um máximo em cerca de 470nm e a lâmpada de mercúrio emite espectro de riscas intenso (bandas com largura a meia altura bastante fina), bem definidas em cerca de 365, 398, 436, 546, 579 690 e 734nm (*figura 1.5.14*). Portanto a lâmpada de xenônio oferece um maior número de comprimentos de onda possíveis para a excitação da amostra, enquanto que a lâmpada de mercúrio oferece maior intensidade nos comprimentos de onda em que emite, e a seleção é feita de acordo com a necessidade.

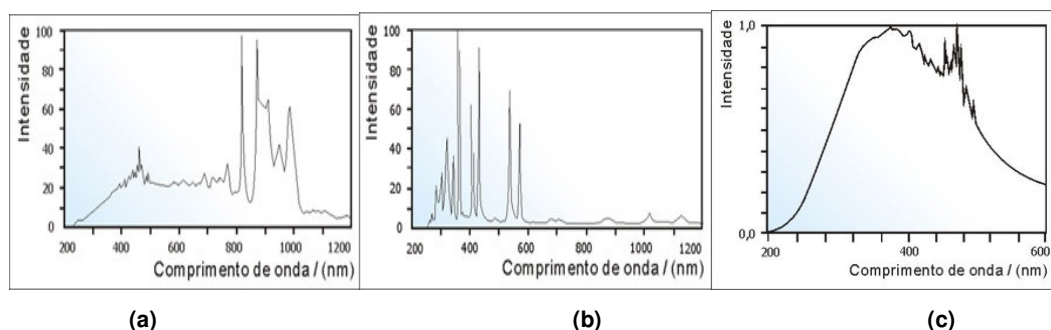


Figura 1.5.14¹⁸ a) Espectro de emissão de uma lâmpada de Xenônio;
 b) Espectro de emissão de uma lâmpada de Mercúrio;
 c) Detalhe das regiões ultravioleta e visível de uma lâmpada de Xenônio.

Uma das vantagens de se trabalhar com a lâmpada de mercúrio é que a intensidade de emissão na região do ultravioleta é maior e, portanto, se a emissão da amostra se concentra nesta região do espectro, sua utilização é muitas vezes necessária.



Figura 1.5.15 - Lâmpada de mercúrio de arco curto e pressão alta, de 150 W de potência.

Normalmente estas lâmpadas são denominadas lâmpadas de alta pressão e arco curto, dispendo de dois eletrodos aos quais são aplicadas tensões produzindo uma descarga elétrica entre os mesmos. Esta descarga ioniza o gás, que passa a emitir radiação eletromagnética. A tensão aplicada entre estes eletrodos depende do tipo de gás (xenônio, mercúrio, etc) e da potência da lâmpada. A figura 1.5.15 mostra uma fotografia de uma lâmpada de mercúrio utilizada em alguns espectrofluorímetros.

b - Esquema óptico do espectrofluorímetro fotoestacionário¹⁸

Um esquema típico está mostrado na figura 1.5.16. Podemos observar a presença dos dois monocromadores, o de excitação e o de emissão. A emissão da lâmpada é focalizada na entrada do monocromador de excitação que possui uma grade de difração que é posicionada de modo a incidir o comprimento de onda selecionado sobre a fenda do monocromador de emissão. Este monocromador de excitação tem, portanto, a finalidade de permitir a seleção do comprimento de onda que será utilizado para a excitação da amostra, isto é, aquele que corresponda ao máximo de absorção da transição de menor energia da espécie em estudo, excitando-a em um estado eletrônico de alta energia. A amostra irá emitir de acordo com os seus processos fotofísicos característicos.

Um detalhe importante dos espectrofluorímetros, quando comparados aos espectrofotômetros de absorção, é esta fotomultiplicadora adicional denominada de referência. Nos espectrofotômetros de absorção de duplo feixe, o sinal da amostra e o da referência são medidos na mesma fotomultiplicadora e analisados por um circuito eletrônico, de modo que qualquer oscilação de intensidade da lâmpada seja automaticamente compensada.

No caso do espectrofluorímetro, uma flutuação de sinal da fonte de excitação também deve levar a uma flutuação no sinal da emissão, mas como o que se está

medindo são sinais de origens diferentes, os mesmos são medidos por fotomultiplicadoras diferentes. Então, se houver qualquer oscilação de sinal, a fotomultiplicadora de referência envia ao circuito eletrônico de detecção esta informação e este circuito compensa eletronicamente esta diferença de sinal. A fotomultiplicadora que mede o sinal de emissão está colocada na saída do correspondente monocromador. Da mesma forma que o monocromador de excitação, o de emissão também dispõe de uma grade para selecionar cada comprimento de onda do espectro de emissão, que terá sua intensidade determinada pela fotomultiplicadora de emissão.

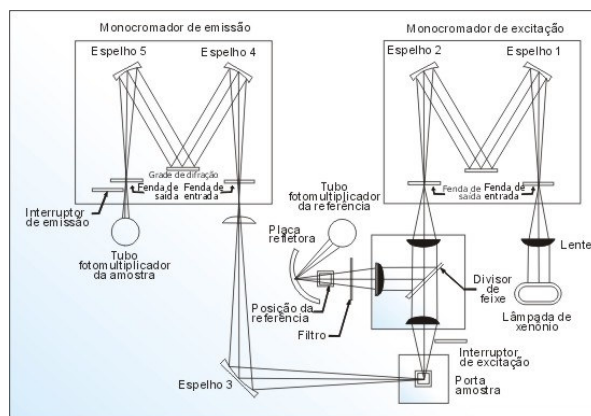


Figura 1.5.16 - Esquema óptico de um espectrofluorímetro modelo SLM-500 Aminco¹⁸

A radiação emitida é focalizada na entrada do monocromador de emissão, em um ângulo de 90° em relação à radiação incidente e diferente da geometria daquela de um espectrofotômetro de absorção, no qual a luz emergente da amostra é levada ao detector em um ângulo de 180°. Deve-se ao fato de que a intensidade de emissão é muito menor do que a intensidade da radiação de excitação, e conseqüentemente o sinal de emissão, se analisado na mesma direção da excitação, ficaria mascarado. E esta necessidade de se medir a emissão no ângulo de 90° em relação ao feixe de excitação exige que as cubetas para espectroscopia de fluorescência tenham todas as suas quatro faces polidas, e não apenas duas faces paralelas, como aquelas comumente utilizadas em espectroscopia eletrônica de absorção.

1.6 Artigos utilizados como orientação

Para atingir os objetivos propostos é necessário ter acesso a espectros de poluentes estudados e que contribuam como fonte norteadora. Quarenta e dois

artigos das mais diferentes revistas científicas foram lidos com o objetivo de encontrar os espectros característicos de poluentes. São diversas as técnicas espectroscópicas e aparelhos utilizados, porém selecionamos aqueles que melhor se adequam a nossa realidade e limitações laboratoriais. Por questões convenientes, os artigos não estão na íntegra, mas somente com os aspectos de maior interesse e suas figuras e tabelas mostradas não estão catalogadas no índice deste trabalho.

1.6.1 Artigo I¹⁹ (comentário)

Sonda laser no local para detecção de produtos petrolíferos na água e solo

WOLFGANG SCHADE * AND JENS BUBLITZ

Institut fur Experimental physik, Universität Kiel,

Olshausenstrasse 40-60, 24098 Kiel, Germany

Utiliza a espectroscopia de Fluorescência Induzida a Laser (LIF) com excitação entre 240 e 360nm. O estudo é feito em PAHs (*Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*) e (*Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos*) (BTXE) e busca um método para detecção de contaminações de óleo ou combustível em água coletada em, por exemplo, um posto de combustível.

Figuras para análise do traço de contaminação de óleo com espectroscopia LIF de tempo integrado

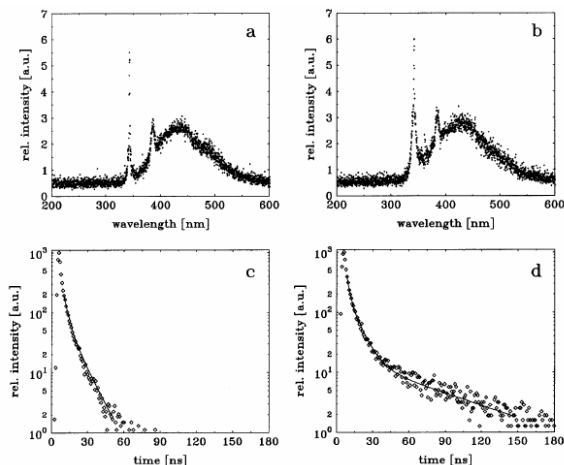


FIGURE 1. Laser-induced fluorescence intensity spectra and time-resolved LIF decay spectra of natural water (a, c) and 10 mg/L engine oil-water mixture (b, d). In both cases, the excitation was performed with a nitrogen laser at 337 nm. The time-resolved decay curves are recorded at 400 nm.

1.6.2 Artigo II²⁰ (comentário)

Extração a laser excitado em espectrometria resolvida no tempo Shpol'skii:

Um método fácil para detecção direta de 15 poluentes prioritários em amostras de água.

ADAM J. BYSTOL, JENNIFER L. WHITCOMB, AND ANDRES D. CAMPAGLIA *

Department of Chemistry, North Dakota State University, Fargo, North Dakota 58105

Proposto para monitorar PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos). Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) que compreendem uma classe de componentes benzênicos multi-anéis condensados, originados de uma variedade de fontes naturais e antropogênicas. São "Pyrolysis" (= *ruptura de estrutura através do calor*) de substâncias orgânicas associadas ao carvão cozido, quebra catalítica de petróleo, cozimento de alimentos, fumo de cigarro, vazamento de combustível, queima do diesel, e outros processos que contribuem para a sobrecarga de PAH no sedimento, solo, água e ar.

São altamente tóxicos e as Agências de Proteção Ambiental (EPA) recomendam o monitoramento de 16 nos abastecimentos de água pública, desde que uma das fontes potenciais de contaminação é a ingestão e contato com água potável.

Após eluição dos PAHs em solventes orgânicos, é feita a espectrofluorometria.

Tabela e figura dos Espectros de fluorescência e de excitação 77 K. Excitação e fluorescência de 16 EPA-PAHs em n-hexano.

TABLE 2. 77 K Excitation and Fluorescence Wavelengths for the 15 EPA-PAH in *n*-Hexane^a

compound ^b	excitation wavelengths ^c (nm)	emission wavelengths ^d (nm)
fluorene	270, 277, 282, 294, 299	304, *307, 310, 315, 317
benzo[<i>k</i>]fluoranthene	311, 325, 345, 356, 363, 368, 375, 382, 389, 393, 397	405, *413, 417s, 423, 429, 432s, 439, 449, 460
anthracene	259, 313, 328, 339, 343, 352, 357, 362, 365	379, *385, 390, 400, 403, 407, 424, 427, 451
indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyrene	298, 308, 320, 347, 368, 373, 383, 390, 402, 414	467, *475, 483, 493, 500, 504, 50, 540s
benzo[<i>a</i>]pyrene	290, 303, 336, 353, 371, 387, 390, 405	404, *410, 415, 418, 428, 432, 439, 444, 455, 460
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	291, 294s, 303, 312, 326, 338, 348s, 354	394, *398, 406, 410, 418, 422, 404s
acenaphthene	285s, 295, 300, 305, 310, 314, 318	322, *328, 333, 337, 343, 350, 355
benzo[<i>b</i>]fluoranthene	298, 306, 356, 365, 373	397, *404, 410, 417s, 425, 431, 442, 451
fluoranthene	267, 281, 288, 293, 327, 348, 365	409, *418, 429, 438, 445, 449, 467, 497s
benzo[<i>a</i>]anthracene	272, 283, 294, 303, 318, 333, 345, 349, 363, 367	385, *390, 397, 408, 411, 433
phenanthrene	271, 280, 287, 295, 298	347, *352, 358, 365, 368s, 376, 384, 405
chrysene	265s, 275, 289, 300, 312, 326	362, *366, 370, 374, 381, 385, 394, 403, 407s, 427
benzo[<i>ghi</i>]perylene	308, 316, 327, 332, 351, 370, 387, 392, 397	408, 414, 417, 427, *424, 431, 436, 442, 447, 450
naphthalene	228, 271, 278, 281, 289, 293, 301, 305, 308	317, 322, *326, 324s, 330s, 333, 337, 342, 349, 354, 359
pyrene	268s, 277, 300s, 312, 328, 336, 340, 343	373, *379, 384, 389, 394, 396, 401, 407, 411, 417, 421

^a Fluorescence measurements were performed using a commercial spectrofluorimeter and a Dewar. ^b Analyte concentration provided an analyte-to-background signal ratio of at least 3. ^c The maximum excitation wavelength is italicized. S = shoulder. ^d The maximum emission wavelength is italicized. S = shoulder. Emission spectra recorded using maximum excitation wavelengths. ^e Target wavelength = no spectral interference from the remaining pollutants was observed at this wavelength. The target wavelength for naphthalene interferes with the fluorescence from acenaphthene. The target wavelength for benzo[*k*]fluoranthene interferes with the fluorescence from benzo[*a*]pyrene.

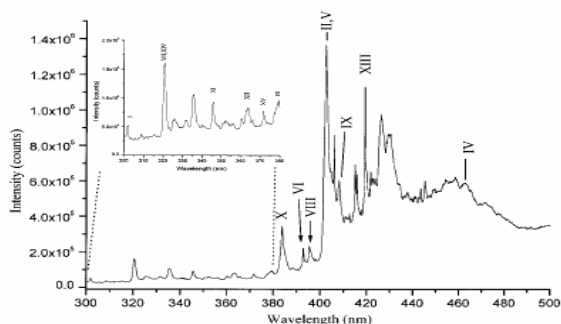


FIGURE 3. Seventy-seven K fluorescence spectrum of a Red River water sample spiked with the 15 EPA-PAHs at the ppb level. Peak assignments and concentrations are as follows: I = fluorene (100 ng·mL⁻¹); II = benzo[*k*]fluoranthene (100 ng·mL⁻¹); III = anthracene (200 ng·mL⁻¹); IV = indeno(1,2,3-*cd*)pyrene (200 ng·mL⁻¹); V = benzo[*a*]pyrene (50 ng·mL⁻¹); VI = dibenz[*a,h*]anthracene (100 ng·mL⁻¹); VII = acenaphthene (100 ng·mL⁻¹); VIII = benzo[*b*]fluoranthene (100 ng·mL⁻¹); IX = fluoranthene (200 ng·mL⁻¹); X = benzo[*a*]anthracene (100 ng·mL⁻¹); XI = phenanthrene (100 ng·mL⁻¹); XII = chrysene (100 ng·mL⁻¹); XIII = benzo[*ghi*]perylene (50 ng·mL⁻¹); XIV = naphthalene (100 ng·mL⁻¹); and XV = pyrene (200 ng·mL⁻¹).

1.6.3 Artigo III²¹ (comentário)

Cu(I) hexanuclear luminescente - grupo para determinação seletiva do cobre

MARIO ŠANDOR, FLORIAN GEISTMANN, MICHAEL SCHUSTER*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching, Germany

Mostra os espectros de absorção de metais pesados presentes em soluções aquosas, através da formação de um grupo hexanuclear luminescente. Utilizou-se a ligação do EMT (N-ethyl-N'-methylsulfonylthiourea) inicialmente com o Cu(II), mas também com outros metais pesados.

Espectros de luminescência do grupo hexanuclear [Cu(EMT)]₆ na água

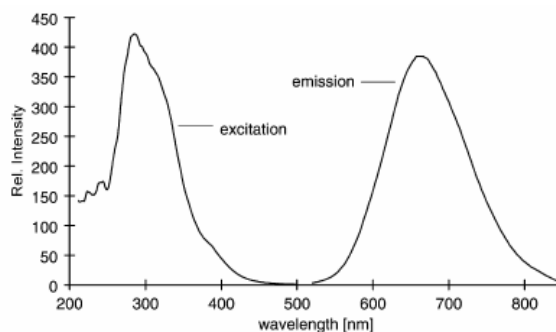


Fig. 5. Excitation and emission spectrum of [Cu(EMT)]₆ in water (pH: 5; c(EMT): 10⁻⁴ mol l⁻¹; c(Cu(II)): 3 × 10⁻⁵ mol l⁻¹; λ_{ex}: 300 nm; λ_{em}: 663 nm).

Tabela dos exames no UV-visível

Table 1
Absorption maxima and molar extinction coefficients of EMT and the resulting heavy metal compounds in water (pH, 5)

	Absorption maximum (nm)	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
EMT	220	10560
	248	8880
Mn(EMT) ₂	224	14960
	254	12580
Co(EMT) ₂	223	12040
	253	10660
Ni(EMT) ₂	215	13240
	244	11400
[Cu(EMT)] ₆	218	13440
	233 (shoulder)	12540
	336	2020
Zn(EMT) ₂	216	12320
	245	11120
Cd(EMT) ₂	218	12460
	248	10860
Hg(EMT) ₂	218	15040
	248	12060
Pb(EMT) ₂	216	14040
	247	11240

Capítulo II

Materiais e métodos

2.1 Introdução

Boa parte dos conceitos teóricos a respeito já foi descrita no capítulo 1, portanto, ficaremos mais concentrados em evidenciar a montagem e metodologia utilizada no ***Espectrofotômetro***.

A Espectroscopia de Transmissão óptica foi a técnica utilizada neste estudo para identificar os picos de absorção e ou emissão característicos de substâncias depositadas na água. A teoria de interação destas moléculas com a luz já foi citada anteriormente, e o que pretendemos aqui é detalhar o **aparato** e a **rotina** experimentais.

2.2 Transmitância

Para a medida da Transmitância, é feita a aquisição dos valores das intensidades de luz transmitidas varrendo-se toda faixa de comprimentos de onda de interesse. Inicialmente com a cubeta sem a amostra e depois com a amostra, de tal forma que todos os procedimentos de montagem e ajuste obedecem as mesmas condições em ambos.

As medidas visam obter a resposta do detector à quantidade de luz transmitida após a cubeta e que o atingem. Para minimizar os efeitos indesejáveis como intensidade de reflexão e espalhamento, as medidas são feitas utilizando a cubeta vazia (referência), cuja resposta do detector é tomada como I_0 , enquanto que as respostas às medidas utilizando a cubeta com amostra são tomadas como I . A razão entre I e I_0 é a transmitância (**eq.1.3.6**):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Os valores do detector são transformados em uma tabela pelo programa de aquisição de dados Lambda Specord, com os valores da abscissa correspondendo aos números de onda da varredura e os valores da ordenada correspondendo aos valores das intensidades de transmissão respectivas. De posse da tabelas podemos plotar os gráficos utilizando o software Origin., que permitem analisar comparativamente a outros da literatura ou mesmo entre eles.

Para as medidas de transmitância das amostras de água na região do infravermelho próximo (*NIR = Near infrared*) compreendida entre 800 nm a 2,5 μm ou em número de onda correspondendo de 12500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} utilizamos o conjunto ótico do espectrofotômetro SPECORD 61 NIR, além de outros equipamentos auxiliares: motor de passo, modulador de sinal (Chopper), amplificador síncrono de sinal (Lock-in), conversor analógico digital e um software para aquisição dos dados e que detalharemos a seguir.

2.3 Specord 61 NIR

Este equipamento não tem todo o funcionamento original em condições de produzir resultados, pois algumas partes, principalmente eletrônicas estão danificadas ou obsoletas. Porém toda sua parte ótica está em perfeito estado de conservação e foi utilizada. Opera na região NIR entre 13500 a 3000 cm^{-1} ($\approx 740\text{ nm}$ a $\approx 3,33\text{ }\mu\text{m}$), mas utilizamos somente na faixa entre 3000 e 8000 cm^{-1} ($\approx 3,33\text{ }\mu\text{m}$ a $\approx 1250\text{ nm}$). Sua fonte de radiação é uma lâmpada de filamento de Tungstênio que possui um espectro de emissão largo variando da região visível (VIS) até o NIR (240 nm a 2700 nm), cujo espectro de emissão podemos ver na figura 2.1.1.

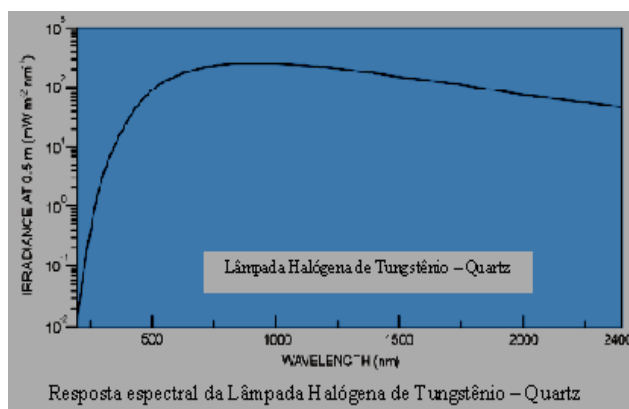


Figura 2.1.1 - emissão espectral das lâmpadas de Tungstênio-Halógeno ou Tungstênio, com resposta melhor = Vis/NIR ($>350\text{nm}$);

Possui duas fendas para colimação do feixe, uma de entrada e outra de saída, um conjunto de espelhos planos e côncavos de modo a direcionar o feixe, uma grade de difração com 350 ranhuras por milímetro, conjunto giratório composto de cinco filtros passa faixa (*band pass*) e um detector foto-diodo.

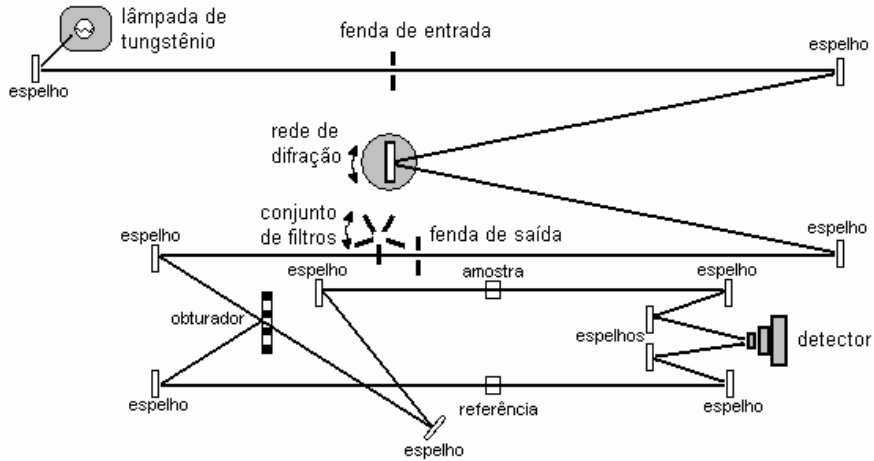


Figura 2.1.2 - Desenho esquemático do conjunto ótico original do SPECORD 61 NIR.

Na figura 2.1.2 temos o desenho esquemático do conjunto ótico do SPECORD 61 NIR utilizado. O feixe de luz emitido pela fonte é direcionado pelo primeiro espelho e passa pela fenda de entrada, que foi totalmente aberta para que o sinal recebido pelo detector seja mais forte, pois a água tem grande absorção de energia nesta faixa de estudo como veremos posteriormente. Depois de passar pela fenda, o feixe é direcionado por outro espelho e atinge a grade de difração que o decompõe em vários comprimentos de onda (ou freqüências), de tal forma que um feixe monocromado é direcionado pelo terceiro espelho, passa pela fenda de saída com abertura fixamente ajustada e que colima o feixe a fim de diminuir os ruídos produzidos pelas freqüências adjacentes.

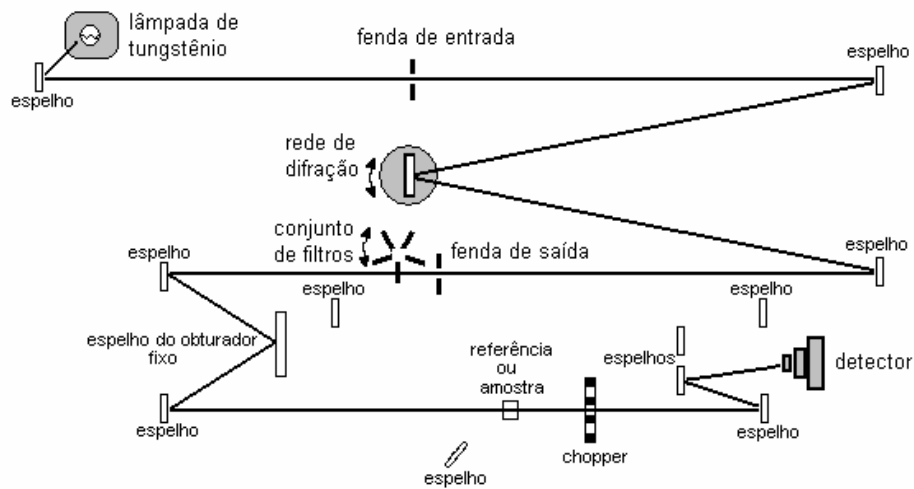


Figura 2.1.3 – Desenho esquemático do conjunto ótico do SPECORD 61 NIR e adaptado para este trabalho.

Ele atinge o conjunto giratório de filtros infravermelhos “band pass” que possibilita a seleção do filtro adequado para a faixa de frequência utilizada. O objetivo do filtro é impedir a sobreposição e interferência de feixes com frequências próximas.

Cada filtro permite uma melhor transmissão do feixe em uma faixa específica de comprimento de onda (*tabela 2.1.1*) e são selecionados automaticamente pelo SPECORD para a faixa de estudo. As faixas para utilização são:

FILTRO	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)
305	3000 a 4000	≅ 3333 a 2500
304	4000 a 6000	≅ 2500 a 1666
306	6000 a 8000	≅ 1666 a 1250
302	8600 a 10800	≅ 1163 a 926
301	10800 a 13500	≅ 926 a 740

Tabela 2.1.1 – Relação dos filtros do SPECORD 61NIR e suas faixas de otimização.

Os filtros 304, 305 e 306 são denominados de *primeira ordem* e os 301 e 302 de *segunda ordem*, sendo que nosso trabalho concentrou-se na faixa de *primeira ordem*.

As faixas de melhor transmitância por filtro podem ser compreendidas através do espectro realizado pela equipe do laboratório no INMETRO-RJ e visualizado no gráfico da figura 2.1.4.

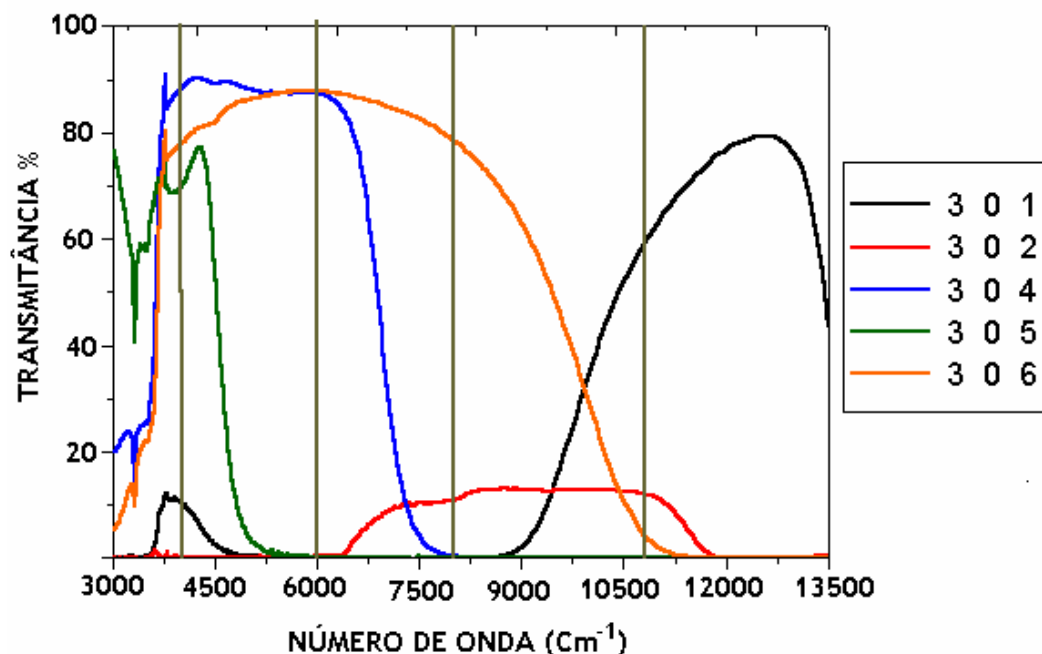


Figura 2.1.4 - Espectros de Transmitância dos filtros do SPECORD 61 NIR.

Depois de passar pelo filtro específico, o feixe é direcionado para atingir o obturador que o divide em dois feixes, um passa pela amostra e outro pela referência e então atingem o detector.

Como o obturador do equipamento não pôde ser utilizado (*figura 2.1.3*), o feixe não sofre divisão e percorre somente um caminho até o detector. Foi instalado um “chopper” após a cubeta que modula o sinal e as medidas são feitas trocando-se as cubetas, ora com amostra e ora com a referência. É importante ressaltar que mesmo adaptando-se o equipamento com um chopper adicional, não podemos alterar a posição da cubeta, pois as lentes convergem o feixe para um ponto em que há um máximo de concentração da luz.

2.4 Motor de passo

Um dos dispositivos mecânicos do SPECORD 61 NIR com problema de funcionamento foi o motor de passo que controlava a variação angular da rede de difração, a qual tem acoplado um disco graduado de indicação do número de onda a ser monocromado pela rede no momento. Então, as equipes de trabalho do laboratório substituíram o motor de passo original por outro externo utilizando o mesmo sistema de engrenagens original. O motor utilizado é do mesmo tipo de impressoras, plotters, scanners, etc. Este motor possui uma precisão importante e necessária para que a grade varie de forma confiável, tem alimentação de uma fonte externa estabilizada e o controle de quanto e quando deve girar a grade de difração é feito por um software específico (*Lambda Specord*), através da porta paralela de seu *Drive* (dispositivo eletrônico que faz a interface entre o programa e o motor), também desenvolvidos pelas equipes do laboratório.

2.5 Chopper

O objetivo principal no uso do “chopper” (ou hélice) é de proporcionar a modulação do sinal para o detector. Isto é necessário por que ao ser iluminado continuamente pela radiação eletromagnética, o detector emite uma corrente contínua (CC) e proporcional à intensidade da luz incidente. Na verdade a emissão da radiação não é contínua, mas em pacotes de energia com intervalos de tempo menores 10^{-14} segundos e bem menores que os tempos característicos das transições eletrônicas em um semicondutor (10^{-9} a 10^{-8} s) para a emissão em resposta ao estímulo.

O detector pode gerar um sinal CC bastante baixo, que necessita de amplificação de alto ganho para processá-lo, portanto, qualquer outra radiação que não seja de interesse (chamada de ruído externo) poderá também ser amplificada e vai alterar o resultado. Além disso, os amplificadores CC têm instabilidade devido a variações de temperatura, principalmente em ganhos alto.

Desta forma, se a radiação de interesse atingir o detector alternadamente em intervalos de tempo superiores a 10^{-9} s, o sinal elétrico emitido pelo detector será CA e sua amplificação também. Os amplificadores de CA são estáveis e não respondem a sinais CC, evitando-se a amplificação de sinais emitidos das fontes indesejadas.

Para que a radiação de interesse seja modulada, a incidência do feixe no detector é alternadamente interrompida/permitida por uma hélice giratória. Estas hélices giratórias são chamadas de **Choppers** e ficam dispostas na trajetória do feixe, antes de atingir o detector, e permitem modulação na faixa de frequência de áudio (de alguns *Hz* até vários *kHz*).

O Chopper utilizado neste trabalho é o de 10 paletas mostrado na figura 2.1.5, mas também são encontrados no mercado com outros números de paletas, por exemplo, 2, 5, 10 ou 30 (figura 2.1.6).



Figura 2.1.5 - Foto do chopper utilizado

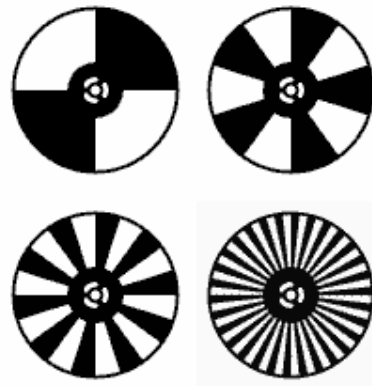


Figura 2.1.6 - Alguns exemplos de chopper com o número de paletas diferentes

2.6 Lock-in

O sinal elétrico que sai do detector está modulado pelo Chopper, mas é de valor bastante pequeno para os casos estudados de transmitância da água e precisa ser amplificado de forma adequada a fim de produzir tabelas de valores e gráficos que tenham a transparência mínima para que possamos fazer análises e conclusões.

Portanto, fizemos uso de um amplificador síncrono de corrente alternada conhecido como **Lock-in** modelo SR530 da Stanford Research Systems.

Seu funcionamento detalhado foge do foco principal deste estudo, porém não é complicado e vamos dar uma explicação de forma superficial:

- Após atingir a amostra a luz chega ao detector de forma modulada pelo chopper que está posicionado dentro do compartimento de amostras, conforme a figura 2.1.7 abaixo;

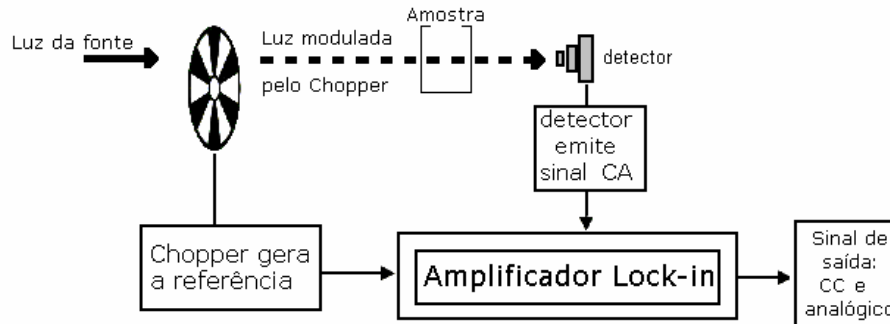


Figura 2.1.7 – Diagrama simplificado do processo de preparação para amplificação pelo Lock-in.

- O chopper também gera um sinal referencial para o amplificador Lock-in, de tal forma que os dois devem estar sincronizados. Esta sincronia é feita por um ajuste eletrônico no Lock-in (figura 2.1.8);

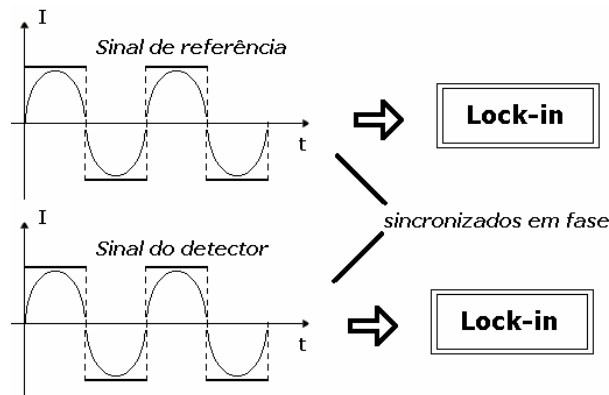


Figura 2.1.8 – Diagrama da entrada do sinal do detector sincronizado com a referência gerada pelo chopper.

- O sinal de estudo somado aos diversos ruídos que entram no amplificador passa por pré-amplificadores e filtros seletores que fazem a separação entre o sinal da amostra e os ruídos.
- Um sinal contínuo (CC) puro e proporcional ao de entrada é fornecido na saída, de tal forma que, um sinal livre de ruídos e previamente amplificado é fornecido de forma analógica na saída para um conversor analógico/digital;

Esta forma de processamento do sinal, aliada à extensa faixa dinâmica do equipamento e recursos refinados, permite a detecção de sinais fracos, mesmo quando imersos em ruído com intensidade de centenas ou até milhares de vezes maior.

Na figura 2.1.9, temos a foto do Lock-in SR530 da Stanford Research Systems, utilizado no laboratório.



Figura 2.1.9 – Foto do Lock-in SR530 da Stanford Research Systems.

2.7 Conversor Analógico Digital (CAD)

Também desenvolvido por equipes do laboratório tem como componente principal um CI (circuito integrado) encontrado facilmente no mercado. Como foi dito anteriormente, o sinal que sai do detector é pulsado e analógico sendo então amplificado pelo Lock-in. Obviamente que o sinal amplificado é também analógico e não pode ser reconhecido pelo computador. A função do CAD é transformar os pulsos analógicos do Lock-in em digitais, de tal forma que o programa Lambda Specord gerencia a aquisição dos dados com precisão.

De forma bem simples, a conversão funciona assim:

- O detector apresenta uma tensão máxima de trabalho quando iluminado com a radiação máxima, que é considerada a tensão de referência;
- O programa Lambda Specord envia um sinal na forma serial 12 bits, de tal forma que é gerada uma resposta por parte do CI baseada na diferença de tensão entre a tensão emitida no momento e a de referência e lida pelo software;
- O software faz a conversão do numero digital (12 bits) enviado pelo CI para o valor real da voltagem baseando-se na voltagem de referência, como se estivéssemos medindo diretamente no detector com um multímetro.

Este conversor utiliza uma voltagem de alimentação de 5,0V, que deve ser precisamente mantida por uma fonte estabilizada e só converte voltagens DC positivas.

2.8 Software para aquisição de dados

O Lambda Specord é um programa desenvolvido no laboratório sendo capaz de se comunicar com o motor de passo e também com o Conversor Analógico Digital através de uma porta paralela, a mesma utilizada para impressora (*figura 2.1.10*).

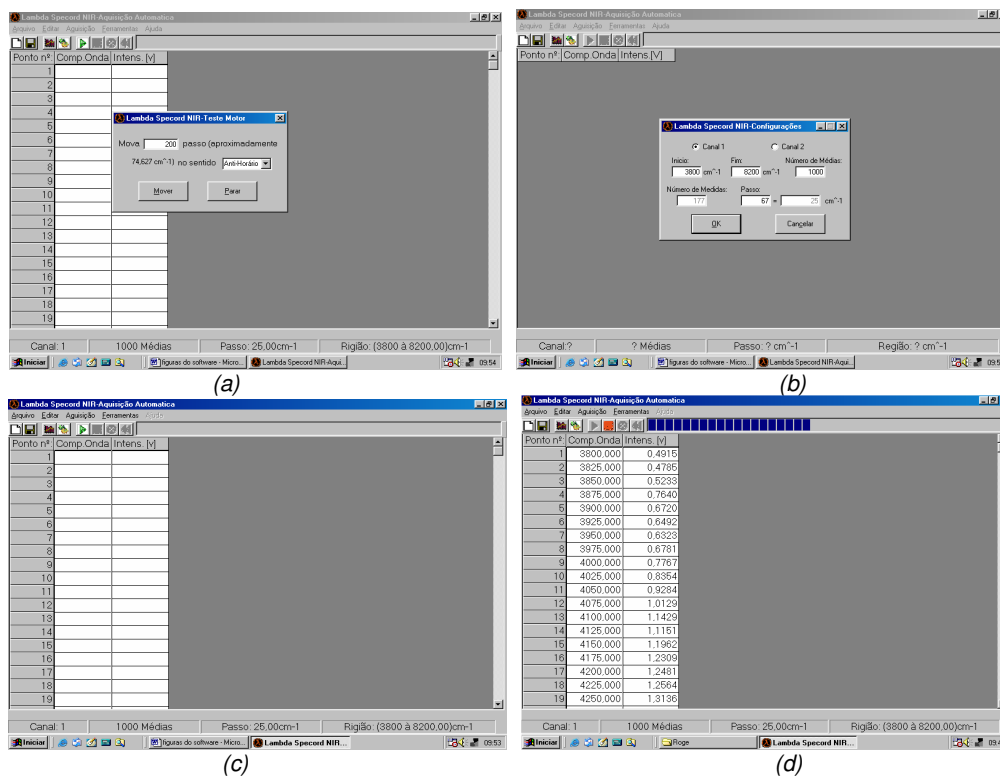


Figura 2.1.10 – Imagens do programa de aquisição de espectros: em (a) comando para mover o motor na quantidade de passos e sentido desejados; (b) configuração do número de medidas e em qual banda; (c) tela para início das medidas; (d) tela das medidas em curso e valores na tabela.

Ele gerencia toda a aquisição de dados do Espectrofotômetro possibilitando ao usuário configurar como a aquisição será realizada e da seguinte forma:

- No comando apresentado na figura 2.1.10 b o programa envia ao motor de passo, através do “drive”, os passos configurados pelo usuário e recebe o retorno do comando. Selecionamos a posição de início e a posição final em que desejamos tirar o espectro, juntamente com a velocidade e a

precisão desejada. O valor de passo determina os múltiplos de número de onda que deve girar o disco graduado. Por exemplo: set passo = 67 implica termos medição de 25 em 25 cm^{-1} , e se vamos medir do 3800 cm^{-1} ao 4800 cm^{-1} com múltiplos de 25, teremos 40 medidas. O número de médias é a quantidade de médias que são feitas em cada parada do motor para receber as medidas antes de colocá-la na tabela.

- Recebe as informações digitais do conversor analógico digital, colocando-as numa tabela correspondente ao Nr de onda, e possibilita também criar gráficos dos arquivos;

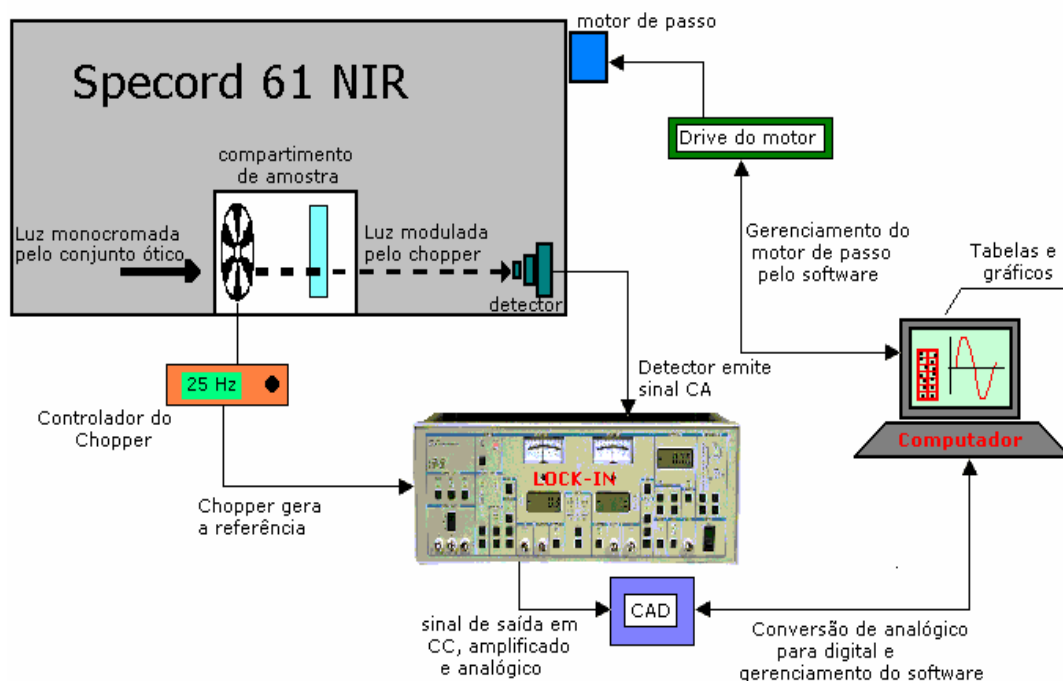


Figura 2.1.11 – Diagrama mostrando a montagem experimental.

Na figura 2.1.11 podemos visualizar através de um diagrama de blocos toda a montagem experimental para medidas de transmitância na faixa de números de onda entre 3000 e 8000 cm^{-1} .

Comentário: A atitude experimental da substituição do obturador original do equipamento por um Chopper periférico, foi tomada porque o circuito eletrônico do SPECORD 61NIR está comprometido e não tem condições confiáveis de gerenciar a divisão do feixe, modulação, amplificação de sinal e aquisição de valores, que são feitos agora pelo Chopper, Lock-in, Conversor Analógico Digital e Software Lambda Specord. Apesar de haver alguma perda de qualidade de sinal detectado decorrente desta inutilização, estas adaptações foram necessárias para que houvesse continuidade e confiabilidade neste e em outros trabalhos.

2.9 Rotina

Para a obtenção dos dados é necessário manter uma rotina de preparo do equipamento para que todas as medidas realizadas estejam à sombra das mesmas calibrações. Por isso vamos descrever de forma geral estes processos, lembrando que valores e ajustes de calibração mais detalhados serão descritos, sempre que necessário, na apresentação dos resultados alcançados.

2.9.1 Preparação das amostras e calibração

Utilizamos cubeta com volume de 2ml (*figura 2.1.12*), e conforme foi descrito em 2.1.2 e *figura 2.1.3* o feixe de radiação percorre somente um caminho, portanto a mesma cubeta está ora com amostra e ora como a referência, nestes casos, vazia.

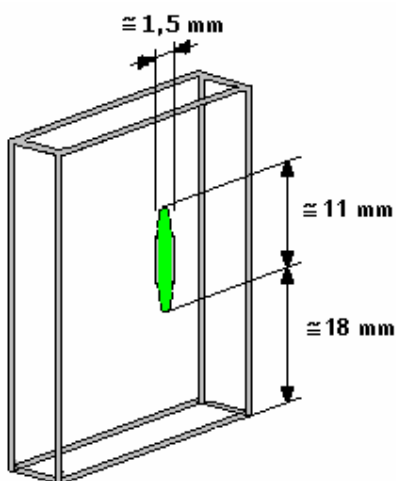


Figura 2.1.12 – Cubeta de amostras

Apesar de termos o volume de 2ml da cubeta, o importante é possibilitar que as amostras, de somente uma substância ou uma mistura (homogênea ou heterogênea), estejam presentes na pequena área de secção reta por onde o feixe atravessa. Na *figura 2.1.12* descrevemos as dimensões aproximadas desta área de incidência do feixe.

A calibração é feita sempre com a cubeta vazia, e consiste em sincronizar o Chopper com o Lock-in a fim de colocá-los em fase, o que possibilitará a melhor entrada de sinal e também certificar que a intensidade do sinal não seja negativa ou nula, pois caso contrário, não será identificado pelo conversor analógico digital. Vejamos os cuidados preliminares ao início das medidas:

- ✓ Limpeza da cubeta com água e detergente;
- ✓ Calibração do Lock-in com Chopper nos três valores mais extremos, 2 picos e 1 vale;
- ✓ Ajustar a banda de interesse dentro da faixa do estudo, de 3000 a 8000 cm^{-1} ;
- ✓ As medidas, depois de iniciadas, deverão manter o mesmo fundo de escala do Lock-in (0,5;1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200 ou 500 mV). Caso haja necessidade de mudança no fundo de escala, as medidas deverão ser divididas em bandas e unidas posteriormente na apresentação dos resultados;

2.9.2 Procedimentos para medidas

Após os passos preliminares, as medições são efetuadas via software (2.1.7) e obedecendo à seguinte rotina:

- ✓ Retorno do disco graduado (grade de difração) para o número de onda inicial, através do comando "*mover motor*";
- ✓ A seqüência dos filtros feita automaticamente pelo SPECORD 61 NIR é: 305 (3000 - 4000 cm^{-1}), 304 (4000 - 6000 cm^{-1}) e 306 (6000 - 8000 cm^{-1});
- ✓ Configuração da banda de medição, número de médias (sempre usamos 1000 médias) e passo que determinará quantas medidas serão realizadas. O ajuste de passo padrão nas medidas é de múltiplos de 25 cm^{-1} ;
- ✓ O software gerencia tudo e emite uma tabela de valores que são gravados;
- ✓ Esta tabela de valores é inserida em um programa específico (denominado *ORIGIN*) de confecção de gráficos, dando visibilidade aos resultados;
- ✓ Apesar de usarmos diferentes fundos de escala, na apresentação dos resultados, as medidas estão todas unificadas para 50mV;
- ✓ Os valores e informações relevantes ou diferentes destas anteriores estão relatados oportunamente nos resultados.

Capítulo III

Resultados e Discussão

3.1 Introdução

Todos os espectros apresentados nos resultados foram feitos no Laboratório de Óptica do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora e alguns dos espectros utilizados como referências nas discussões foram feitos das mesmas amostras no Laboratório do Instituto de Metrologia do Rio de Janeiro (INMETRO-RJ).

O fato de termos adaptado periféricos ao SPECORD 61 NIR, pois somente seu conjunto ótico foi utilizado, transformou a obtenção do objetivo deste trabalho em um enduro.

Na evolução dos trabalhos para atingirmos os resultados esperados, partimos do princípio básico de obtermos, após os ajustes técnicos necessários, um primeiro espectro da *água de torneira* com o propósito de compará-lo com o obtido pela equipe do LSBU¹⁰ (2000) (*figura 1.4.2*) para a banda de estudo e então concluir que toda a montagem instrumental estava apta a produzir espectros de interesse.

A partir daí, a evolução dos trabalhos prosseguiu com comparação dos espectros de *água de torneira e destilada*, e da *água destilada* com a mistura desta com alguns *contaminantes*.

Para os contaminantes de nosso interesse, baseados nos artigos em referência ou relacionados a fatores antropogênicos, havia a necessidade de um equipamento que atingisse a banda do Infravermelho Fundamental e Distante (*tabela 1.2.2*), mas como nosso equipamento tem limitações de sensibilidade e banda de utilização, de 8000 cm^{-1} (1250 nm) a 3000 cm^{-1} ($\sim 3,33\text{ }\mu\text{m}$), a apresentação dos resultados mostra estas comparações de todos os contaminantes, desde os que não apresentaram diferença com o espectro da *água destilada* bem como os que apresentaram.

Como os resultados foram obtidos pela *transmitância* das amostras temos a maioria dos resultados apresentados desta forma, mas em alguns deles temos a transformação também para *absorbância* através da equação 1.3.14.

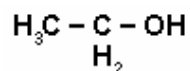
3.1.1 Sinopse de funções orgânicas²²

Diante deste contexto, é necessário comentar brevemente sobre substâncias estudadas e que apresentaram resultados.

Hidrocarbonetos:

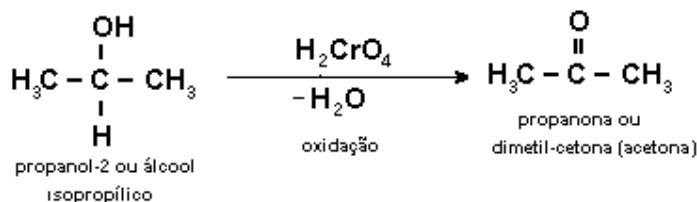
Também chamados hidretos de carbono, são compostos formados apenas por átomos de carbono e hidrogênio e sua principal fonte é o petróleo. Destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e monocíclicos aromáticos (*hidrocarbonetos cíclicos com pelo menos um núcleo benzênico*), presentes nas amostras de gasolina, óleo mineral lubrificante e óleo diesel estudadas.

Álcoois: Denominação genérica dos compostos orgânicos resultantes da substituição de um ou mais átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos por um ou mais oxidrilas. Seu grupo funcional para um monoálcool (uma oxidrila) como o Álcool Etilíco ou Etanol apresenta-se da seguinte forma:



Glicóis: São álcoois dihidroxilados (*têm duas oxidrilas por molécula*), também conhecidos como diálcool ou diol, presentes neste trabalho na composição do fluido para freio automotivo. Outra propriedade importante do fluido de freio é ser higroscópico, ou seja, tem grande afinidade pelo vapor de água, sendo capaz de retirá-lo de uma atmosfera ou eliminá-lo de uma mistura gasosa. Isto é evidenciado quando misturamos o fluido com água e agitamos para produzir homogeneidade havendo uma combinação rápida entre os dois e quando voltam à heterogeneidade o nível de fluido é menor.

Cetonas: Compostos que se obtém pela oxidação parcial de álcoois secundários (*OH ligado ao carbono secundário*), por exemplo, o álcool isopropílico, dando origem neste caso a propanona ou acetona. São carbonílicos, ou seja, apresentam o grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ | \end{array}$. Transformação do álcool isopropílico em acetona:



3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Água da torneira

3.2.1.1 Resultado

As figuras 3.2.1a e 3.2.1b mostram os espectros de intensidade de *transmissão* em milivolts e *Transmitância*, respectivamente, na faixa NIR entre 3000 a 8000 cm^{-1} ($\lambda \approx 3333\text{nm}$ a 1250nm) de amostras de água da torneira, com os seguintes dados de rotina e calibração:

- Água da torneira filtrada em bebedouro;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5375 cm^{-1} , em 20mV de 5400 cm^{-1} a 7275 cm^{-1} e 50 mV de 7300 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

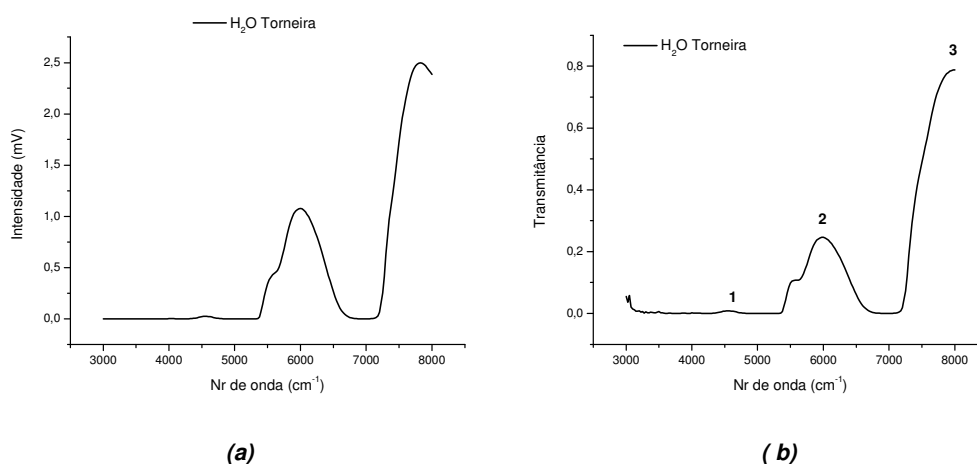


Figura 3.2.1 – Espectros da água da torneira na faixa de 3.333 nm até 1250 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.1.2 Discussão

Estes espectros concordam com os dados alcançados pela equipe do [LSBU](#)⁹ mostrado na figura 1.4.2 para a faixa de comprimentos de onda e graficamente adaptado (qualitativo) para um espectro de transmitância, conforme figura 3.2.2.

Na figura 3.2.1b os pontos de pico de transmitância para seus números de onda são os seguintes:

1. 4550 cm^{-1} , $T = 0.00842$,
2. 6000 cm^{-1} ; $T = 0.24621$,
3. 8000 cm^{-1} ; $T = 0.78793$.

Na figura 3.2.2 os pontos de pico de transmissão de radiação nesta faixa de 3000 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} são os seguintes:

- Em aproximadamente: 3300 cm^{-1} , 4600 cm^{-1} , 5500 cm^{-1} e 7900 cm^{-1} ;

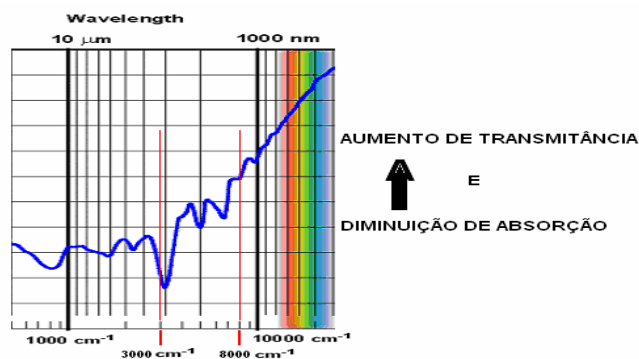


Figura 3.2.2 – Espectro adaptado da água líquida para comparação.

Observa-se que as abscissas dos picos de transmitância da figura 3.2.1b condizem com os da figura 3.2.2., porém a comparação entre os gráficos limita-se a ser qualitativa visto que suas escalas são diferentes, o gráfico da figura 1.4.2 refere-se ao coeficiente de absorção da água e o gráfico da figura 3.2.1b ao da transmitância, e também pelas variáveis decorrentes da metodologia experimental.

Portanto, a importância deste primeiro resultado foi confirmar o espectro de transmitância da água e disponibilizar uma base de referência para as próximas comparações dos espectros com contaminantes.

3.2.2 Água Destilada

3.2.2.1 Resultado

Os espectros de água destilada apresentados nas figuras 3.2.3a e 3.2.3b referentes à intensidade de *transmissão* e de *transmitância*, na faixa NIR entre 3000 a 8000 cm^{-1} ($\lambda \approx 3333\text{nm}$ a 1250nm) e tinham como objetivo principal confrontar com os espectros da água de torneira a fim de encontrar picos diferentes característicos que pudessem apresentar contaminantes presentes na água de torneira.

Os dados relevantes da rotina experimental são:

- Água destilada não estéril do Laboratório Musa;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5375 cm^{-1} , 20mV de 5400 cm^{-1} a 7275 cm^{-1} , 50 mV 7300 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

Observação: Em todos os espectros com água destilada, usamos sempre a mesma especificação citada neste item - **Água destilada não estéril do Laboratório Musa.**

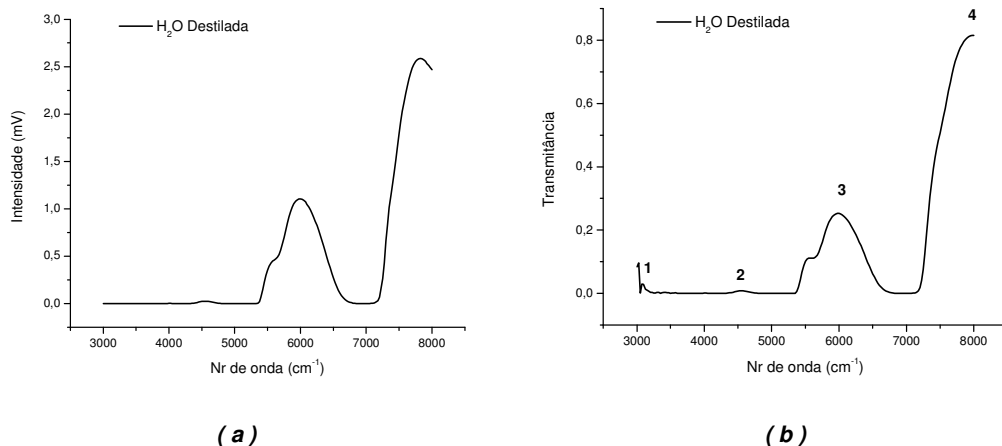


Figura 3.2.3 – Espectros da água destilada na faixa de 3.333 nm até 1250 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.2.2 Discussão

Analisando os dados destes espectros com aqueles para água da torneira, observamos que seus valores de abscissa para os picos de Transmitância não se alteraram, mas nos picos 3050 cm^{-1} , 4550 cm^{-1} , 6000 cm^{-1} , 8000 cm^{-1} com valores de transmitância 0.05803, 0.00872, 0.25278 e 0.81553 apresentaram valores maiores, ou seja, apesar de estarem unificados para fundo de escala em 50mV, a intensidade de transmissão para a água da torneira foi menor.

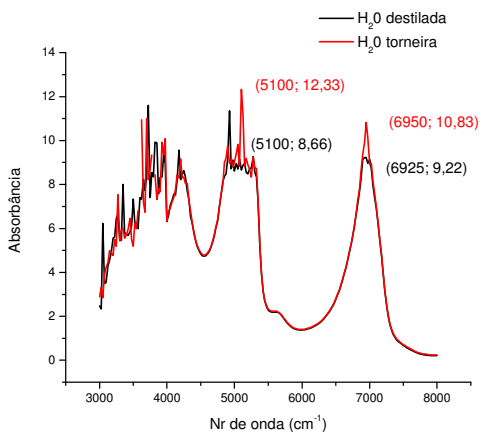


Figura 3.2.4 – Comparação entre absorbâncias das águas de torneira e destilada na faixa de 3.333 nm a 1250 nm.

A princípio poderia ser atribuída a uma maior *Turbidez* (*interferência à passagem de luz*) da água da torneira em relação à destilada, porém, transformando

os dois gráficos para absorbância (*figura 3.2.4*) observamos que há dois pontos mais contudentes em 5100 cm^{-1} com valor igual a 12,33 contra 8,66 da água destilada e 6950 cm^{-1} com valor igual a 10,83 contra 9,22 da água destilada. Estes picos são pontos isolados que têm diferença maior decorrente da própria rotina experimental, pois no geral os dois gráficos são coincidentes e não podem corroborar como turbidez.

3.2.3 Hipoclorito de Cálcio (Cloro ativo), Nitrito de Sódio e Potássio Fosfato Monobásico.

3.2.3.1 Resultados

No início deste trabalho, partimos com objetivo de detectar picos de transmitância característicos de substâncias antropogênicas como o cloro adicionado na água, nitrogênio e potássio que têm seus índices associados à descarga do esgoto domestico.

Através da adição destas substâncias à água destilada, buscou-se a detecção em espectros compreendidos na faixa de 5500 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e apresentados nas figuras 3.2.5, 3.2.6 e 3.2.7, com os dados da rotina experimental.

3.2.3.1.1 Água destilada e Cloro ativo de $5500\text{ a }8000\text{ cm}^{-1}$

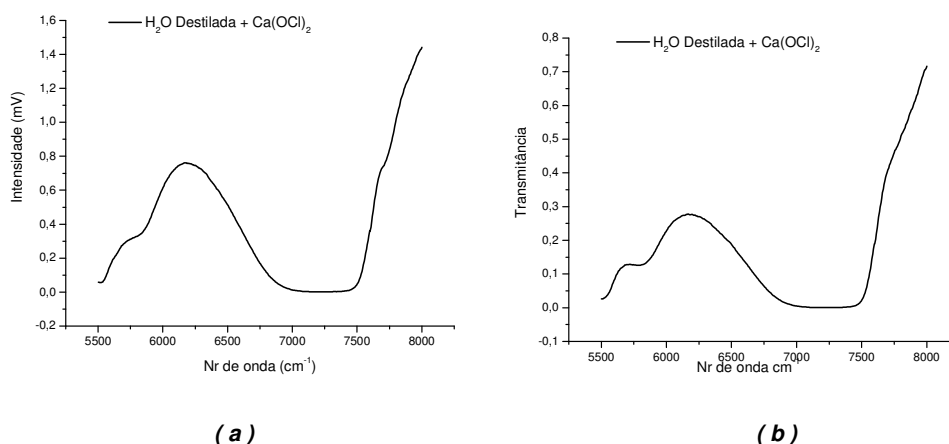


Figura 3.2.5 – Espectros da mistura de Água destilada e Hipoclorito de Cálcio na faixa de 1818 nm até 1250 nm . Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- Mistura saturada de Água Destilada e Hipoclorito de Cálcio (cloro ativo) $\text{Ca}(\text{OCI})_2$;
- Ajuste dos passos de calibração em 16 e que resulta no motor girar o disco em múltiplos de $1,119 \text{ cm}^{-1}$;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 50mV de 5500 cm^{-1} a 7600 cm^{-1} , 200mV de 7600 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 200mV de 5500 a 8000 cm^{-1} ;
- Os gráficos estão unificados para 200mV.

3.2.3.1.2 Água destilada e Nitrito de Sódio de 5500 a 8000 cm^{-1}

- Mistura na proporção de 1ml de Água Destilada e 1ml de Nitrito de Sódio (NaNO_2) fornecido pelo laboratório de Biologia da UFJF;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 100mV de 5500 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 200mV de 5500 a 8000 cm^{-1} ;
- Os gráficos estão unificados para 200mV.

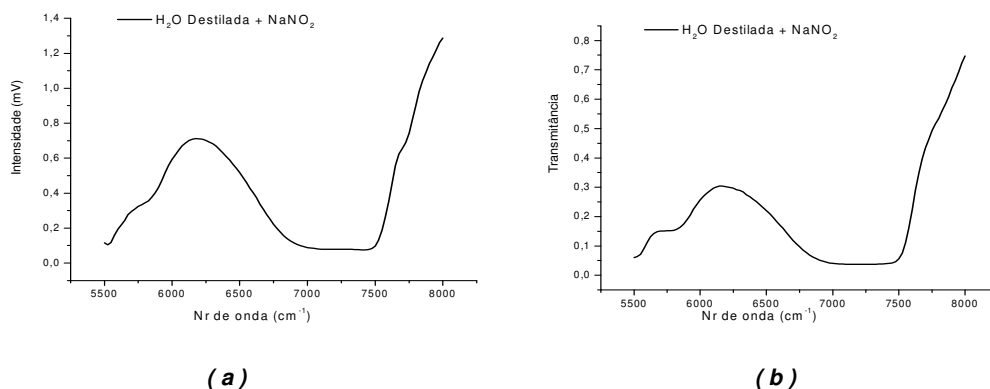


Figura 3.2.6 – Espectros da mistura de Água destilada e Nitrito de sódio na faixa de 1818 nm até 1250 nm . Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.3.1.3 Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico de 5500 a 8000 cm^{-1}

- Mistura na proporção de 1ml de Água Destilada e 1ml de Potássio Fosfato Monobásico (KH_2PO_4) fornecido pelo laboratório de Biologia da UFJF;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 100mV de 5500 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 200mV de 5500 a 8000 cm^{-1} ;
- Os gráficos estão unificados para 200mV.

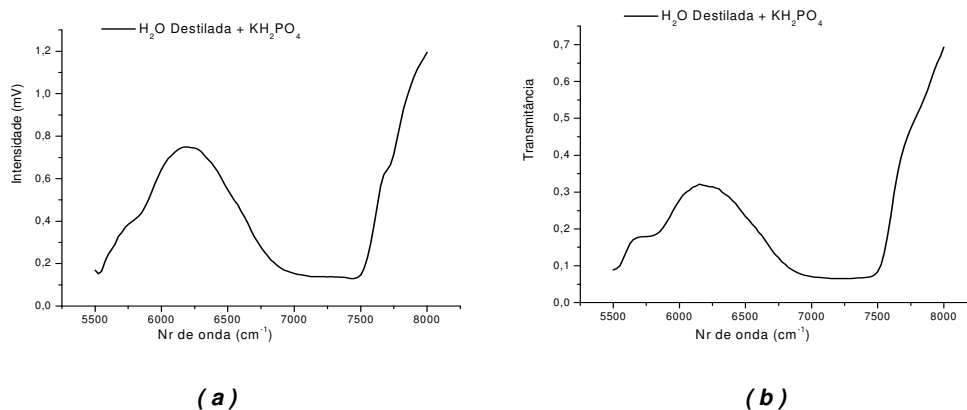


Figura 3.2.7 – Espectros da mistura de Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico na faixa de 1818 nm até 1250 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Posteriormente, buscou-se subsídio científico no INMETRO-RJ, através da realização dos espectros de algumas substâncias estudadas neste trabalho, e os gráficos para estas substâncias na faixa de 1000 cm^{-1} ($10\ \mu\text{m}$) a 7000 cm^{-1} (1428 nm) estão apresentados na figura 3.2.8.

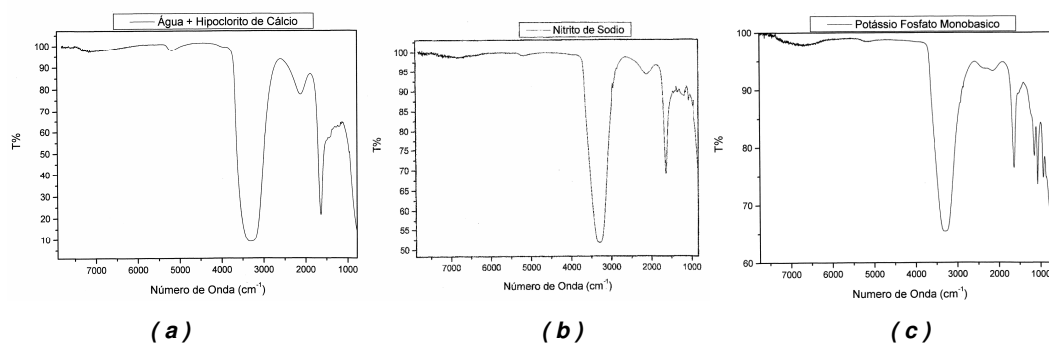


Figura 3.2.8 – Espectros de Transmitância na faixa de $10\ \mu\text{m}$ até 1428 nm feitos no INMETRO-RJ, das misturas de: (a) Água destilada e Hipoclorito de cálcio; (b) Água destilada e Nitrito de Sódio; (c) Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico.

A partir de então, realizamos os espectros para outra faixa de alcance do SPECORD 61NIR que vai de 3000 cm^{-1} ($\sim 3333\text{ nm}$) até 5000 cm^{-1} (2000 nm), e que resultaram nos espectros das figuras 3.2.9, 3.2.10 e 3.2.11 com suas respectivas rotinas experimentais. Na figura 3.2.12 apresentamos o espectro da água destilada para esta faixa.

3.2.3.1.4 Água destilada e Cloro ativo de $3000\text{ a }5000\text{ cm}^{-1}$

- Mistura saturada de Água Destilada e Hipoclorito de Cálcio (Cloro ativo);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

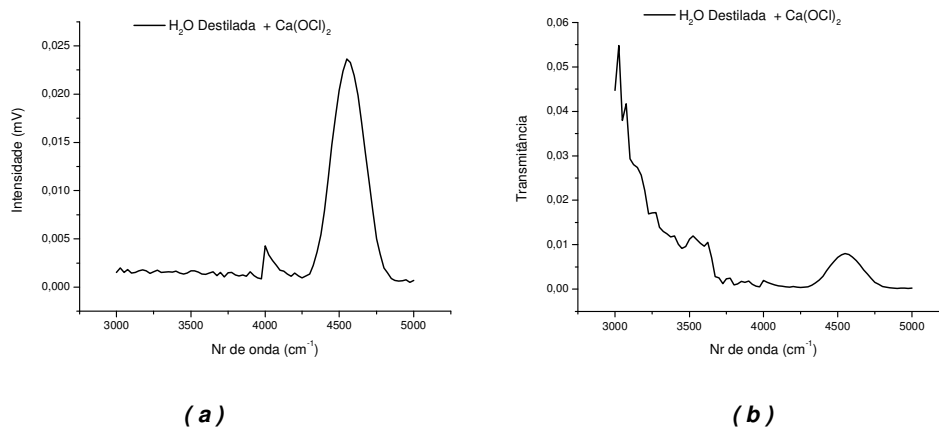


Figura 3.2.9 – Espectros da mistura de Água destilada e Hipoclorito de Cálcio na faixa de 3333 nm até 2000 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmittância.

3.2.3.1.5 Água destilada e Nitrito de Sódio de 3000 a 5000 cm^{-1}

- Mistura na proporção de 1ml de Água Destilada e 1ml de Nitrito de Sódio (NaNO_2) fornecido pelo laboratório de Biologia da UFJF;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

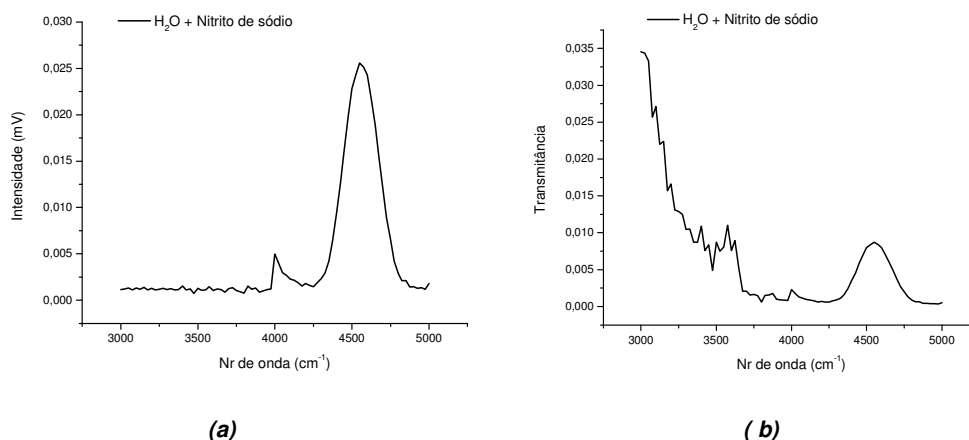


Figura 3.2.10 – Espectros da mistura de Água destilada e Nitrito de Sódio na faixa de 3333 nm até 2000 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmittância.

3.2.3.1.6 Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico de 3000 a 5000 cm^{-1}

- Mistura na proporção de 1ml de Água Destilada e 1ml de Potássio Fosfato Monobásico (KH_2PO_4) fornecido pelo laboratório de Biologia da UFJF;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

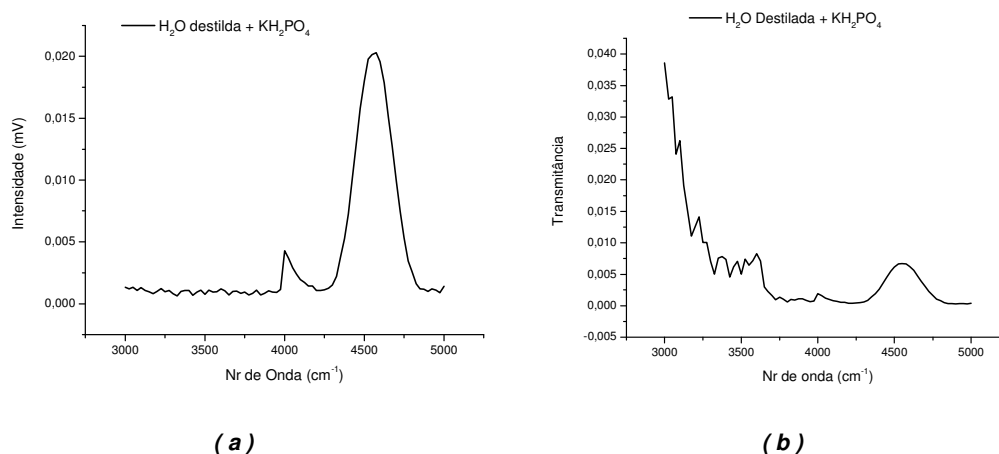


Figura 3.2.11 – Espectros da mistura de Água destilada e Potássio Fosfato Monobásico na faixa de 3333 nm até 2000 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmittância.

3.2.3.1.7 Água destilada de 3000 a 5000 cm^{-1}

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

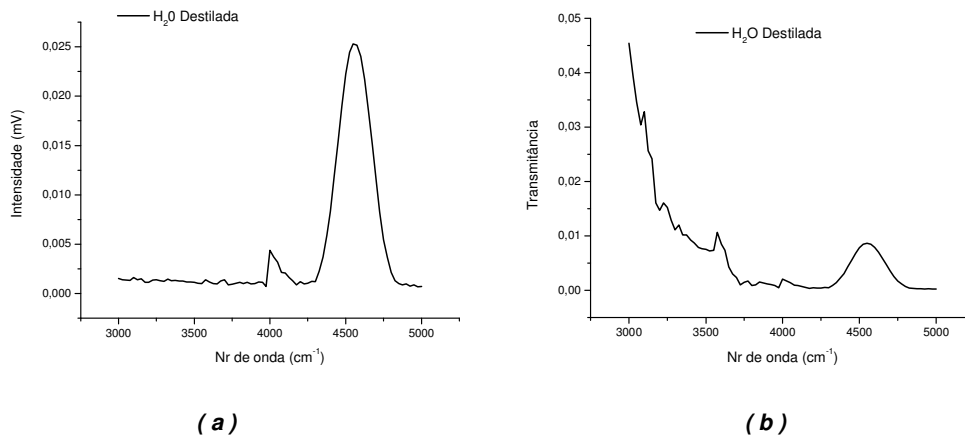


Figura 3.2.12 – Espectros da Água Destilada na faixa de 3.333 nm até 2000 nm. Em: (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmittância.

3.2.3.2 Discussão

Inicialmente devemos ressaltar que as intensidades de *transmissão* apresentadas nos espectros das figuras 3.2.5, 3.2.6 e 3.2.7 são maiores por que os procedimentos experimentais para estes casos foram com a fenda de entrada mais aberta. Contudo, este procedimento adotado nos primeiros trabalhos produzia aumento de ruído sem melhoria satisfatória de sinal. A adequação do procedimento produziu os mesmos espectros, mas com resultados melhores.

Apresentamos os resultados para as três substâncias, Hipoclorito de cálcio, Nitrito de Sódio e Potássio Fosfato Monobásico juntas pelo fato de não identificarmos picos característicos nos espectros, conforme a análise comparativa entre os gráficos das figuras 3.2.5b, 3.2.6b e 3.2.7b com o espectro de transmitância para água destilada na faixa entre 5500 cm^{-1} e 8000 cm^{-1} , e também das figuras 3.2.9b, 3.2.10b e 3.2.11b com o espectro de transmitância da água destilada (*figura 3.2.12b*).

Após os espectros feitos no INMETRO-RJ constatamos que os picos destas substâncias misturadas à água destilada encontram-se em faixa de frequência mais baixa, abaixo de 3500 cm^{-1} .

Os espectros de transmitância da água com Hipoclorito de Cálcio (*figura 3.2.8a*), água com Nitrito de Sódio (*figura 3.2.8b*) e água com Potássio Fosfato Monobásico (*figura 3.2.8c*) demonstram a presença de dois picos característicos de transmitância, em aproximadamente 2700 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , que é a faixa não alcançada pelo SPECORD 61NIR.

Portanto os espectros feitos na faixa de 3000 a 5000 cm^{-1} ou 5500 a 8000 cm^{-1} não produziram os identificação de picos esperados e partimos para outras substâncias, tendo como referência a partir de então, também os espectros feitos no INMETRO-RJ e que demonstram a viabilidade na identificação de contaminantes adicionados na água.

3.2.4 Água Ultrapura e Água do Lago Batata.

3.2.4.1 Resultados

Neste grupo, da Água Ultrapura e do Lago Batata localizado na cidade de Carajás no Pará fornecidos pelo laboratório de Biologia da UFJF, nosso objetivo foi buscar a identificação de diferenças entre estes e o espectro de transmitância da Água Destilada.

Os procedimentos experimentais para estes espectros, bem como seus gráficos estão apresentados a seguir:

3.2.4.1.1 Água Ultrapura de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Água Ultrapura fornecida pelo laboratório de Biologia da UFJF;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5300 cm^{-1} , 20mV de 5325 cm^{-1} a 7275 cm^{-1} , 50 mV de 7300 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

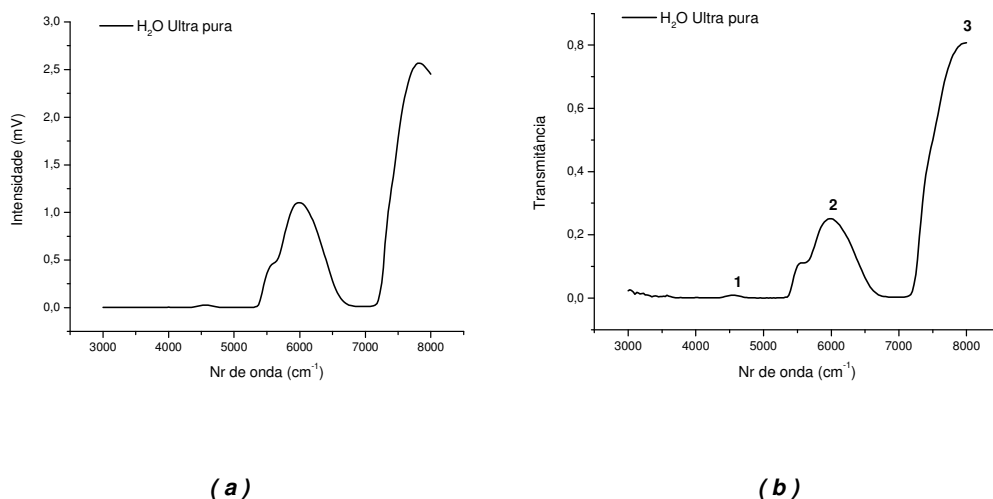


Figura 3.2.13 – Espectros da Água Ultrapura na faixa de 3.333 nm até 1250 nm. (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Na figura 3.2.13b os pontos de pico de transmitância para seus números de onda são os seguintes:

1. 4550 cm^{-1} ; T = 0.00867,
2. 6000 cm^{-1} ; T = 0.25101,
3. 8000 cm^{-1} ; T = 0.80717.

3.2.4.1.2 Água do Lago Batata de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Água do Lago Batata, recolhido em Carajás/PA pelo PGECOL;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5300 cm^{-1} , 20mV de 5325 cm^{-1} a 7275 cm^{-1} , 50 mV de 7300 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

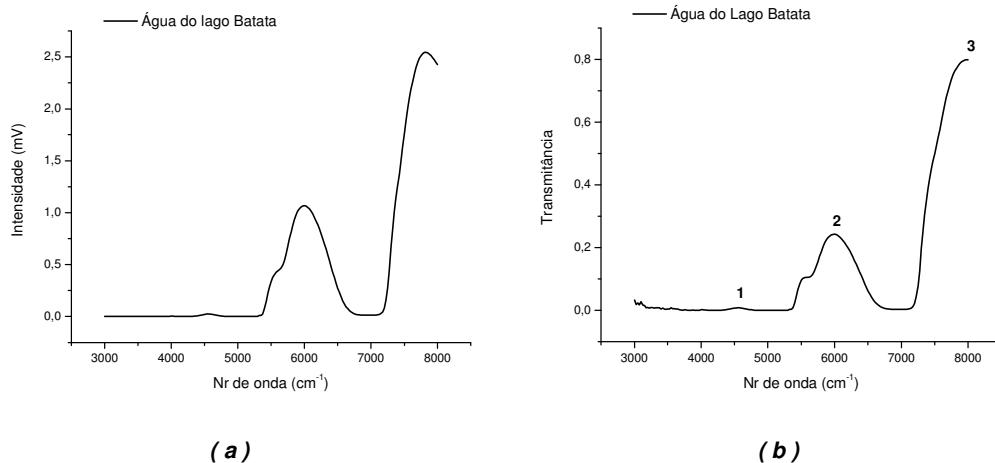


Figura 3.2.14 – Espectros da Água do Lago Batata na faixa de 3.333 nm até 1250 nm. (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Os pontos de pico de transmitância para seus números de onda são os seguintes:

1. Ponto 1 = 4550 cm^{-1} , $T = 0.00796$,
2. Ponto 2 = 6000 cm^{-1} ; $T = 0.24300$,
3. Ponto 3 = 8000 cm^{-1} ; $T = 0.79888$.

3.2.4.2 Discussão

A análise comparativa dos espectros de transmitância produzidos pela água Ultrapura (figura 3.2.13) e água do Lago Batata (figura 3.2.14) com o espectro da água destilada (figura 3.2.3) permite concluir que não observamos picos significativos que pudessem identificar substâncias agregadas à água destilada ou presentes na água do Lago Batata, em relação à ultrapura.

As restrições de sensibilidade do equipamento e também a faixa de estudo são as explicações para tal resultado, e novamente podemos reafirmar que os efeitos da turbidez não podem ser considerados nestes espectros, conforme comparação entre as absorvâncias (figura 3.2.15) da água destilada com a água do Lago Batata e com a ultrapura.

O conceito de turbidez, como grau de interferência para a passagem da luz através da água (item 1.1.4.1), não deve ser confundido com transmitância ou absorvância. A presença de outras substâncias na água contribui para o valor final em cada comprimento de onda sendo este valor decorrente da combinação de valores de transmitância para água e substância, mas os valores apresentados não conduzem a

uma conclusão segura da presença da turbidez, principalmente devido a uma menor absorvância da água do Lago Batata em comparação com a destilada (*figura 3.2.15b*).

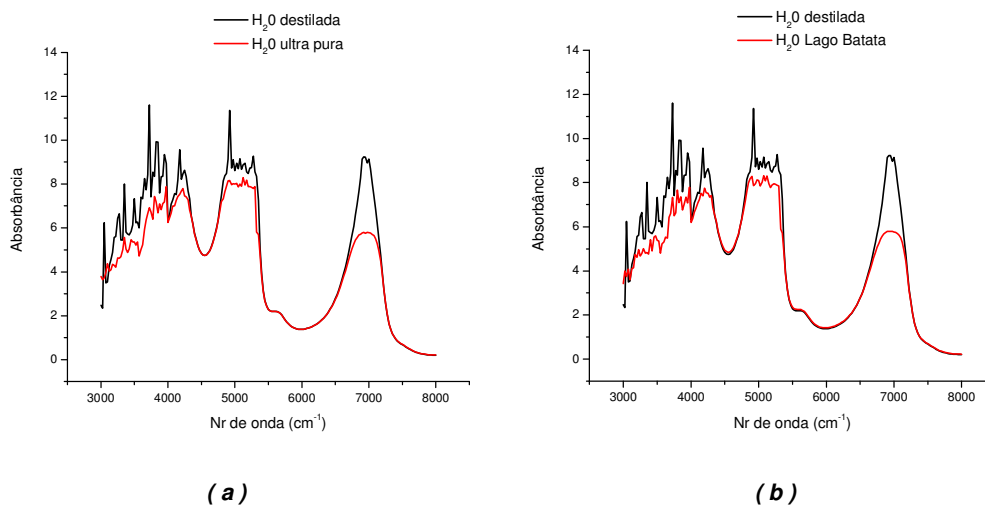


Figura 3.2.15 – Comparação entre absorvâncias na faixa de 3.333 nm a 1250 nm entre: (a) água destilada e água ultrapura (b) água destilada e água do Lago Batata.

3.2.5 Álcool Etílico Hidratado Combustível e Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico

3.2.5.1 Resultados

O primeiro grupo de contaminantes a apresentar os resultados esperados foi o de álcoois e também de funções químicas próximas como glicóis e cetonas. Tanto Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) quanto Álcool Etílico Hidratado de uso Doméstico (AEHD) apresentaram picos característicos mais significativos na faixa entre 5500 cm^{-1} (1818 nm) e 6100 cm^{-1} (1639 nm). Os resultados estão apresentados com espectros de 3000 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} (*figuras 3.2.16 e 3.2.17*), na faixa específica para comparação com a água destilada de 5400 a 7000 cm^{-1} (*figuras 3.2.18, 3.2.19 e 3.2.20*) e também os espectros para AEHC e AEHD puros (*figuras 3.2.21 e 3.2.22*). Os valores relevantes do procedimento experimental são os seguintes:

3.2.5.1.1 Água destilada e AEHC de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Água destilada (1.25 ml) com AEH Combustível (0.5 ml);

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5375 cm^{-1} , 20mV de 5400 cm^{-1} a 7200 cm^{-1} , 50 mV de 7225 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 100mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;
- Os gráficos estão unificados para 100mV.

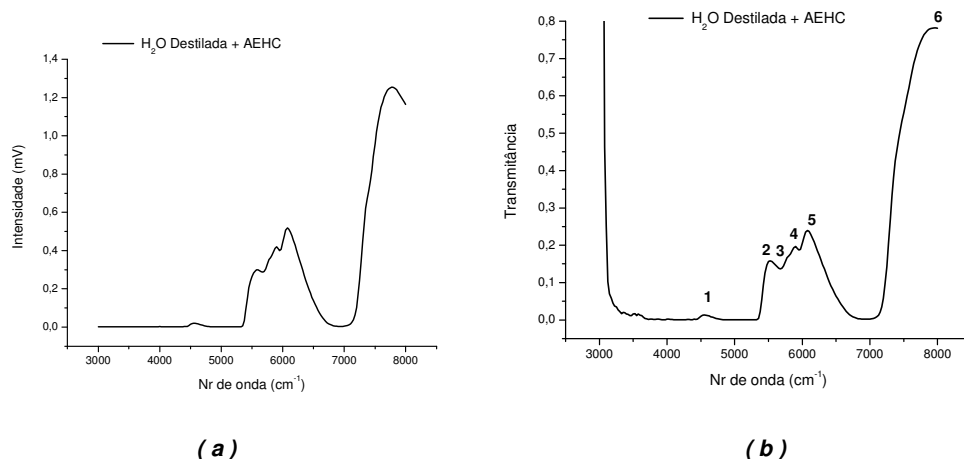


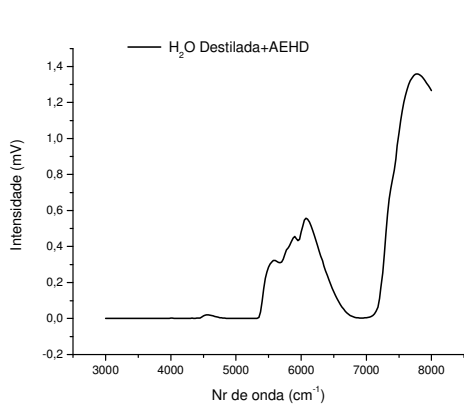
Figura 3.2.16 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etílico Hidratado Combustível na faixa de 3.333 nm até 1250 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Os valores de transmitância mais significativos para identificação do AEHC na água são os pontos 2, 3, 4 e 5 no gráfico:

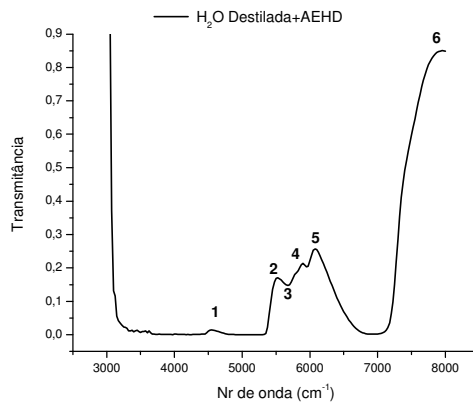
1. Ponto 2 = 5525 cm^{-1} , T = 0.15814,
2. Ponto 3 = 5675 cm^{-1} ; T = 0.13708,
3. Ponto 4 = 5900 cm^{-1} ; T = 0.19714,
4. Ponto 5 = 6075 cm^{-1} ; T = 0.23937.

3.2.5.1.2 Água destilada e AEHD de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Água destilada (1.25 ml) com AEH de uso Doméstico (0.5 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5375 cm^{-1} , 20mV de 5400 cm^{-1} a 7175 cm^{-1} , 50 mV de 7200 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 100mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;
- Os gráficos estão unificados para 100mV.



(a)



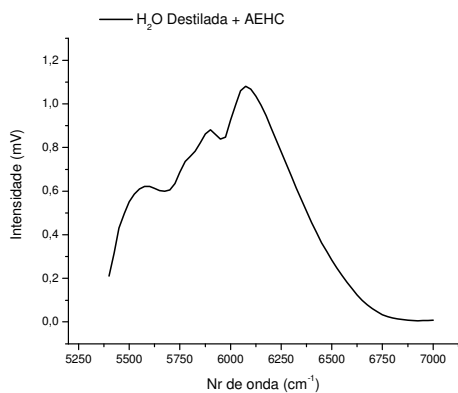
(b)

Figura 3.2.17 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico na faixa de 3.333 nm até 1250 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

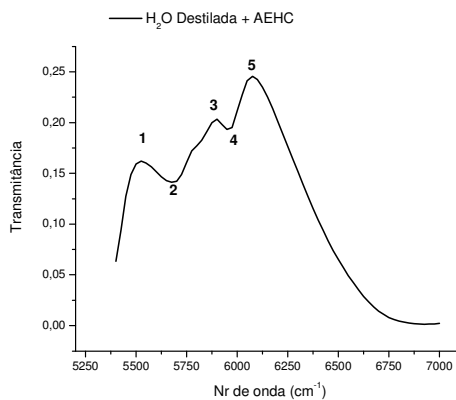
Os pontos significativos de transmitância são:

1. Ponto 2 = 5525 cm^{-1} , $T = 0.17056$,
2. Ponto 3 = 5675 cm^{-1} ; $T = 0.14774$,
3. Ponto 4 = 5900 cm^{-1} ; $T = 0.21351$,
4. Ponto 5 = 6075 cm^{-1} ; $T = 0.25754$.

3.2.5.1.3 Água destilada e AEHC de 5400 a 7000 cm^{-1}



(a)



(b)

Figura 3.2.18 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etílico Hidratado Combustível na faixa de 1851 nm até 1428 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

➤ Água destilada (1.25 ml) com AEH Combustível (0.5 ml);

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 20mV de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 5400 a 7000 cm^{-1} ;

Ressaltamos cinco pontos significativos de transmitância para discussão dos resultados entre água destilada e AEHC:

1. Ponto 1 = 5525 cm^{-1} , T = 0.16188,
2. Ponto 2 = 5675 cm^{-1} , T = 0.14115,
3. Ponto 3 = 5900 cm^{-1} ; T = 0.20318,
4. Ponto 4 = 5950 cm^{-1} ; T = 0.19315,
5. Ponto 5 = 6075 cm^{-1} ; T = 0.24567.

3.2.5.1.4 Água destilada e AEHD de 5400 a 7000 cm^{-1}

- Água destilada (1.25 ml) com AEH de uso doméstico (0.5 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 20mV de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} e para cubeta de referência em 50mV de 5400 a 7000 cm^{-1} ;

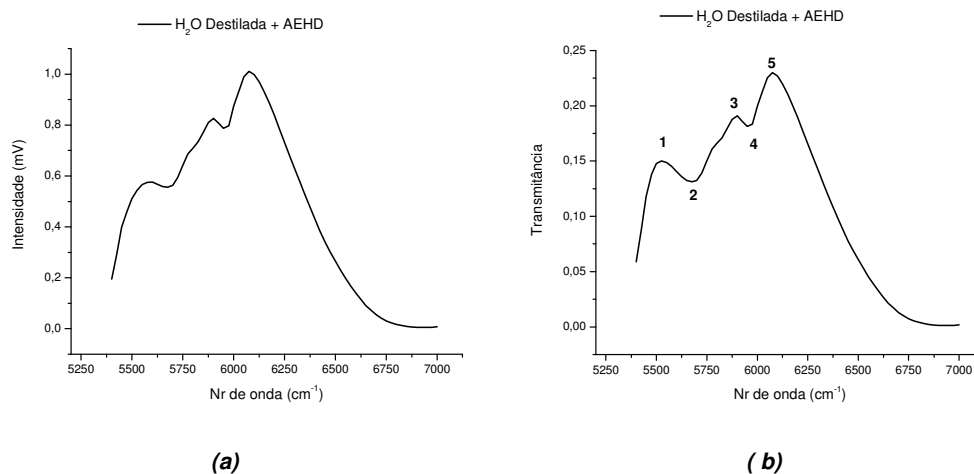


Figura 3.2.19 – Espectros da mistura de Água destilada e Álcool Etílico Hidratado de uso Doméstico na faixa de 1851 nm até 1428 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Os cinco pontos significativos de transmitância são:

1. Ponto 1 = 5525 cm^{-1} , T = 0.15007,
2. Ponto 2 = 5675 cm^{-1} , T = 0.13113,
3. Ponto 3 = 5900 cm^{-1} ; T = 0.19067,
4. Ponto 4 = 5950 cm^{-1} ; T = 0.18130,
5. Ponto 5 = 6075 cm^{-1} ; T = 0.22976.

3.2.5.1.5 Água destilada de 5400 a 7000 cm^{-1}

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 20mV de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 5400 a 7000 cm^{-1} ;

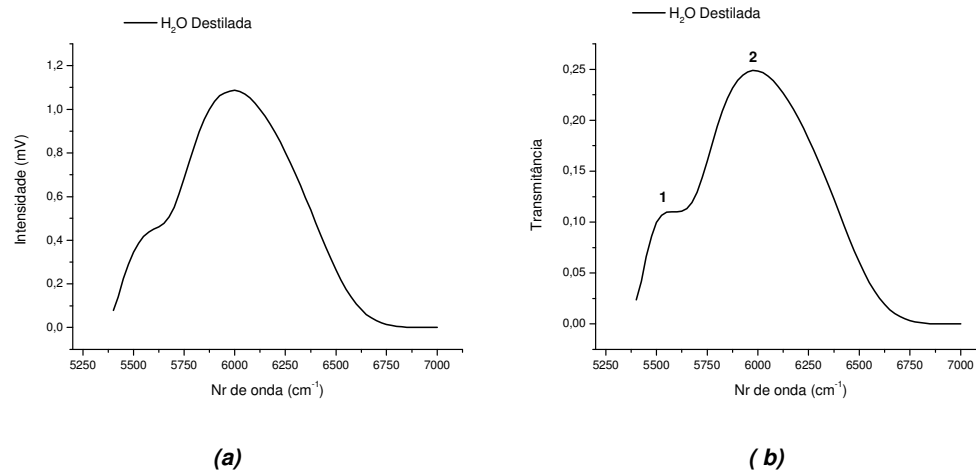


Figura 3.2.20 – Espectros da Água destilada na faixa de 1851 nm até 1428 nm:
Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Temos dois pontos significativos para discussão:

1. Ponto 1 = 5575 cm^{-1} ; T = 0.11028,
2. Ponto 2 = 5975 cm^{-1} ; T = 0.24915.

3.2.5.1.6 Álcool Etílico Hidratado Combustível de 3000 a 8000 cm^{-1}

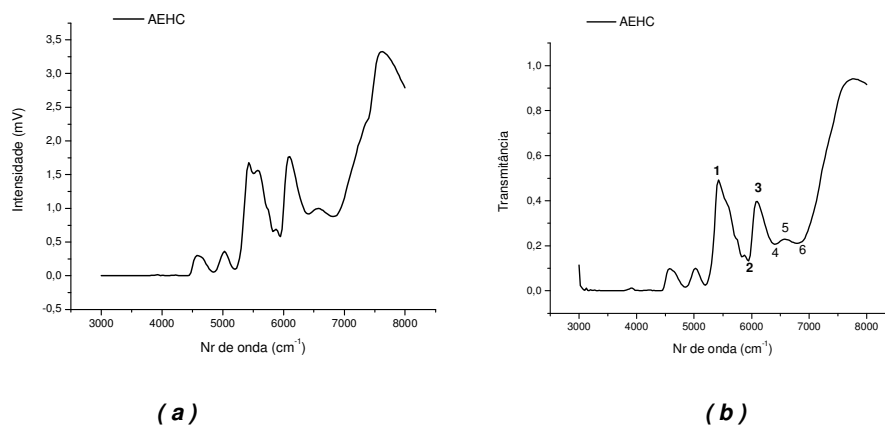


Figura 3.2.21 – Espectros do Álcool Etílico Hidratado Combustível puro do tipo comum na faixa de 3333 nm até 1250 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- Álcool Etílico Hidratado Combustível puro do tipo comum;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4475 cm^{-1} , 50mV de 4500 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

Pontos característicos entre 5400 e 7000 cm^{-1} :

1. Ponto 1 = 5425 cm^{-1} , T = 0.49142,
2. Ponto 2 = 5950 cm^{-1} , T = 0.13265,
3. Ponto 3 = 6100 cm^{-1} ; T = 0.39695,
4. Ponto 4 = 6400 cm^{-1} ; T = 0.20677,
5. Ponto 5 = 6575 cm^{-1} ; T = 0.22953,
6. Ponto 6 = 6800 cm^{-1} ; T = 0.21077.

3.2.5.1.7 Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Álcool Etílico Hidratado de uso Doméstico 92,8 INPM (95,0° GL) NBR 5991/97;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4475 cm^{-1} , 50mV de 4500 cm^{-1} a 7275 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

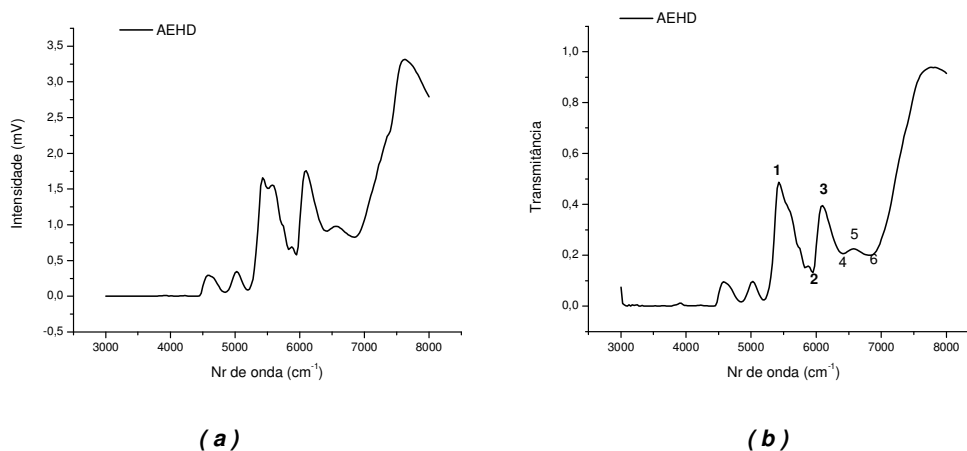


Figura 3.2.22 – Espectros do Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico na faixa de 3333 nm até 1250 nm:
Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Pontos característicos entre 5400 e 7000 cm^{-1} :

1. Ponto 1 = 5425 cm^{-1} , T = 0.48681,
2. Ponto 2 = 5950 cm^{-1} , T = 0.13222,
3. Ponto 3 = 6100 cm^{-1} ; T = 0.39490,

4. Ponto 4 = 6425 cm^{-1} ; $T = 0.20628$, difere em número de onda do AEHC;
5. Ponto 5 = 6575 cm^{-1} ; $T = 0.22493$,
6. Ponto 6 = 6800 cm^{-1} ; $T = 0.19971$.

3.2.5.2 Discussão

A comparação entre os dados dos espectros de transmitância das misturas de água destilada com AEHC e água destilada com AEHD mostra que não há diferenças entre os mesmos, apesar de suas diferenças comerciais. A constatação deste argumento está no gráfico apresentado para os espectros de transmitância do Álcool Etílico Hidratado Combustível puro e Álcool Etílico Hidratado de uso doméstico (*figuras 3.2.21b e 3.2.22b*). Seus valores de abscissa são idênticos, com exceção do ponto quatro deslocado de 6400 cm^{-1} para 6625 cm^{-1} . Portanto vamos discutir os resultados dos dois tipos de álcoois de forma única, como AEH, e usando os resultados alcançados para Álcool Etílico Hidratado Combustível, pois seu impacto ambiental é mais evidente pelo fato de ser manuseado com mais frequência e em maior quantidade.

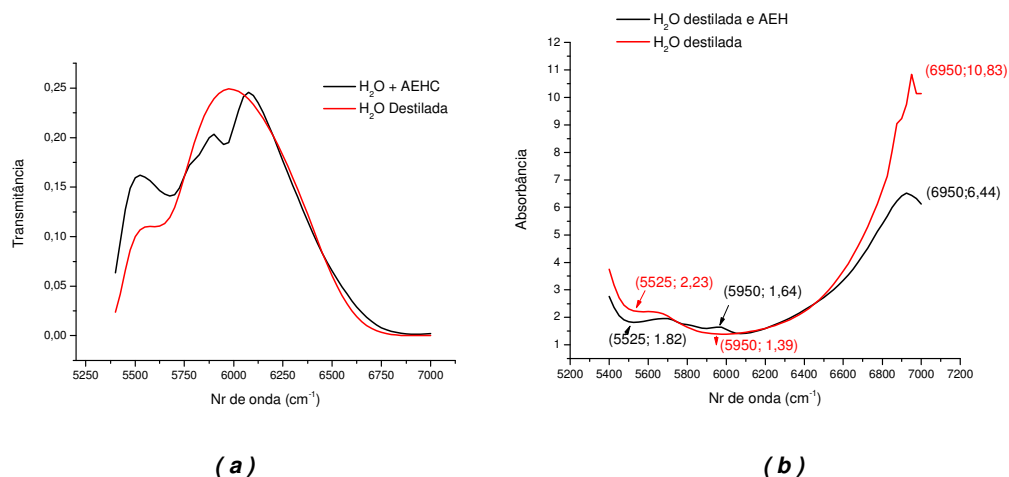


Figura 3.2.23 – Sobreposição dos espectros da Água destilada e da mistura de Água destilada com AEH na faixa de 1851 nm até 1428 nm. Em: a) Transmitância b) Absorbância

Segundo OLIVEIRA et al²³ (2004) em seu gráfico apresentado na figura 1 para mistura de água com etanol, são observados picos característicos também no espectro apresentado nas figuras 3.2.18b ou 3.2.19b para mistura de água destilada com AEH na faixa de números de onda compreendida entre aproximadamente 5300 cm^{-1} a 6000 cm^{-1} . Enquanto o gráfico de transmitância da água destilada apresenta um

pico a 5575 cm^{-1} (*ponto 1*) e o pico máximo em 5975 cm^{-1} (*ponto 2*), a sua mistura com AEH mostra o deslocamento destes dois para 5525 e 6075 cm^{-1} (*pontos 1 e 6*), com aparecimento de outros picos característicos a 5675 cm^{-1} , 5900 cm^{-1} e 5950 cm^{-1} .

Na figura 3.2.23 temos a sobreposição dos espectros de transmitância e absorbância para água destilada e a mistura com AEH. Enquanto na comparação das transmitâncias visualizam-se os valores acima mencionados, na comparação entre absorbâncias observam-se picos 5525 cm^{-1} e 5950 cm^{-1} em um pico bem característico a 6950 cm^{-1} com uma diferença de 4,29 nas absorbâncias e que na realidade é o ponto de maior evidência da presença do AEH na água.

No espectro de transmitância para o álcool puro (*figura 3.2.21b ou 3.2.22b*), podemos identificar a presença de três valores significativos de transmitância para a faixa em questão: pontos 1, 2 e 3 a 5425 cm^{-1} , 5950 cm^{-1} e 6100 cm^{-1} , respectivamente. Os deslocamentos dos picos da água destilada e o aparecimento dos picos do AEH são decorrentes da influência destes picos no espectro de transmitância da mistura com água destilada, sendo mais bem compreendida na visualização (*figura 3.2.24a*) da sobreposição dos dois espectros. E também o pico de absorbância constatado a 6950 cm^{-1} é decorrente dos valores que são observados na comparação feita na figura 2.2.24b entre as absorbâncias das duas substâncias separadamente.

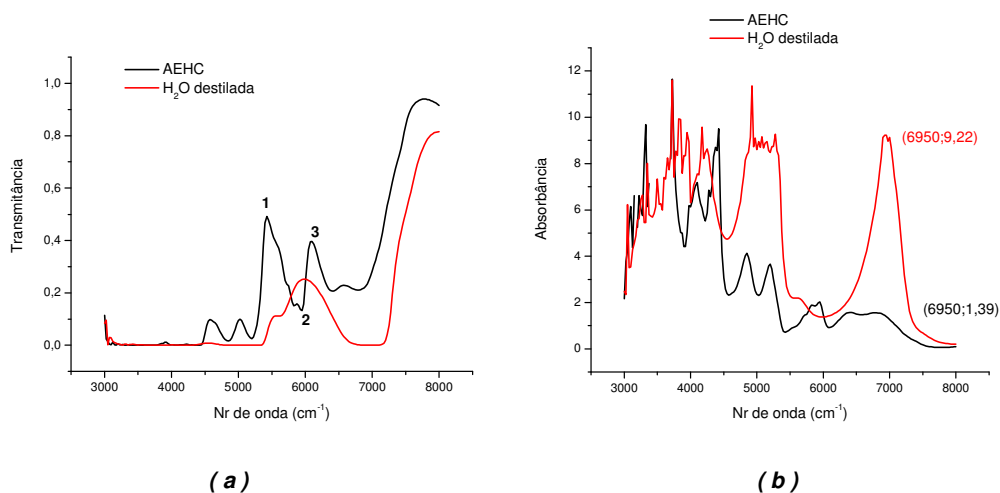


Figura 3.2.24 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a) e Absorbância (b) da Água destilada e do AEH puro na faixa de 3333 nm até 1250 nm.

3.2.6 Propanona (Acetona pura)

3.2.6.1 Resultados

A proximidade funcional da cetona com o álcool (3.1.1) e por se tratar de um produto tóxico quando adicionado à água, podendo causar prejuízos ambientais, nos motivou a estudar seu espectro de transmitância. As figuras 3.2.25 e 3.2.26 mostram espectros de intensidade de transmissão e Transmitância da mistura água destilada com propanona nas faixas entre 3000 a 8000 cm^{-1} e 5400 a 7000 cm^{-1} respectivamente, e a figura 3.2.27 mostra os referidos espectros para acetona pura na faixa de 3000 a 8000 cm^{-1} .

3.2.6.1.1 Água destilada e Acetona pura de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Água destilada (1.25 ml) com Propanona (0,50 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 5300 cm^{-1} , 20mV de 5325 cm^{-1} a 7275 cm^{-1} , 50 mV de 7300 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

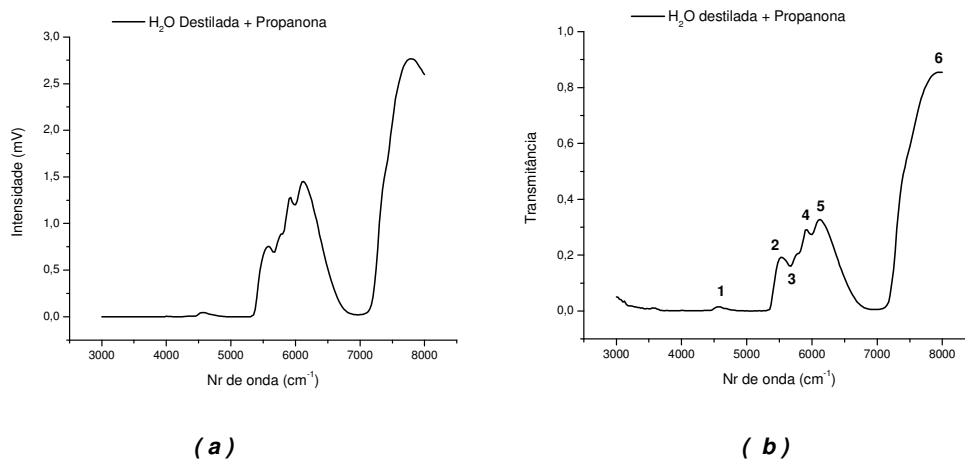


Figura 3.2.25 – Espectros da mistura de Água destilada e Propanona na faixa de 3.333 nm até 1250 nm:

Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Pontos característicos de transmitância e absorbância para discussão:

1. Ponto 1 = 4575 cm^{-1} ; T = 0.01522,
2. Ponto 2 = 5525 cm^{-1} ; T = 0.19174,
3. Ponto 3 = 5675 cm^{-1} ; T = 0.16070,
4. Ponto 4 = 5925 cm^{-1} ; T = 0.24147,
5. Ponto 5 = 6125 cm^{-1} ; T = 0.32756,
6. Ponto 6 = 7975 cm^{-1} ; T = 0.85486.

3.2.6.1.2 Água destilada e Acetona pura de 5400 a 7000 cm^{-1}

- Água destilada (1.25 ml) com Propanona (0,50 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 20mV de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 5400 a 7000 cm^{-1} ;

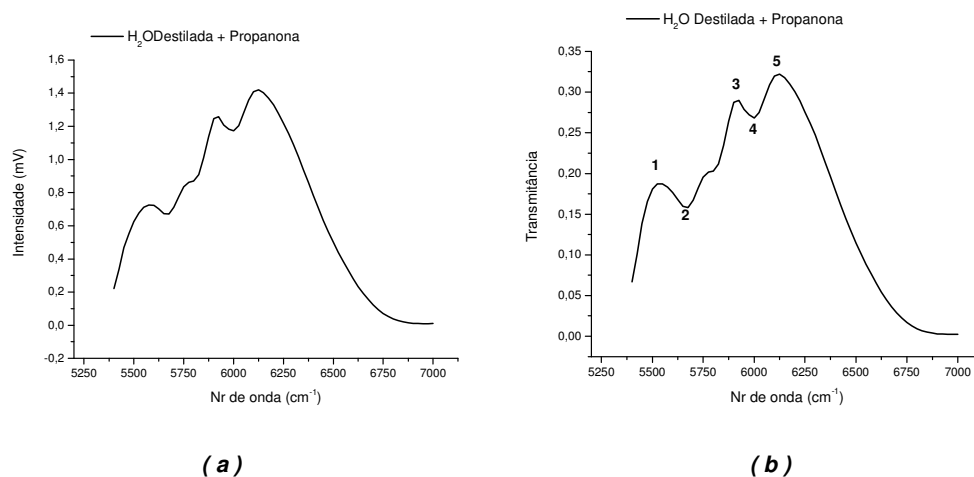


Figura 3.2.26 – Espectros da mistura de Água destilada e Propanona na faixa de 1851 nm até 1428 nm:
Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmittância.

Os pontos mais significativos estão entre 5400 e 7000 cm^{-1} :

1. Ponto 1 = 5525 cm^{-1} , T = 0.18727,
2. Ponto 2 = 5675 cm^{-1} , T = 0.15798,
3. Ponto 3 = 5925 cm^{-1} ; T = 0.28967,
4. Ponto 4 = 6000 cm^{-1} ; T = 0.26805,
5. Ponto 5 = 6125 cm^{-1} ; T = 0.32210.

3.2.6.1.3 Acetona pura de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Propanona;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} , 5mV de 3700 cm^{-1} a 4475 cm^{-1} , 50 mV de 4500 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

Merecem destaque os pontos:

1. Ponto 2 = 5825 cm^{-1} , T = 0.22560,
2. Ponto 3 = 5900 cm^{-1} ; T = 0.40167,
3. Ponto 4 = 5975 cm^{-1} ; T = 0.26762,

4. Ponto 5 = 6350 cm^{-1} ; $T = 0.96899$.

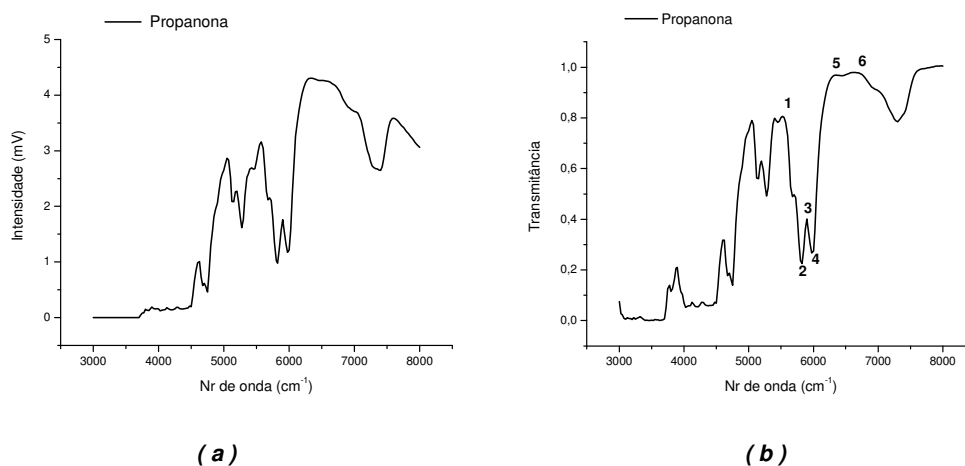


Figura 3.2.27 – Espectros da Propanona na faixa de 3333 nm até 1250 nm : Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.6.2 Discussão

De forma prevista, a análise do espectro de transmitância da mistura de água destilada com propanona (figura 3.2.25b) mostra que temos alteração de transmitância para água destilada também na faixa compreendida entre aproximadamente 5400 e 6000 cm^{-1} .

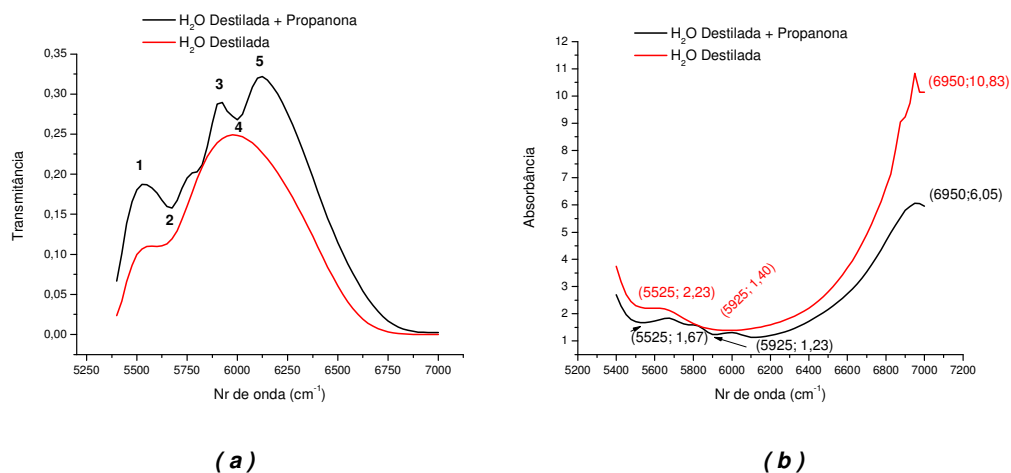


Figura 3.2.28 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a) e absorvância (b) da Água destilada e da mistura de Água destilada com propanona na faixa de 1851 nm até 1428 nm .

A proximidade entre as funções químicas cetona e álcool é confirmada comparando os valores para os picos de transmitância e absorvância mais

característicos da presença da propanona na mistura com a água destilada, mas a diferenciação de transmitâncias entre as duas está nos pontos 1, 2, 3 e 5 da figura 3.2.28a de forma mais visual que numérica.

Desta comparação podemos concluir que:

1. A transmitância da acetona é maior que a do AEH, visto que todos os pontos analisados obtiveram valores maiores para a acetona. Na própria transformação de álcool secundário em propanona ocorre a perda de água, o que possibilita aumento de transmitância;
2. Observa-se a mesma influência nos deslocamentos dos picos característicos da mistura água destilada com propanona, que foi observado para a mistura com AEH (pontos 1 e 5).
3. Os pontos 3, 4 e 5 são em comprimento de onda diferentes dos observados para a mistura com AEH com valores deslocados para direita.

A figura 3.2.28 mostra a sobreposição dos espectros de transmitância e absorvância para água destilada (figura 3.2.20b) e da mistura água destilada com propanona (figura 3.2.26b). Observa-se que as absorvâncias para propanona têm forma visual bem próxima do álcool, mas com valores menores em toda a faixa e uma não sobreposição de valores entre 6050 cm^{-1} e 6500 cm^{-1} observados na figura 3.2.23b do álcool, além dos pontos 5525 cm^{-1} , 5925 cm^{-1} e um pico maior também em 6950 cm^{-1} .

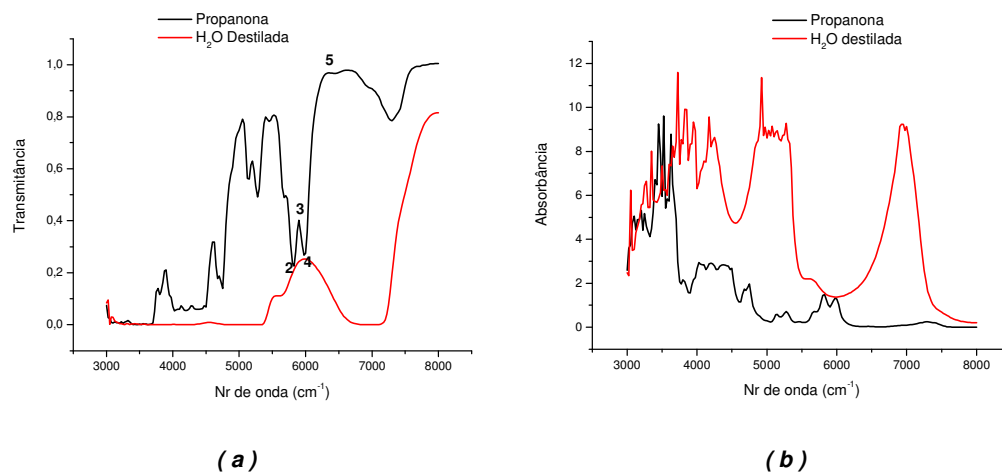


Figura 3.2.29 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a) e absorvância (b) da Água destilada e da propanona na faixa de 3333 nm até 1250 nm .

Na figura 3.2.29 temos a sobreposição das transmitâncias e absorvâncias para água destilada e propanona (figuras 3.2.3b e 3.2.27b) e destacamos em 3.2.29a quais os pontos de transmitância e absorvância característicos da propanona que provocam

alteração no espectro da água destilada para a faixa de 5400 a 7000 quando em mistura. Estes pontos 2, 3, 4 e 5 a 5825 cm^{-1} , 5900 cm^{-1} , 5975 cm^{-1} e 6350 cm^{-1} respectivamente, comparados aos pontos 5425 cm^{-1} , 5950 cm^{-1} e 6100 cm^{-1} da figura 3.2.24 para o AEH possibilitam a diferenciação dos espectros para as duas misturas, apesar dos mesmos serem semelhantes. Na figura 3.2.29b podemos visualizar que a absorvância da propanona é menor que a do álcool em toda faixa de 3000 a 8000 cm^{-1} não há sobreposição entre os espectros da água com a propanona, o que explica as observações feitas no parágrafo anterior.

3.2.7 Fluido para freio automotivo

3.2.7.1 Resultados

O fluido para freio hidráulico utilizado foi o comercialmente conhecido como DOT3 e com as especificações técnicas NBR 9292-tipo3 e SAEJ 1703 FMVSS Nr 116, e sua composição é de mistura de glicóis.

É insolúvel em água apresentando viscosidade característica de óleo, mas também é higroscópico misturando-se com a água por algum tempo quando agitado. Portanto seus espectros foram feitos em duas misturas, uma heterogênea, em que se adicionou o fluido à água destilada sem agitação, e outra homogênea em que o fluido é acrescentado e agitado para torná-la homogênea.

Pela presença de glicóis em sua composição, previa-se a semelhança com os espectros de álcool e cetona, por isso somente espectros na faixa de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} foram feitos, inclusive pelo fato de pouco tempo de duração disponível para evitar que a mistura homogênea voltasse a ser heterogênea durante as medidas.

A seguir apresentamos os dados relevantes dos procedimentos experimentais e os espectros de intensidade e transmitância para mistura heterogênea de água destilada e fluido de freio (*figura 3.2.30*), homogênea (*figura 3.2.31*) e somente fluido de freio (*figura 3.2.32*).

3.2.7.1.1 Água destilada e Fluido para freio de $5400\text{ a }7000\text{ cm}^{-1}$

- Água destilada com Fluido de freio automotivo DOT3;

- Para mistura heterogênea a quantidade foi (1.00 ml) + (1.00 ml), para que a interface da mistura ficasse no ponto médio da área de leitura da cubeta, ilustrada na figura 2.1.12;

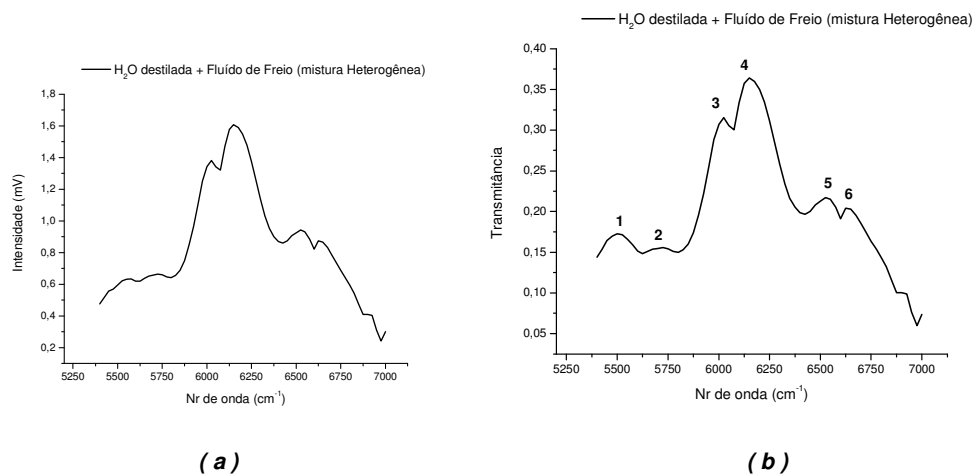


Figura 3.2.30 – Espectros da mistura Heterogênea de Água destilada e Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- Para mistura homogênea a quantidade foi (1.25 ml) + (0.50 ml);
 - As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 20mV de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 5400 a 7000 cm^{-1} ;
- Seus pontos de transmitância relevantes foram:

1. Ponto 1 = 5500 cm^{-1} ; T = 0.17253,
2. Ponto 2 = 5725 cm^{-1} ; T = 0.15582,
3. Ponto 3 = 6025 cm^{-1} ; T = 0.31516,
4. Ponto 4 = 6150 cm^{-1} ; T = 0.36399,
5. Ponto 5 = 6525 cm^{-1} ; T = 0.21728,
6. Ponto 6 = 6625 cm^{-1} ; T = 0.20401.

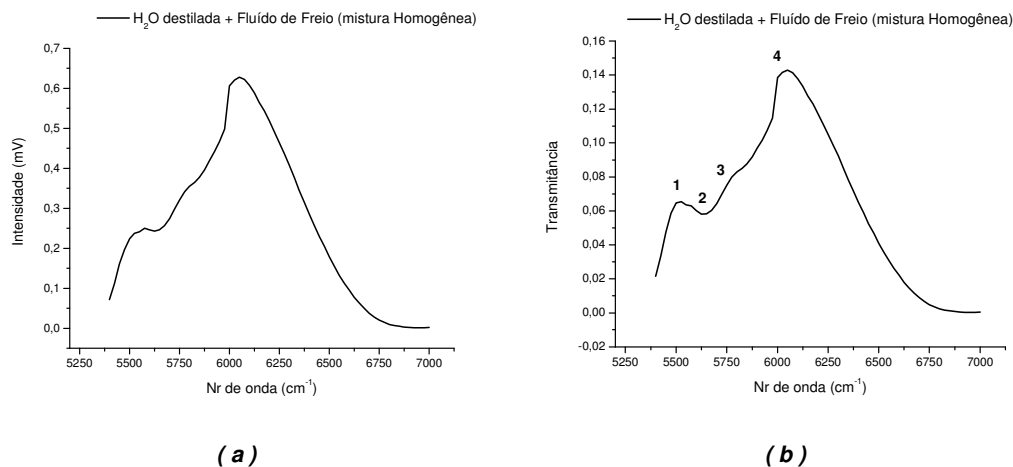


Figura 3.2.31 – Espectros da mistura Homogênea de Água destilada e Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Seus pontos de transmitância foram quatro:

1. Ponto 1 = 5525 cm^{-1} , T = 0.06544,
2. Ponto 2 = 5625 cm^{-1} , T = 0.05818,
3. Ponto 3 = 5775 cm^{-1} ; T = 0.07985,
4. Ponto 4 = 6050 cm^{-1} ; T = 0.14290,

3.2.7.1.2 Fluido para freio de 3000 a 8000 cm^{-1}

- Fluido de freio automotivo DOT3;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 50mV de 4450 cm^{-1} a 8000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 8000 cm^{-1} ;

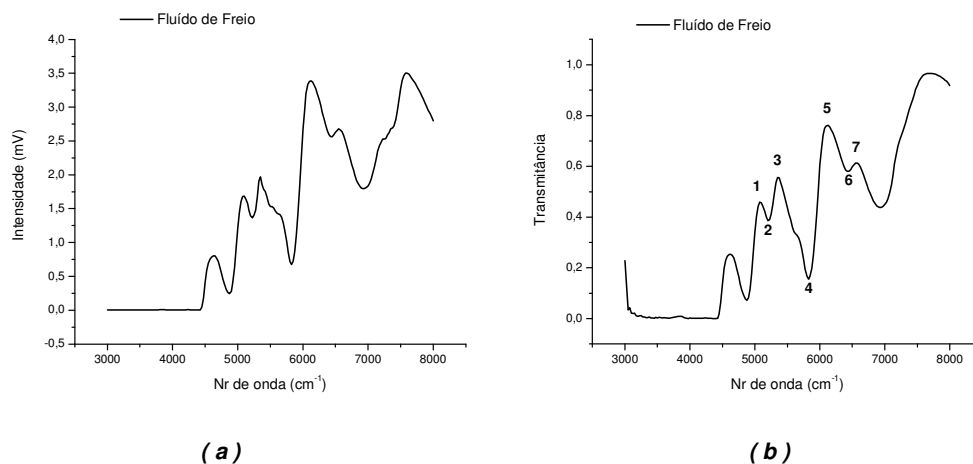


Figura 3.2.32 – Espectros Fluido para freio DOT3 na faixa de 3333 nm até 1250nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

Os pontos mais característicos:

1. Ponto 1 = 5075 cm^{-1} , T = 0.45863,
2. Ponto 2 = 5200 cm^{-1} , T = 0.38606,
3. Ponto 3 = 5350 cm^{-1} ; T = 0.55576,
4. Ponto 4 = 5825 cm^{-1} ; T = 0.15527,
5. Ponto 5 = 6125 cm^{-1} ; T = 0.76069,
6. Ponto 6 = 6425 cm^{-1} ; T = 0.58004,

7. Ponto 7 = 6575 cm^{-1} ; $T = 0.61254$.

3.2.7.2 Discussão

A análise do espectro de transmitância para mistura de água destilada com fluido para freio deve ser feita separadamente, considerando a mistura heterogênea e a homogênea.

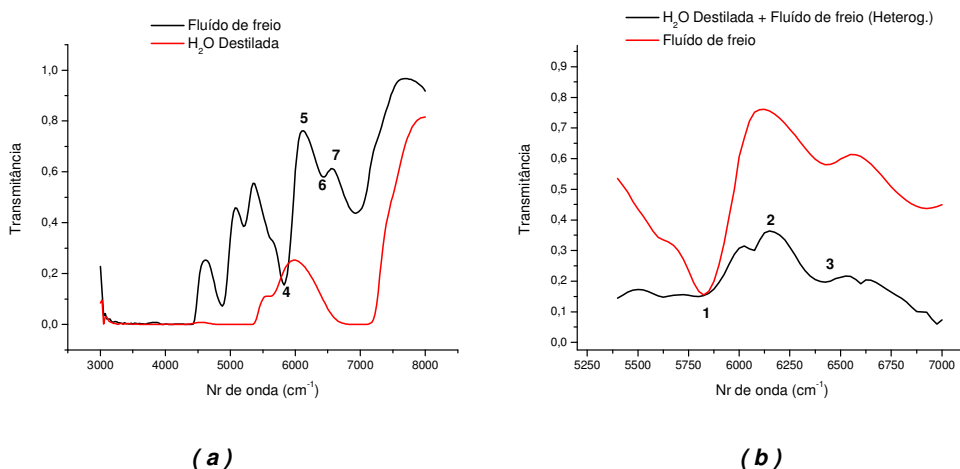


Figura 3.2.33a – Sobreposição dos espectros de transmitância da Água destilada e de Fluido para freio na faixa de 3333 nm até 1250 nm.

Figura 3.2.33b - Sobreposição dos espectros de transmitância da misturas heterogênea de Água destilada com Fluido e do Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.

Na mistura heterogênea observa-se um desvio de comportamento da curva de transmitância em relação ao esperado. Pela maior quantidade de fluido na mistura, devido à interface estar na metade da seção por onde passa o feixe, temos uma composição de valores e conseqüentemente uma presença mais significativa da transmitância e absorbância do fluido sobre a água.

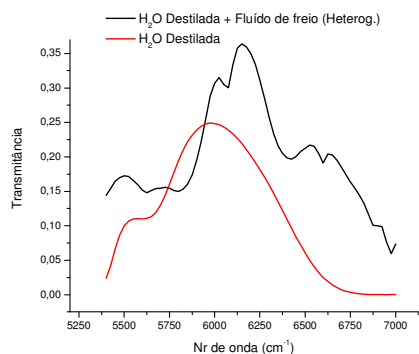


Figura 3.2.34 – Sobreposição dos espectros de transmitância da Água destilada e da mistura heterogênea na faixa de 1851 nm até 1428 nm.

Observe na figura 3.2.33a que os pontos 4, 6 e 7 do fluido de freio estão presentes no espectro da mistura alterando o perfil do espectro da água, e podem ser visualizadas na figura 3.2.33b nos pontos 1, 2 e 3 com maior transmitâncias em 6525 cm^{-1} (ponto 2) menores em 5800 cm^{-1} e 6425 cm^{-1} (pontos 1 e 3).

Na figura 3.2.34 podemos visualizar a análise acima citada mostrando que o gráfico mantém o perfil característico da curva da água entre 5400 e 7000 cm^{-1} , mas com os pontos característicos da curva do fluido.

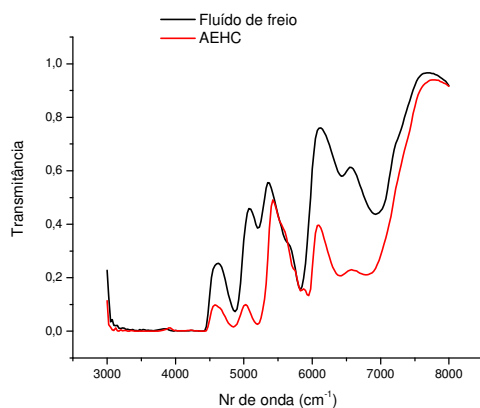


Figura 3.2.35 – Sobreposição dos espectros de transmitância do AEH e do fluido para freio na faixa de 3333 nm até 1250 nm.

No caso da mistura homogênea observa-se o comportamento semelhante ao encontrado com AEH, como previsto, e observamos na figura 3.2.36 que mostra a sobreposição dos espectros de transmitância para mistura água/AEH e água com Fluido, em que ressaltamos as considerações importantes:

1. Os espectros de transmitância dos contaminantes são bastante semelhantes conforme podemos observar na figura 3.2.35 e seus pontos de transmitância característicos para a faixa em estudo destacados nas figuras 3.2.21 e 3.2.32 mostram comprimento de onda bem próximos;

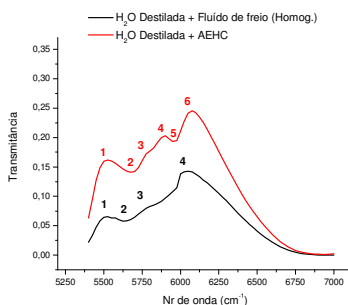


Figura 3.2.36 – Sobreposição dos espectros de transmitância das misturas da Água destilada com AEH e homogênea com Fluido para freio na faixa de 1851 nm até 1428 nm.

2. A diferença significativa entre os espectros das misturas (*figura 3.2.36*) está entre 5600 e 6000 cm^{-1} , quando se observam os três pontos mais característicos desta diferença, em 5675 cm^{-1} e 5950 cm^{-1} (*pontos 2 e 5*), e 5900 cm^{-1} (*ponto 4*) para mistura água/AEH.
3. Há uma predominância do espectro de transmitância do fluido sobre o espectro da água quando a mistura é heterogênea, e que produz a diferença significativa entre os espectros homogêneo e heterogêneo. Isto ocorre por que na mistura heterogênea o feixe de luz passa efetivamente por uma maior quantidade de fluido que é evidenciado pelo aumento dos valores de transmitância, e também pela propriedade higroscópica do fluido (*figura 3.2.37*) possibilitando uma associação maior com as moléculas d'água. Também é evidente esta consideração nas sobreposições das figuras 3.2.37b e 3.2.37c, onde a mistura homogênea tem absorbâncias bem próximas da curva da água, enquanto na heterogênea ocorrem diferenças maiores inclusive com um pico bem maior a 6950 cm^{-1} em relação à homogênea.

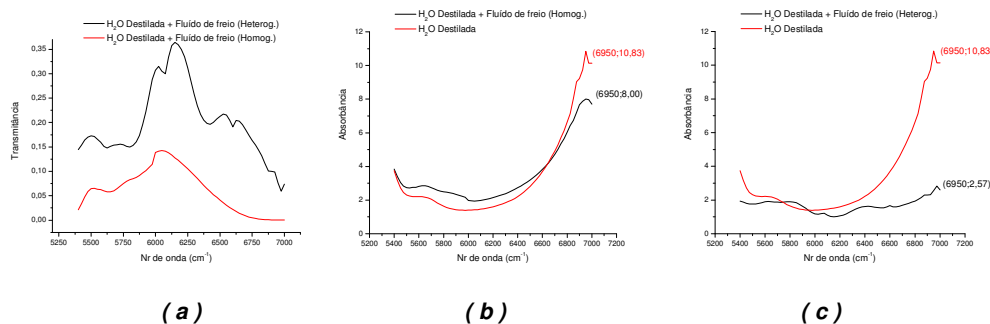


Figura 3.2.37- Sobreposição dos espectros na faixa de 1851 nm até 1428 nm:

- a) *Transmitância das misturas heterogênea e homogênea de Água destilada com Fluido;*
- b) *Absorbância da mistura heterogênea e Água destilada;*
- c) *Absorbância da mistura heterogênea e Água destilada.*

3.2.8 Gasolina comum

3.2.8.1 Resultados

Os hidrocarbonetos são objeto de vastos estudos na área de proteção ambiental devido à contaminação que provocam. De acordo com OLIVEIRA et al²³ (2004), a transmitância das amostras de gasolina com etanol apresentaram-se

maiores de 4000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e com o espectro da mistura de gasolina e água realizado no INMETRO-RJ (*figura 3.2.38*), nossos estudos foram feitos na faixa de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , mas com valores de transmitância bem menores que aqueles do INMETRO feitos sob condições diferentes das apresentadas neste trabalho e principalmente utilizando uma espessura muito fina de amostra.

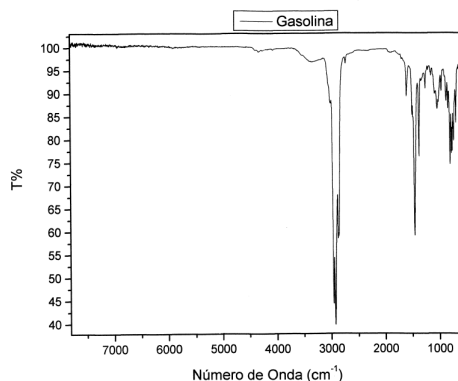


Figura 3.2.38 – Espectros de Transmitância da mistura de água destilada e gasolina na faixa de $10\ \mu\text{m}$ até 1428 nm feitos no INMETRO-RJ.

As figuras 3.2.39 e 3.2.40 apresentam os espectros das misturas de água destilada com gasolina em quantidades diferentes e a figura 3.2.41 apresenta o espectro de transmitância para gasolina comum. A primeira mistura ocupou toda área de seção reta por onde o feixe passa na cubeta de amostra e na segunda temos uma faixa acima da gasolina sem amostra. A proposta deste procedimento foi mostrar a variação da transmitância decorrente da menor quantidade de água atravessada pelo feixe.

3.2.8.1.1 Água destilada e Gasolina Comum de $3000\text{ a }5000\text{ cm}^{-1}$

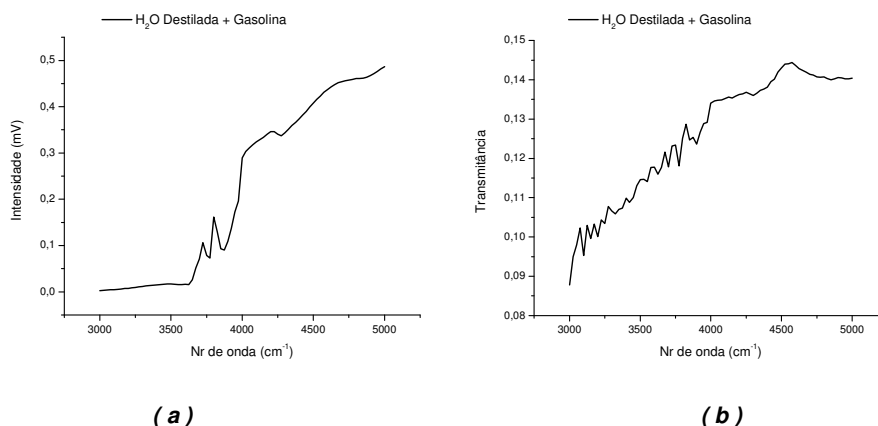


Figura 3.2.39 – Espectros da mistura de Água destilada ($1,25\text{ ml}$) e Gasolina ($0,80\text{ ml}$) na faixa de 3333 nm até 2000 nm : Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- Água destilada (1,25 ml) com Gasolina comum (0,30 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 5mV de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

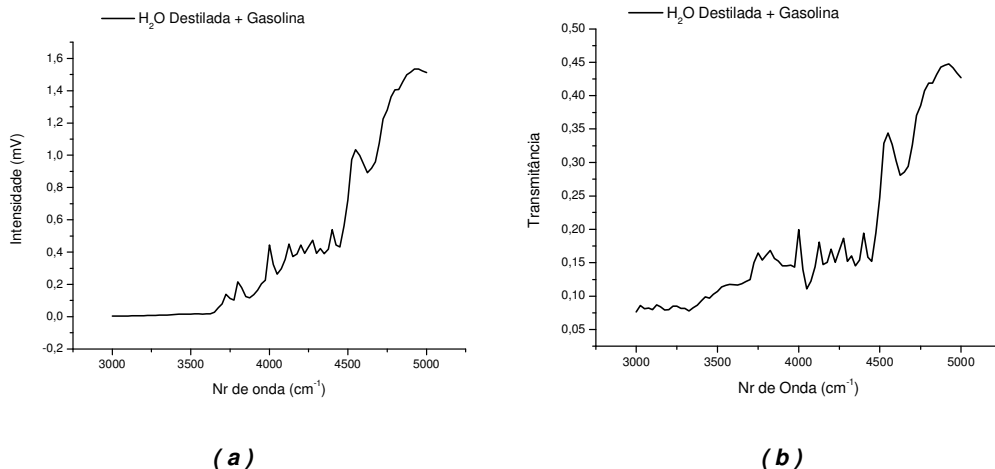


Figura 3.2.40 – Espectros da mistura de Água destilada (0,80 ml) e Gasolina (0,30 ml) na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- Água destilada (0,80 ml) com Gasolina comum (0,30 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 5mV de 3000 cm^{-1} a 3975 cm^{-1} , 20mV de 4000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

3.2.8.1.2 Gasolina Comum de 3000 a 5000 cm^{-1}

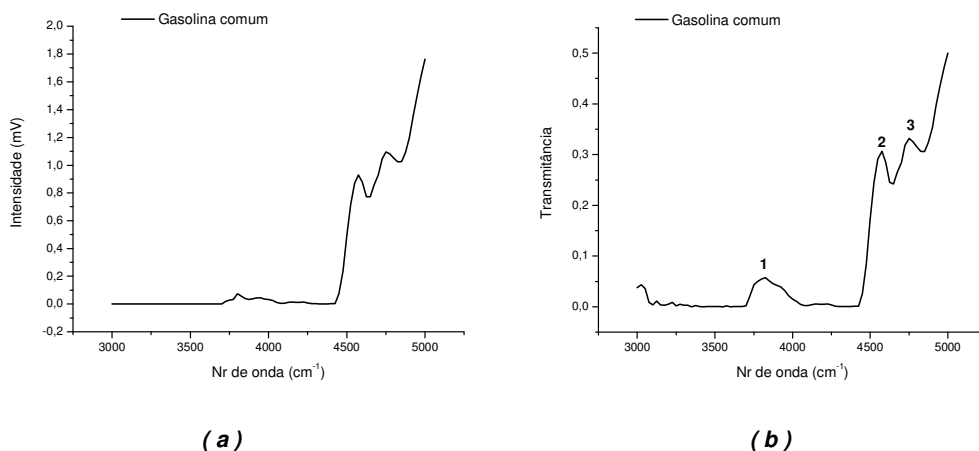


Figura 3.2.41 – Espectros da Gasolina comum na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 50mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

3.2.8.2 Discussão

A apresentação de dois espectros para diferentes quantidades de gasolina tem o propósito de mostrar não só os picos característicos de transmitância para este contaminante, mas também e segundo OLIVEIRA et al²³ (2004) a complexidade decorrente da mudança de concentração das substâncias na amostra, e que interfere na relação sinal-ruído, para atingir um objetivo qualitativo ou quantitativo.

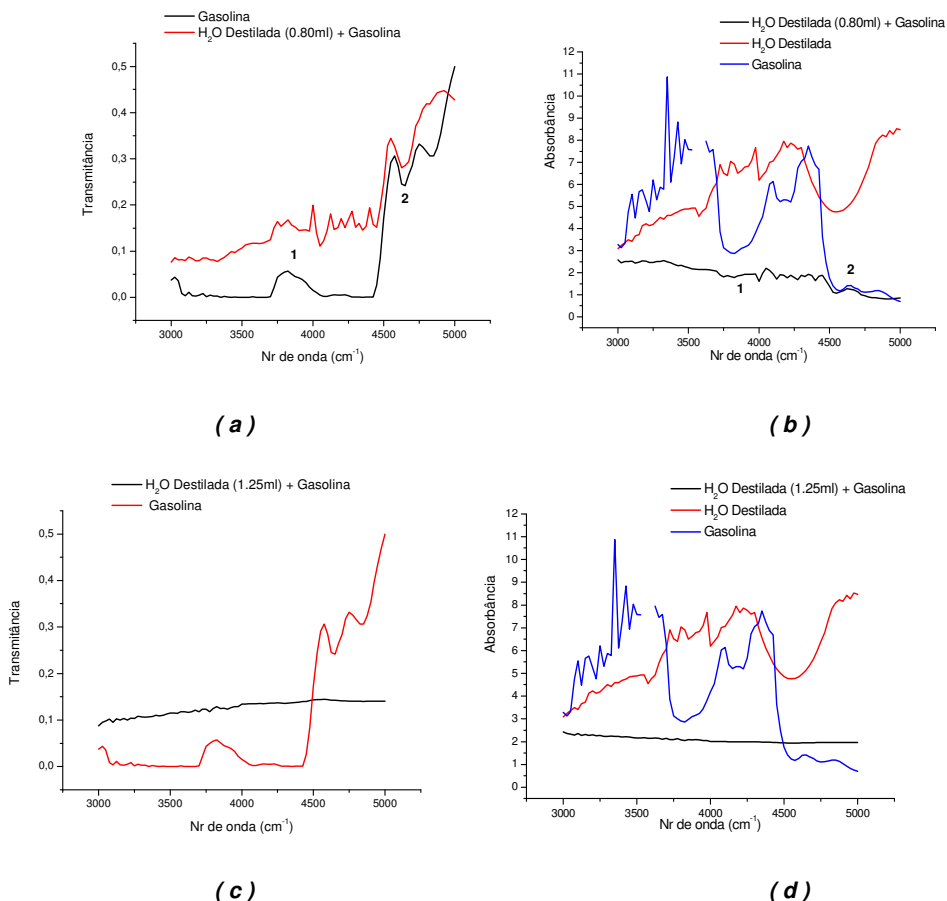


Figura 3.2.42 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a, c) e absorbância (b, d) na faixa de 3333 nm até 2000 nm: (a) gasolina comum e mistura de água destilada (menor quantidade) com gasolina; (b) mistura de água destilada (menor quantidade) com gasolina, água e gasolina comum; (c) gasolina comum e mistura de água destilada (maior quantidade) com gasolina; (d) mistura de água destilada (maior quantidade) com gasolina, água e gasolina comum.

A figura 3.2.42a e 3.2.42c mostram a sobreposição entre os espectros de transmitância da mistura água destilada com gasolina (figuras 3.2.40b) e gasolina comum (figuras 3.2.41b) onde observamos uma predominância da curva da gasolina na figura 3.2.42a com a identificação, por exemplo, de um pico característico a 3825 cm^{-1} (ponto1), e outro a 4625 cm^{-1} (ponto2).

Na figura 3.2.42c a sobreposição entre os espectros da mistura com mais água (figuras 3.2.39b) e gasolina comum (figuras 3.2.41b) mostra a queda de transmitância para mistura devido a maior quantidade de água, mas não é possível inferir picos característicos da gasolina.

Nas figuras comparativas das absorbâncias (figuras 3.2.42b e 3.2.42d), pode-se comprovar as considerações feitas para as transmitâncias, observando alguns pontos característicos da gasolina (1 e 2 na figura 3.2.42b) de forma bem fraca, demonstrando mais uma conjugação dos valores de absorbância da água e gasolina isoladamente do que um espectro da água com picos característicos bem definidos.

Com isso tem-se mostrado que nesta faixa de números de onda que vai de 3000 a 4250 uma baixa transmitância da água, e que a quantidade de amostra atravessada pelo feixe influencia na análise dos resultados, inclusive podendo dificultar o alcance do objetivo em estudo.

3.2.9 Óleo Lubrificante

3.2.9.1 Resultados

O óleo lubrificante utilizado foi mineral para motores a álcool, gasolina e GNV do tipo SJ API53 20W50.

Os espectros foram feitos na faixa de $3000\text{ a }5000\text{ cm}^{-1}$ e deixando uma faixa vazia acima do óleo, adotando-se o mesmo procedimento das medidas com a gasolina. Isto é necessário para permitir uma intensidade de sinal melhor, pois nesta faixa de comprimentos de onda há baixa transmitância da água.

Os espectros de intensidade de transmissão e transmitância e seus dados relevantes da rotina experimental para a mistura de água destilada com óleo e somente do óleo estão nas figuras 3.2.43 e 3.2.44.

3.2.9.1.1 Água destilada e Óleo lubrificante para motor de 3000 a 5000 cm^{-1}

- Água destilada (0,90 ml) com Óleo lubrificante API53 20W50 (0,30 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 2mV de 3000 cm^{-1} a 3975 cm^{-1} , 20mV de 4000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

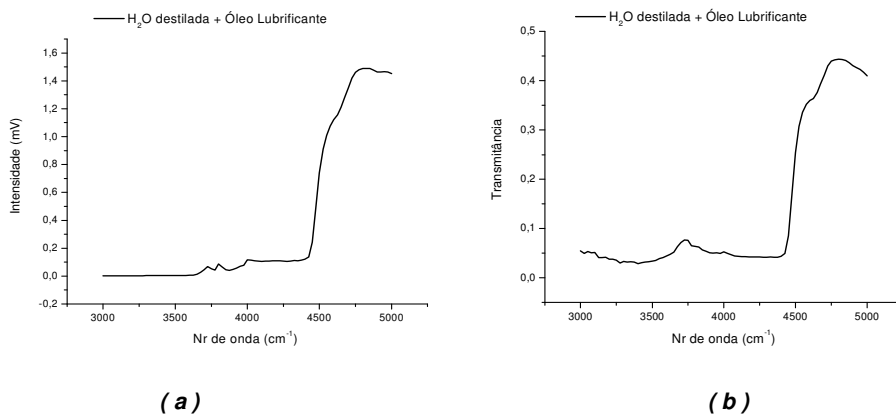


Figura 3.2.43 – Espectros da mistura de Água destilada e Óleo lubrificante na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.9.1.2 Óleo lubrificante de 3000 a 5000 cm^{-1}

- Óleo lubrificante para motor API53 20W50;
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 50mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

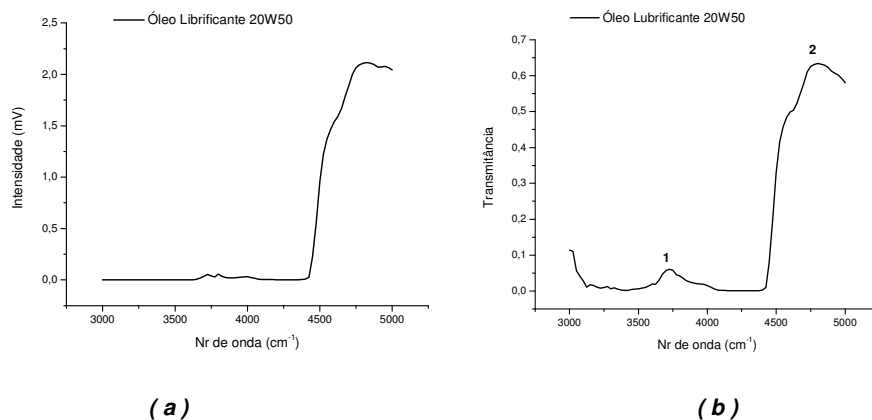


Figura 3.2.44 – Espectros do Óleo lubrificante na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.9.2 Discussão

O óleo lubrificante é um hidrocarboneto, e também apresentou espectro semelhante ao encontrado para a gasolina. A figura 3.2.45 traz a sobreposição das transmitâncias para gasolina comum (figura 3.2.41b) e óleo lubrificante (figura 3.2.44b), onde observamos semelhança no comportamento das curvas e os picos característicos bastante próximos entre si. Os pontos característicos de transmitância para a gasolina estão em 3825 cm^{-1} , 4650 cm^{-1} e 4750 cm^{-1} (pontos 1, 2 e 3), e para o óleo lubrificante a 3725 cm^{-1} (ponto 1), e uma ascensão na transmitância após 4000 cm^{-1} com pico a 4800 cm^{-1} .

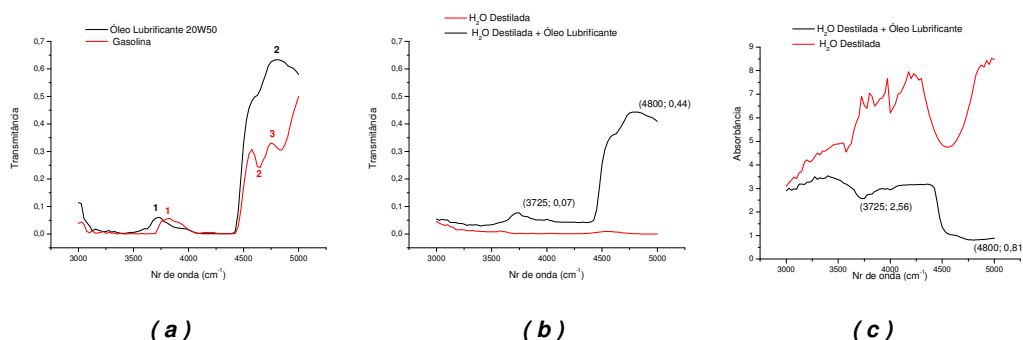


Figura 3.2.45 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a, b) e absorbância (c) na faixa de 3333 nm até 2000 nm. Em: (a) óleo lubrificante e gasolina comum; (b) água destilada e sua mistura com óleo lubrificante; (c) água destilada e sua mistura com óleo lubrificante.

A análise comparativa entre os espectros de transmitância para água e mistura desta com óleo (figura 3.2.45b) permite concluir que:

1. A mistura apresenta transmitância maior em toda faixa de 3000 cm^{-1} até 5000 cm^{-1} , com os picos do óleo lubrificante identificados na figura 3.2.45a em 3725 cm^{-1} e 4800 cm^{-1} ;
2. Semelhante ao ocorrido com a gasolina, o espectro de transmitância da mistura tem predominância de forma para curva do óleo, portanto a proposta neste caso é mostrar que mesmo divergindo da idéia inicial de mostrar os contaminantes presentes na água, as taxas de transmitância alteram proporcionalmente com a quantidade de óleo adicionada à água e o pico mais aparente para o óleo na mistura a 3725 cm^{-1} e 4800 cm^{-1} .

A mesma análise pode ser confirmada na observação dos espectros de absorbância da figura 3.2.45c, com valores mais definidos para os picos do óleo a 3725 cm^{-1} e 4800 cm^{-1} , mas com a forma de espectro mais próxima para o óleo.

3.2.10 Óleo Diesel

Apresentaremos os resultados obtidos com o terceiro contaminante da classe de hidrocarbonetos e último deste trabalho seguindo a tendência de estudo dos dois anteriores. Além de mostrar os espectros da mistura óleo e água (figuras 3.2.46 e 3.2.47), vamos mostrar a complexidade para identificar picos de transmitância de um contaminante em uma mistura heterogênea com água. Segundo OLIVEIRA et al²³ (2004), a escolha do método para análise pode influenciar no resultado ou até mesmo impossibilitar seu alcance.

Portanto, apresentamos os resultados obtidos com a adição gradativa de óleo diesel em água nas figuras 3.2.49 a 3.2.53, mas sem alcançar uma curva de diminuição de transmitância proporcional à quantidade de óleo adicionada e utilizando o seguinte procedimento experimental: o feixe passa pela cubeta de amostra em área de seção reta com altura de 11 mm, mas de formato irregular com as pontas mais finas que a parte central (figura 3.2.48a). Como o objetivo aqui é graduar a quantidade de óleo na água a fim de garantir confiabilidade nestas medidas, reduzimos a região por onde o feixe passa na cubeta de amostra delimitando com fita isolante de tal forma que a área de seção ficou retangular, central e com altura de $\frac{1}{4}$ de polegada (6,35 mm). Montamos uma escala na lateral da cubeta (figura 3.2.48b) em divisões de $\frac{1}{16}$ de polegada que correspondem a 0%, 25%, 50%, 75% e 100% de óleo diesel sobre a água destilada.

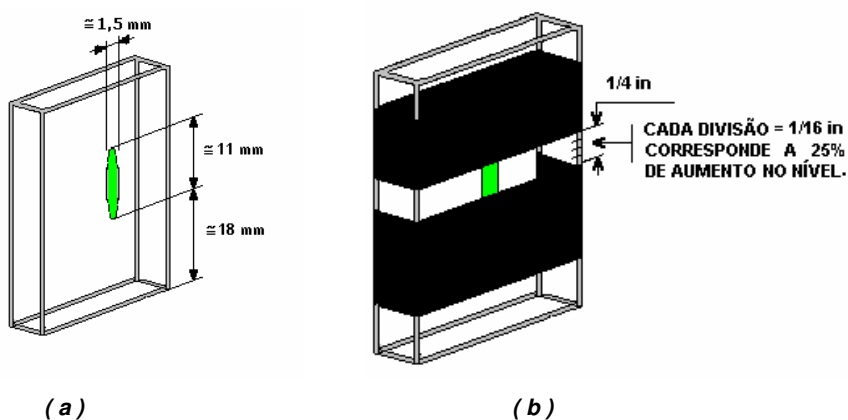


Figura 3.2.46 – Cubeta de amostra e adequações: Em (a) região por onde passa o feixe; (b) alteração para delimitar a passagem do feixe.

3.2.10.1 Resultados

3.2.10.1.1 Água destilada e Óleo Diesel de 3000 a 5000 cm^{-1}

Os espectros foram feitos na faixa de 3000 a 5000 cm^{-1} e também com uma faixa vazia acima do óleo na cubeta.

- Água destilada (0,90 ml) com Óleo Diesel (0,30 ml);
- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 5mV de 3000 cm^{-1} a 3975 cm^{-1} , 20mV de 4000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

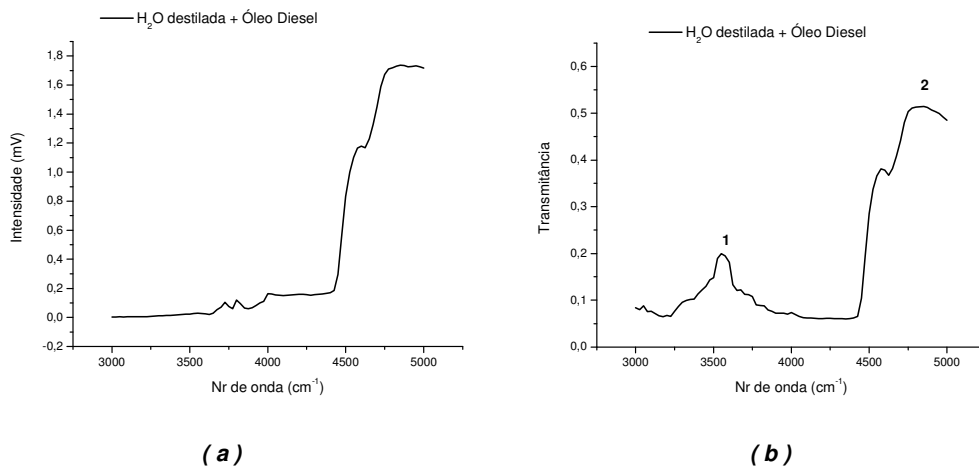


Figura 3.2.47 – Espectros da mistura de Água destilada e Óleo Diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.10.1.2 Óleo Diesel de 3000 a 5000 cm^{-1}

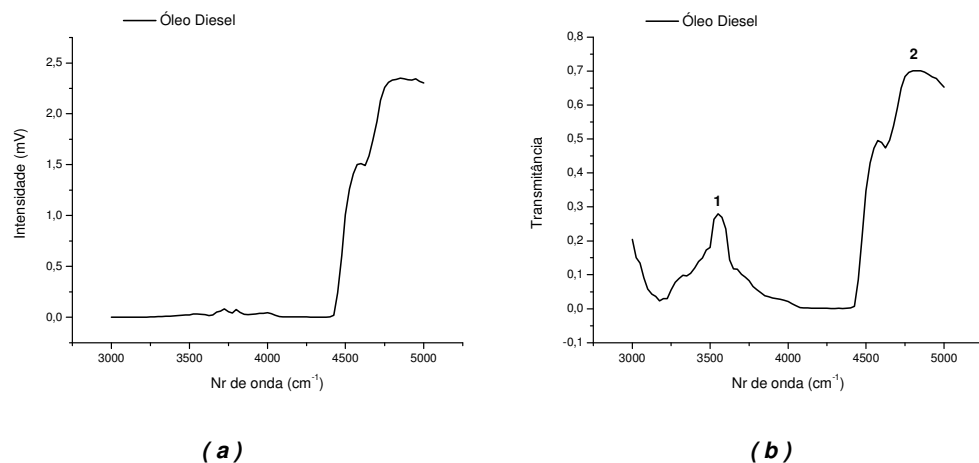


Figura 3.2.48 – Espectros do Óleo Diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- Óleo Diesel;

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 50mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

3.2.10.1.3 Água destilada (100%) e Óleo Diesel (0%)

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 500 μV de 3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

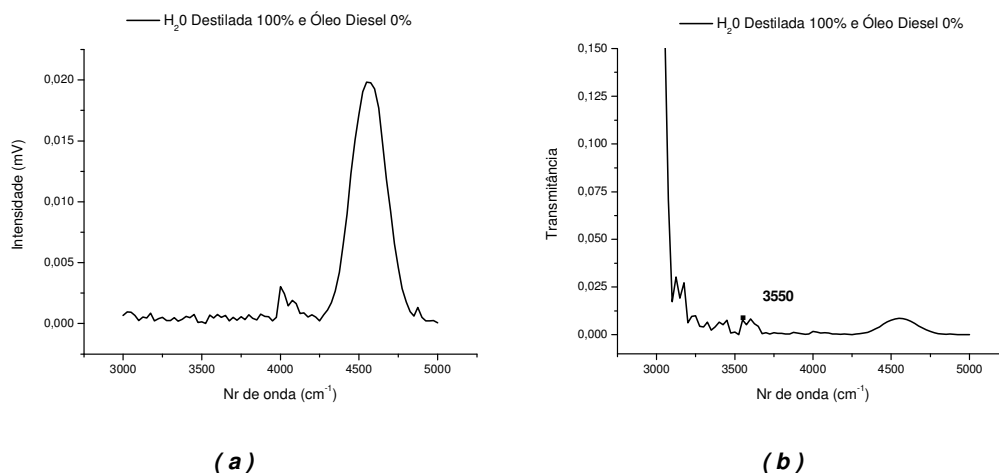


Figura 3.2.49 – Espectros da mistura de Água destilada 100% e Óleo Diesel 0% na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.10.1.4 Água destilada (75%) e Óleo Diesel (25%)

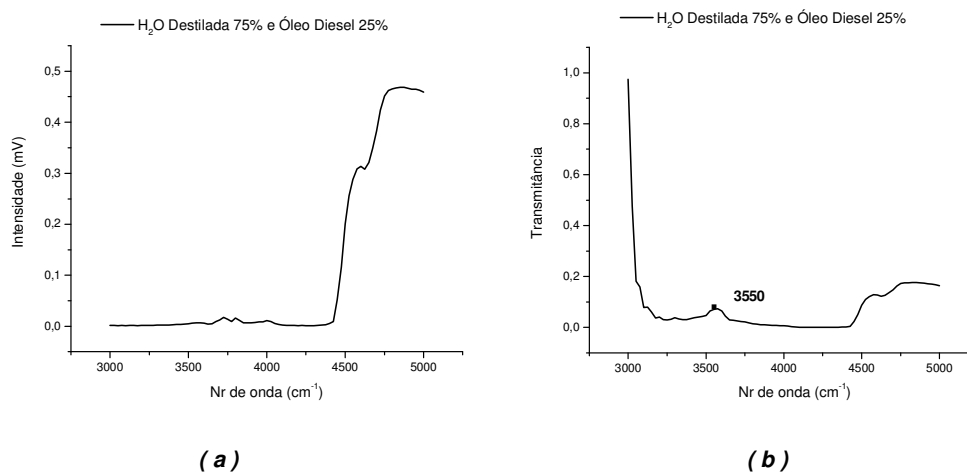


Figura 3.2.50 – Espectros da mistura de Água destilada 75% e Óleo Diesel 25% na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 500 μV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 5mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

3.2.10.1.5 Água destilada (50%) e Óleo Diesel (50%)

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 500 μV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 10mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

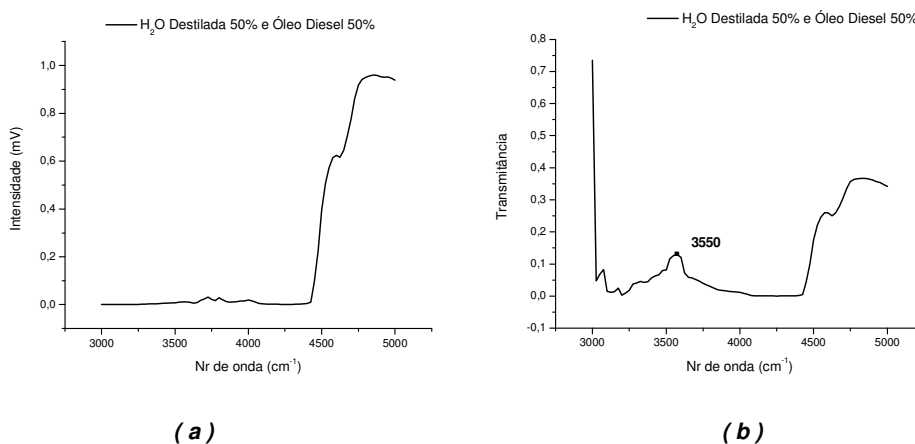


Figura 3.2.51 – Espectros da mistura de Água destilada 50% e Óleo Diesel 50% na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.10.1.6 Água destilada (25%) e Óleo Diesel (75%)

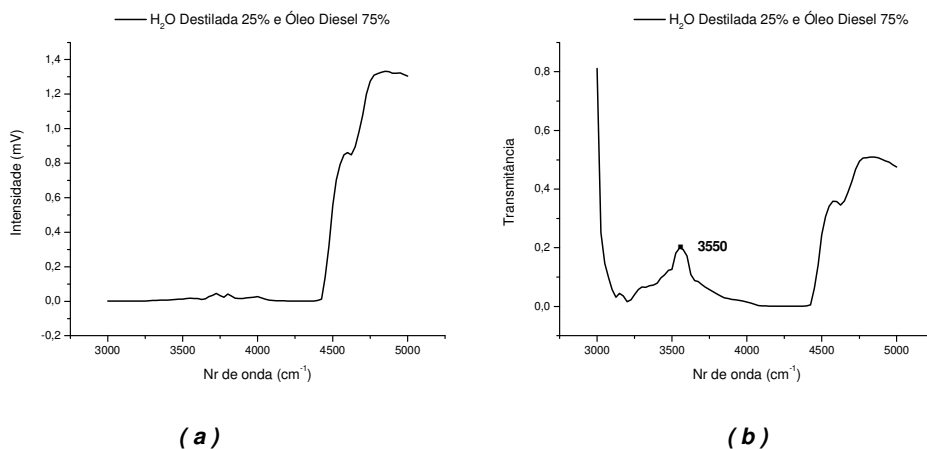


Figura 3.2.52 – Espectros da mistura de Água destilada 25% e Óleo Diesel 75% na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 500 μV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 20mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

3.2.10.1.7 Água destilada (0%) e Óleo Diesel (100%)

- As medidas utilizaram fundo de escala do Lock-in em 1mV de 3000 cm^{-1} a 4425 cm^{-1} , 20mV de 4450 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} , e para cubeta de referência em 50mV de 3000 a 5000 cm^{-1} ;

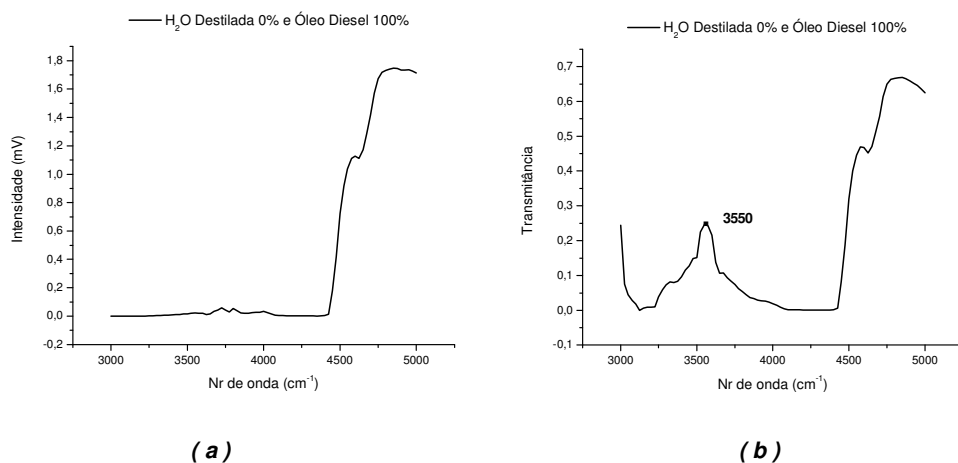


Figura 3.2.53 – Espectros da mistura de Água destilada 0% e Óleo Diesel 100% na faixa de 3333 nm até 2000 nm: Em (a) Intensidade de Transmissão; (b) Transmitância.

3.2.10.2 Discussão

Primeiramente vamos ressaltar através dos gráficos da figura 3.2.55 realizados no INMETRO-RJ a semelhança dos picos característicos para os três hidrocarbonetos, gasolina, óleo lubrificante e óleo diesel, principalmente entre 2000 nm e 10 μm quando realizado sob outras condições experimentais como espessura e sensibilidade.

Os espectros apresentados nas figuras 3.2.41b, 3.2.44b e 3.2.48b da gasolina, óleo lubrificante e óleo diesel respectivamente também constatam uma semelhança de transmitâncias entre eles em que podemos observar seus picos a 3825 cm^{-1} , 3725 cm^{-1} e 3550 cm^{-1} .

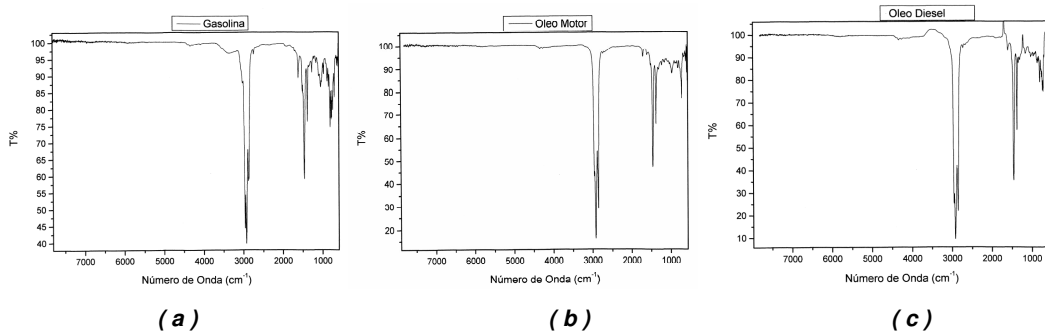


Figura 3.2.54 – Espectros de Transmitância na faixa de 10 μm até 1428 nm feitos no INMETRO-RJ, das misturas de: (a) Água destilada e Gasolina Comum; (b) Água destilada e Óleo Lubrificante; (c) Água destilada e Óleo Diesel.

Portanto a análise da mistura de água destilada e óleo diesel na comparação das transmitâncias (figura 3.2.55a) e absorbâncias (figura 3.2.55b) apresentam um pico característico do óleo a 3550 cm^{-1} e outro em 4850 cm^{-1} com queda de transmitância em toda extensão como decorrência da presença da água, confirmando a tendência prevista pelos hidrocarbonetos antecedentes da forma do espectro aproximando para o óleo diesel.

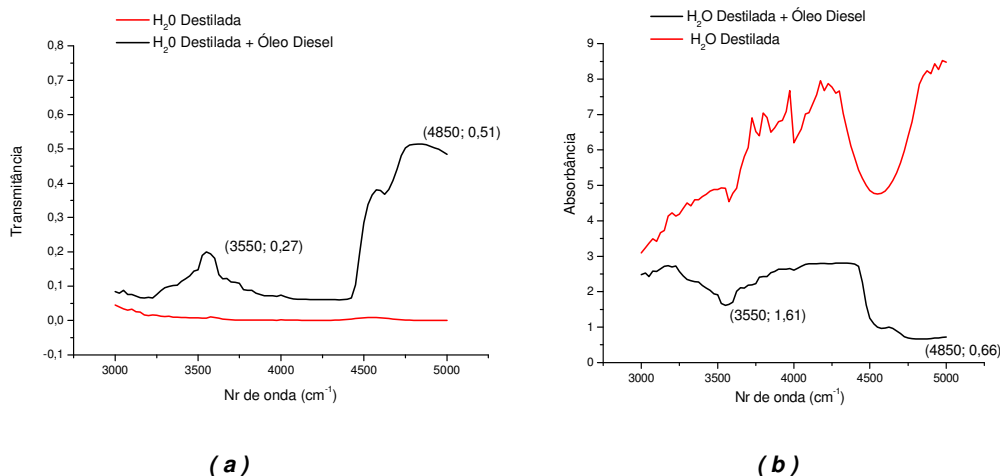
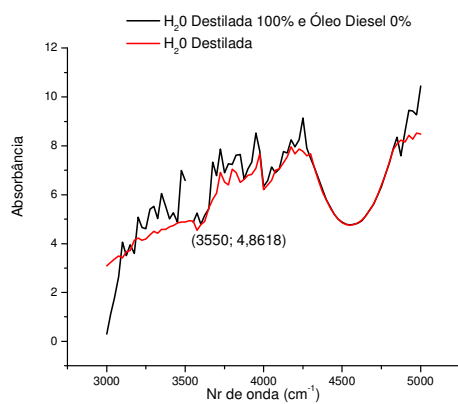
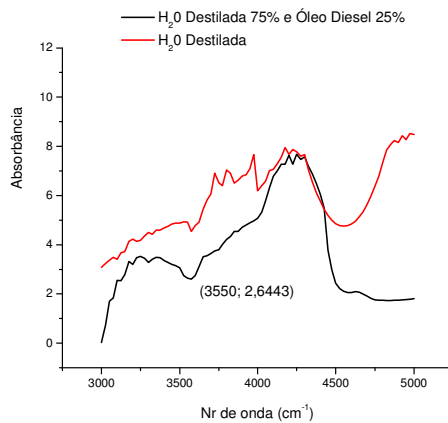


Figura 3.2.55 – Sobreposição dos espectros de transmitância (a) e absorbância (b) água destilada e mistura entre água destilada e óleo diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm.

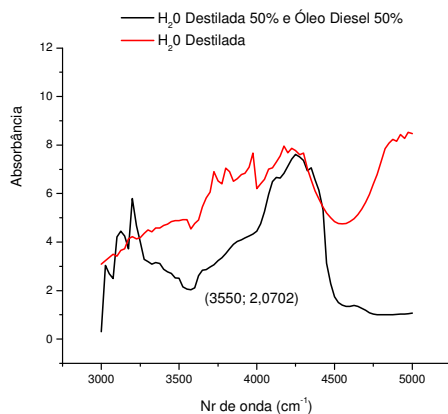
A comparação das absorbâncias obtidas pelas misturas gradativas, com adição de óleo à água de 0% a 100% (figuras 3.2.56), nos mostra que os valores de absorbâncias decrescem de forma não linear com a adição de óleo em água na amostra contrariando a linearidade da Lei de Lambert-Beer.



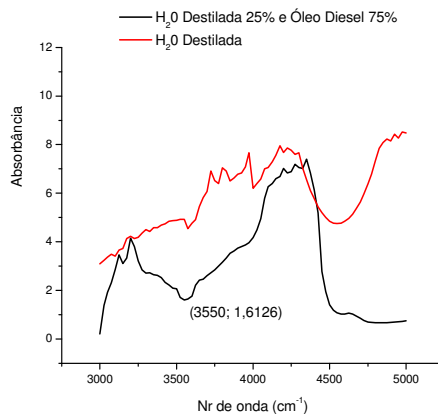
(a)



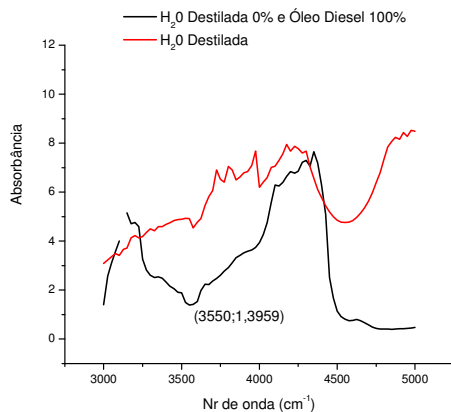
(b)



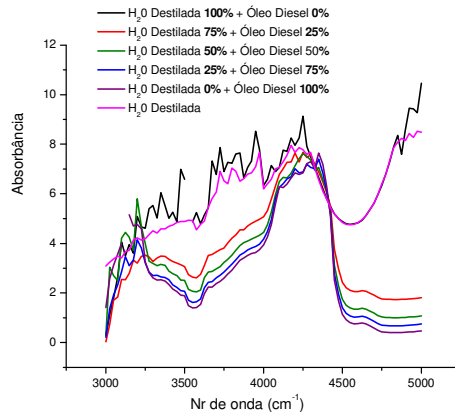
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.2.56 – Sobreposição dos espectros de absorvâncias da água destilada e da mistura entre água destilada e óleo diesel na faixa de 3333 nm até 2000 nm desde 0% até 100% de óleo (a até e) e todas juntas (f).

Os limites operacionais nos impediram de buscar resultados que pudessem manter a linearidade da Lei de Beer, dentre elas a de diminuir a concentração de óleo em água, mas os resultados mostraram três considerações importantes:

1. Em todas as amostras de misturas heterogêneas (com gasolina, óleo lubrificante e diesel), houve menos identificação de picos característicos de contaminantes na água e mais predominância da curva do contaminante, mas com diminuição da transmitância quando na mistura com água;
2. A quantidade de óleo adicionado ainda é muito grande aumentando a concentração e afetando a absorvidade;

AUMENTO DE ABSORBÂNCIA A 3550 cm⁻¹					
Quantidade percentual de óleo acrescido	zero	25	50	75	100
Absorbância	4,8618	2,6443	2,0702	1,6126	1,3959

Tabela 3.2.1 – Valores de absorvância com aumento percentual de óleo adicionado.

3. Estes resultados mostram que é possível verificar somente aumento nos valores de transmitância com a diminuição da quantidade de água, mas esta metodologia não permitiu um monitoramento que vinculasse aumento de transmitância com aumento deste contaminante, provando que a faixa escolhida para estudo não é adequada para contaminantes como hidrocarbonetos que têm alta transmitância nesta região.
4. Concluindo, não observamos que os picos característicos tivessem aumento considerável de transmitância com adição de contaminante e sim um aumento geral na transmitância somente pelo fato da diminuição na quantidade de água. Caso contrário, observaríamos que os valores dos picos de transmitância característicos dos contaminantes cresceriam em escala logarítmica com a adição deste, e em sua transformação para absorvância cresceriam linearmente.

A tabela 3.2.1 mostra os valores progressivos de absorvância em função da quantidade percentual de óleo atravessada pelo feixe em 3550 cm⁻¹ (2817 nm), e onde observamos que não há uma linearidade no aumento da absorvância.

Capítulo IV

Conclusão

Inicialmente idealizamos apresentar resultados de contaminantes presentes na água que têm seus nomes incluídos nas listas de monitoramento das estações de proteção ambiental (EPA) como cianotoxinas e metais pesados, mas os limites impostos pelo aparato científico disponível conduziram esta pesquisa para outras substâncias convergentes com a realidade experimental.

Antes desta proposta de identificar picos de absorção ou emissão característicos, houve a necessidade de adequar, calibrar e afinar o aparato para que suas respostas corroborassem com resultados conhecidos e então atingir o objetivo de pesquisa científica.

Os resultados apresentados neste trabalho têm uma seqüência que se inicia com a confirmação do espectro de transmitância da água, buscando a identificação de picos característicos de cloro, potássio fosfato monobásico, nitrato de sódio, álcool etílico hidratado, cetona, fluído para freio, gasolina, óleo lubrificante e óleo diesel ou diferenças significativas com água ultrapura e do Lago Batata.

Os picos de transmitância apresentados para o espectro de água da torneira em 4550 cm^{-1} , 6000 cm^{-1} e 8000 cm^{-1} convergiram para os valores que esperávamos alcançar baseados na referência, apesar de divergências experimentais, mostrando que a tarefa inicial de afinar o equipamento para realizar espectros confiáveis foi alcançada.

O próximo objetivo foi comparar os espectros de transmitância das águas de torneira e destilada visando identificar picos diferenciais entre eles. A composição da água potável é bastante diversificada e sabemos que são adicionadas algumas substâncias desinfetantes, como o cloro.

Desta comparação entre os espectros de água destilada e torneira não identificamos picos diferenciais entre as duas águas, mas confirmamos os mesmos picos atingidos para a água de torneira (3050 cm^{-1} , 4550 cm^{-1} , 6000 cm^{-1} e 8000 cm^{-1}) e a confiabilidade do equipamento. Porém, não observamos diferenças significativas de absorbância que comprovassem alguma turbidez.

Os espetros da água ultrapura e do lago Batata também não apresentaram picos diferenciais, mas somente valores diferentes de transmitância.

Prosseguindo pela coerência de raciocínio, a seguir foram feitos espectros de transmitância de substâncias cuja presença nas águas potável e de esgoto doméstico são conhecidas como antropogênicas: cloro ativo, nitrito de sódio e potássio fosfato monobásico. Mesmo em misturas saturadas não foram identificados picos

característicos das substâncias na água destilada, inclusive para as faixas que apresentaram resultados no INMETRO-RJ.

Os estudos feitos com álcool etílico hidratado combustível e de uso doméstico atingiram o objetivo proposto de identificar seus picos de transmitância característicos. Adotou-se um só álcool para discussão dos resultados em virtude de ambos os álcoois terem seus picos com valores idênticos em comprimento de onda.

Identificamos seus picos característicos dentro da faixa de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} após varrer por toda faixa de estudo. O deslocamento dos picos da água de 5575 cm^{-1} (“*shoulder*”) para 5525 cm^{-1} e 6000 cm^{-1} para 6075 cm^{-1} , com aparecimento de outros picos característicos a 5675 cm^{-1} , 5775 cm^{-1} , 5900 cm^{-1} e 5950 cm^{-1} , e também um de absorvância característico em 6950 cm^{-1} , comprovaram a presença do álcool etílico na água.

Por analogia das funções químicas, os espectros realizados com a propanona e o fluído de freio (mistura de glicóis) apresentaram resultados satisfatórios e bem próximos ao do álcool.

Para a propanona e na mesma faixa de estudo, de 5400 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} , obtivemos um pico de transmitância em 5925 cm^{-1} e de absorvância em 6950 cm^{-1} , assim como alcançado para o álcool.

O fluído de freio apresentou picos característicos em dois tipos de espectroscopia, uma feita em mistura heterogênea e outra homogênea. Na heterogênea foram identificados pontos a 5800 cm^{-1} , 6425 cm^{-1} e 6525 cm^{-1} , além de um perfil de curva de transmitância mais próximo do fluído. A mistura homogênea apresentou pico de transmitância em 6050 cm^{-1} , e uma ascensão mais linear que o etanol entre 5650 cm^{-1} e 5950 cm^{-1} .

No estudo dos contaminantes, gasolina, óleo lubrificante e diesel, observamos que nesta faixa de espectro (3000 cm^{-1} a 5000 cm^{-1}) há muita absorvância da água produzindo a presença de vários valores de transmitância decorrentes dos contaminantes. Apesar das curvas terem perfis mais semelhantes ao do contaminante, foi possível identificar alguns picos característicos mais aparentes.

Na gasolina identificamos dois pontos característicos a 3825 cm^{-1} e 4625 cm^{-1} ; no óleo lubrificante este pico de transmitância está a 3725 cm^{-1} , mas uma característica interessante que ocorre antes de 4500 cm^{-1} em que a transmitância da mistura é maior que do óleo puro.

No óleo diesel, identificamos o principal pico de transmitância do óleo diesel na mistura com a água em 3550 cm^{-1} , e também fizemos a leitura dos valores de transmitância para uma mistura com três valores diferentes da quantidade de óleo diesel sobre a água e mostramos a complexidade de estudo com espectroscopia

quando da escolha da metodologia e dos aparatos experimentais. A área atravessada pelo feixe foi dividida de tal forma a termos $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{4}$ de óleo, além de espectro da água (0% de óleo) e espectro do próprio óleo (0% de água). Desta forma não obtivemos uma proporcionalidade linear de absorvância ou uma curva exponencial para a transmitância em função da quantidade de óleo adicionada.

Estes valores alcançados, bem como os comportamentos vistos para contaminantes com baixo nível de diluição em água, como fluído de freio, gasolina, óleo lubrificante e óleo diesel mostraram a complexidade quando as amostras não são homogêneas, principalmente porque comprovam o cuidado que devemos tomar em relação a dois aspectos da montagem experimental, ou seja, segundo OLIVEIRA et al²³ (2004) e também a teoria da lei de Beer, estes fatores podem dificultar ou até mesmo impedir o alcance de objetivos. Soluções mais concentradas podem afetar a distribuição de cargas das espécies vizinhas, variando a absorção em determinado comprimento de onda e provocando o desvio da lei. E também amostras com concentração elevada alteram o índice de refração da solução, afetando a absorvidade e, portanto interferindo na linearidade. A faixa para estudo é o fator mais importante, pois substâncias com alta transmitância não vão apresentar picos característicos, como ocorreu nas amostras com acréscimo gradativo de óleo diesel. Na verdade o que observamos foi aumento de transmitância geral em decorrência da diminuição da quantidade de água ao adicionarmos óleo.

Finalmente, podemos inferir que procedimentos experimentais inadequados ou restritos contribuem para o desvio de um objetivo (por exemplo – quantitativo), mas corroboram com a literatura quanto à escolha de faixa espectral adequada, efeitos indesejáveis decorrentes de misturas heterogêneas e concentrações mais altas que afetam a linearidade da Lei de Lambert-Beer.

Contudo, alcançamos mais do que o objetivo inicial de identificar alguns contaminantes ou poluentes presentes na água e confirmar espectros conhecidos, mas mostramos que os processos de monitoramento ambiental dos contaminantes despejados nos afluentes do Rio Paraibuna, nos lençóis freáticos ou reservatórios de água potável da região através da descarga indevida em postos de gasolina, e indústrias da nossa região são possíveis e que a escolha adequada na metodologia é importante para os próximos trabalhos ecológicos utilizando espectroscopia de absorção e emissão.

Referências Bibliográficas

- ¹ <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/agua.html>.
- ² [http://www.ufrgs.br/geociencias/propriedades físicas e químicas da água](http://www.ufrgs.br/geociencias/propriedades_fisicas_e_quimicas_da_agua).
- ³ <http://www.igam.mg.gov.br/aguas>.
- ⁴ SCHAEFER, S., 2005, A Produção de Alumínio e a Sociedade Civil no Brasil em 2005, pp 3-7.
- ⁵ OLIVEIRA, L. F. C., 2001, "Espectroscopia molecular". In: Cadernos temáticos de química nova na escola Nr 4, pp. 24-30.
- ⁶ GONÇALVES, M. L. S. S., 1996, Métodos instrumentais para análise de soluções – análise quantitativa. 2 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp 1-10 e 17-19.
- ⁷ Cooper, T.G. (1977). The tools of Biochemistry. Ed. John Wiley and sons, New York; adaptado por Cristóvão, A., "Espectroscopia de absorção". In: Departamento de Zoologia da Universidade de Coimbra, pg 1-7.
- ⁸ [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Conceitos fundamentais em espectroscopia/intensidade e densidades de energia](http://www.Quemkeys.com/Elementos_de_espectroscopia/Conceitos_fundamentais_em_espectroscopia/intensidade_e_densidades_de_energia).
- ⁹ [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Leis dos processos de absorção de radiação](http://www.Quemkeys.com/Elementos_de_espectroscopia/Leis_dos_processos_de_absorcao_de_radiacao).
- ¹⁰ [http://www.lsbu.ac.uk/water/Molecular Vibration and Absorption](http://www.lsbu.ac.uk/water/Molecular_Vibration_and_Absorption).
- ¹¹ GONÇALVES, M. L. S. S., 1996, Métodos instrumentais para análise de soluções – análise quantitativa. 2 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp. 31-37.
- ¹² [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Espectroscopia eletrônica de absorção/os espectrofotômetros de absorção/esquemas óticos](http://www.Quemkeys.com/Elementos_de_espectroscopia/Espectroscopia_eletronica_de_absorcao/os_espectrofotometros_de_absorcao/esquemas_opticos).
- ¹³ SILVA, A. P. 2005, "Desenvolvimento de instrumentação óptica no visível e infravermelho para o estudo de materiais dopados com YB^{3+} e TM^{3+} ". In: Monografia de conclusão de curso, UFJF.
- ¹⁴ SILVA, A. P. 2005, "Desenvolvimento de instrumentação óptica no visível e infravermelho para o estudo de materiais dopados com YB^{3+} e TM^{3+} ". In: Monografia de conclusão de curso, UFJF.
- ¹⁵ Da costa, Antônio Carlos – Fontes de luz, detectores e monocromadores.
- ¹⁶ SILVA, A. P. 2005, "Desenvolvimento de instrumentação óptica no visível e infravermelho para o estudo de materiais dopados com YB^{3+} e TM^{3+} ". In: Monografia de conclusão de curso, UFJF.
- ¹⁷ [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Espectroscopia eletrônica de emissão/Introdução à instrumentação](http://www.Quemkeys.com/Elementos_de_espectroscopia/Espectroscopia_eletronica_de_emissao/Introducao_a_instrumentacao).
- ¹⁸ [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Espectroscopia eletrônica de emissão/Espectrofluorímetros estacionários](http://www.Quemkeys.com/Elementos_de_espectroscopia/Espectroscopia_eletronica_de_emissao/Espectrofluorimetros_estacionarios).
- ¹⁹ SCHADE, W., 1996, " On-Site Laser Probe for the detection of Petroleum Products in Water and Soil", Environmental Science & Technology /VOL. 30, N°. 5, pp. 1451-1458.
- ²⁰ BISTOL, A. J., 2001, " Solid-Liquid Extraction Laser Excited Time-Resolved Shpol'skii Spectrometry: A Facile Method for the Direct Detection of 15 Priority pollutants in Water Samples", Environmental Science & Technology /VOL. 35, N°. 12, pp. 2566-2571.
- ²¹ SANDOR, M., 2003, "Luminescent Hexanuclear Cu (I) – cluster for the selective determination of copper", Analytica Chimica Acta, Vol. 486, pp. 11–19.
- ²² Politi, E., 1986, Curso Completo de Química, Série sinopse, Editora Moderna, São Paulo, pp 399-405.
- ²³ Oliveira, Flávia C.C., 2004, "A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos", Química Nova, Vol. 27, N° 2, pp. 218-225.