

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E  
INFORMÁTICA INDUSTRIAL**

**EDSON LUIZ SIECZKA JUNIOR**

**ESTUDO DA ALTERAÇÃO NA ABSORÇÃO DA LUZ  
MONOCROMÁTICA (TRANSMITÂNCIA) COMO  
PARÂMETRO DE CONTAMINAÇÃO DO MAR POR  
HIDROCARBONETOS**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
JUNHO DE 2013**

EDSON LUIZ SIECZKA JUNIOR

**ESTUDO DA ALTERAÇÃO NA ABSORÇÃO DA LUZ  
MONOCROMÁTICA (TRANSMITÂNCIA) COMO  
PARÂMETRO DE CONTAMINAÇÃO DO MAR POR  
HIDROCARBONETOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Mestre em Ciências” – Área de concentração: Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco Pichorim

**CURITIBA  
JUNHO DE 2013**

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

- S571 Sieczka Junior, Edson Luiz  
Estudo da alteração na absorção da luz monocromática (transmitância) como parâmetro de contaminação do mar por hidrocarbonetos / Edson Luiz Sieczka Junior. – 2013.  
97 f. : il. ; 30 cm
- Orientador: Sérgio Francisco Pichorim.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Curitiba, 2013.  
Bibliografia: f. 91-95.
1. Água do mar – Contaminação. 2. Hidrocarbonetos. 3. Espectrofotometria. 4. Absorção da luz. 5. Detectores óticos. 6. Lei de Beer-Lambert. 7. Simulação (Computadores). 8. Engenharia elétrica – Dissertações. I. Pichorim, Sérgio Francisco, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. III. Título.

CDD (22. ed.) 621.3

Título da Dissertação Nº. 635

**“Estudo da Alteração na Absorção da Luz  
Monocromática (Transmitância) com Parâmetro de  
Contaminação do Mar por Hidrocarbonetos”**

por

**Edson Luiz Sieczka Junior**

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Engenharia Biomédica, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, às 9h30min do dia 27 de junho de 2013. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos doutores:

*Sérgio F. Pichorim*

Prof. Sérgio Francisco Pichorim, Dr.  
(Presidente – UTFPR)

*Giselle Lopes Ferrari Romque*

Prof<sup>a</sup>. Giselle Lopes Ferrari, Dr<sup>a</sup>.  
(UFPR)

*Lucia Valeria Ramos de Arruda*

Prof<sup>a</sup> Lucia Valeria Ramos de Arruda, Dr<sup>a</sup>.  
(UTFPR)

*Miguel Antonio Sovierzoski*

Prof. Miguel Antonio Sovierzoski, Dr.  
(UTFPR)

Visto da coordenação:

*Ricardo Lüders*

Prof. Ricardo Lüders, Dr.  
(Coordenador do CPGEI)

## DEDICATÓRIA

Ao meu filho Pedro Augusto F. Siczka, por ter sempre me esperado para brincar;

Aos meus pais, Guiomar e Edson, por terem me feito acreditar;

Ao meu irmão Luiz, pelos ensinamentos de humildade;

À minha mulher Débora, por fazer as coisas se tornarem simples;

Ao meu país, Brasil;

A toda comunidade científica.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família pelo apoio e carinho.

Ao professor Sérgio Francisco Pichorim pela orientação, incentivo, disponibilidade e dedicação para com o desenvolvimento deste trabalho; e, por sempre acrescentar e esclarecer pontos importantes para que este estudo se realizasse.

À professora Lúcia Valéria de Arruda, sempre incentivando a aumentar as possibilidades.

Aos amigos, Jonas Krause e Martin Perez, sempre ajudando nos detalhes e incentivo.

A CAPES, pela concessão de bolsa e apoio financeiro a este projeto.

Ao CEM (Centro de Estudos do Mar), por apoiar e viabilizar este estudo.

Aos colegas do laboratório e amigos que me acompanharam nessa fase importante.

## RESUMO

SIECZKA JR, Edson Luiz. Estudo da alteração na absorção da luz monocromática (transmitância), como parâmetro de contaminação do mar por hidrocarbonetos. 2013 97f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

O monitoramento em tempo real da água do mar em ambientes críticos, como na entrada de portos e de canais de navegação, é necessário para evitar grandes contaminações do meio ambiente marinho, principalmente em regiões costeiras. A contaminação mais recorrente é por derramamento de hidrocarbonetos. Um indicativo de contaminação por óleo, em tempo real, viabiliza a atuação imediata dos setores responsáveis. Tal medida pode evitar que as impurezas se espalhem por uma área maior, o que torna o processo de limpeza e descontaminação mais rápido e eficaz. Este estudo visa detectar alterações no comportamento físico da água do mar quando existir contaminação por hidrocarbonetos. O parâmetro físico a ser estudado é a variação na curva de transmitância da água do mar, com específicos comprimentos de onda, quando existir contaminação na amostra. A variação da absorção da onda eletromagnética detectada pelo foto sensor pode indicar que a amostra de água esteja contaminada por hidrocarbonetos. O equipamento base para a tomada de dados das curvas de transmitância é o espectrofotômetro, que tem como característica a capacidade de realizar uma varredura em uma faixa de comprimento de onda eletromagnética compreendida entre 190 nm a 1100 nm. A avaliação dos resultados é feita utilizando uma placa de aquisição do espectro de um LED de 400 nm. Dois métodos foram realizados utilizando a mesma fonte de radiação, o primeiro com incidência horizontal da luz na amostra de água (próximo à superfície) e o segundo com incidência vertical, submetendo a radiação à absorção causada pela coluna de água e contaminante (gasolina e querosene). Os resultados obtidos neste trabalho apresentam uma queda bem significativa da transmitância em função do aumento da concentração de poluente (hidrocarbonetos) na água, nas faixas mais pertinentes de cada substância, com suas diferentes estruturas moleculares. O ponto do espectro de maior sensibilidade para este hidrocarboneto na medição da transmitância está em 360 nm. Utilizando a lei de Lambert-Beer, foi calculada a correlação exponencial dos pontos obtidos com um determinado comprimento de onda, em 360 nm esta correlação é superior a 99%. O método utilizado e os resultados levantados possibilitam o desenvolvimento e aplicação de um sensor óptico para sensoriamento da água do mar baseado na variação da absorção da luz em função do aumento da concentração de contaminantes (hidrocarbonetos), e a utilização da lei de Lambert-Beer para estimar a concentração deste produto na água.

**Palavras-chave:** Hidrocarboneto, transmitância, espectrofotômetro, Lambert-Beer.

## ABSTRACT

SIECZKA JR, Edson Luiz. Study of the change in absorption of monochromatic light (transmittance) as a parameter for marine pollution by hydrocarbons. 2013 97f. Graduate Program in Electrical Engineering and Industrial Informatics, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2013.

The real time monitoring of seawater in critical environments such as ports entrances and navigation channels is needed in order to avoid major contaminations of the marine environment especially in coastal regions. The most recurrent contamination is hydrocarbon spills. A real time contamination indicator enables immediate action from the responsible sectors. Such measurement might prevent impurities from spreading into a greater area, resulting in faster and more effective cleaning and decontamination process. This study aims to detect changes in the physical behavior of the sea water when hydrocarbon contamination exists. The physical parameter under study is the variation in the transmittance curve of seawater, with specific wavelengths, when there is contamination in the sample. The absorption variation of the electromagnetic wave detected by the photo sensor can indicate that the water sample is contaminated by hydrocarbons. The base equipment for collecting data from the transmittance curves is the spectrophotometer, which is able to perform a scan on an electromagnetic wavelength range between 190 nm to 1100 nm. Two methods were performed using the same radiation source, the first one with horizontal light incidence into the water sample (near-surface) and the second one with vertical incidence, subjecting radiation to absorption caused by the water column and contaminant (gasoline and kerosene). The results obtained in this study show a significant decrease of transmittance in function of the increase in concentration of pollutant (hydrocarbon) in the water, in the more relevant ranges of each substance, with their different molecular structures. The hydrocarbon used in the evaluation of both methods validation was gasoline. The spectrum point of greater sensitivity in measuring the hydrocarbon transmittance is in 360 nm. Using the Lambert-Beer law it was calculated exponential correlation of points obtained with a specific wavelength, in 360 nm this correlation is greater than 99%. The method and results raised enabled the development and application of an optical sensor for sensing seawater according to the variation of light absorption in function of the increasing contaminants concentration (hydrocarbons), and using the Lambert-Beer law to estimating the concentration of product in water.

**Keywords:** hydrocarbons, transmittance, spectrophotometer, Lambert-Beer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Petroleiro avariado despejando óleo no mar.....	15
Figura 2 - Métodos de remoção e eliminação do óleo sobre a água.....	17
Figura 3 - Mosaico de fotos da consequência de derramamento de petróleo no mar.....	20
Figura 4 - Peixes mortos por asfixia.....	22
Figura 5 - Eventos que ocorrem no mar quando há derramamento de petróleo.....	23
Figura 6 - Número e percentual de acidentes ocorridos por década.....	26
Figura 7 - Derrame de óleo no Mar Mediterrâneo.....	28
Figura 8 - Diagrama em blocos do detector de espessura da camada de poluente.....	29
Figura 9 - Protótipo de teste da espessura da camada de óleo.....	31
Figura 10 - Medida do índice de refração em função do tempo.....	32
Figura 11 - Caracterização da fluorescência de hidrocarbonetos em água.....	35
Figura 12 - Sensor Slick Sleuth™ com células fotoelétricas e comunicação por rádio frequência.....	36
Figura 13 – Níveis de fluorescência captado pelo equipamento para diferentes substâncias.....	37
Figura 14 - Espectro Emissão de gasolina pura e adulterada .....	39
Figura 15 - Diesel x biodiesel, a faixa mais pertinente para avaliação está entre 830 e 860 nm..	40
Figura 16 - Gasolina x etanol (0 a 20%), a faixa mais pertinente para avaliação está entre 970 e 980 nm .....	41
Figura 17 - Modelo de funcionamento de um espectrofotômetro .....	45
Figura 18 - Espectro Emissão de uma lâmpada de Deutério .....	46
Figura 19 - Espectro Emissão de uma lâmpada de Tungstênio – Halogênio .....	46
Figura 20 - Espectro Emissão de uma lâmpada de Mercúrio .....	47
Figura 21 - Princípio de funcionamento de um LED.....	49
Figura 22 - Estrutura interna de um fotodiodo .....	51
Figura 23 - Curva de resposta à incidência de radiação no fotodiodo .....	52
Figura 24 - Amplificador de transimpedância utilizando um fotodiodo .....	52
Figura 25 - Estrutura interna de um tubo fotomultiplicador .....	53
Figura 26 - Esquema de entrada e divisor de tensão para a aceleração de elétrons no fotomultiplicador .....	54

Figura 27 - Estrutura interna de um CCD .....	55
Figura 28 - Reflexão, Refração, Espalhamento e absorção fazem com que a luz que sai da amostra tenha uma intensidade menor do que a luz que incide sobre ela .....	58
Figura 29 - Espectrofotômetro modelo 1880 da Biosystem .....	63
Figura 30 - Imagens da proveta de 10 ml e a cubeta de Quartzo de 3 ml .....	64
Figura 31 - Cubeta de quartzo com água do mar e gasolina.....	66
Figura 32 - Diagrama esquemático do sistema de levantamento das curvas das sete amostras ..	67
Figura 33 - LED de alta potência utilizado nos testes de avaliação .....	69
Figura 34 - Espectro de emissão do LED utilizado nos métodos de avaliação horizontal e vertical.....	69
Figura 35 - Estrutura metálica aberta utilizada para testes com a cubeta com iluminação via LED.....	70
Figura 36 - Base de testes com LED de 400 nm durante um levantamento de dados .....	71
Figura 37 - Diagrama esquemático do sistema de avaliação de amostras com LED utilizando cubeta.....	72
Figura 38 - Imagens da proveta de 10 ml e o copo de Becker utilizados neste teste de avaliação.....	73
Figura 39 - Copo de Becker posicionado na base com LED.....	74
Figura 40 - Diagrama do sistema de avaliação de amostras com LED utilizando copo de Becker.....	75
Figura 41 - Curva do espectro do LED captado pela fibra óptica e apresentado pelo software de análise.....	76
Figura 42 - Água do mar contaminada com gasolina nas proporções de 0%, 5%, 10%, 15%, 25% e 33% e 100% .....	78
Figura 43 - Curvas referentes aos valores da tabela – 4.....	81
Figura 44 - Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos em 360 nm .....	82
Figura 45 - Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos em 400 nm .....	82
Figura 46 - Curvas exponenciais que mais se aproximam dos pontos próximo a 398 nm .....	84
Figura 47 - Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos com a variação do volume de gasolina .....	86

Figura 48 - Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos com a variação da altura da coluna de gasolina .....	87
Figura 49 - Água do mar contaminada com querosene nas proporções de 0%, 15%, 20%, 50%, 66% e 100% .....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Acidentes ambientais com ocorrência de derramamento de petróleo no período de 1967 a 2010 .....	16
Tabela 2 - Cores básicas de LEDs, comprimento de onda, tensão direta e material .....	50
Tabela 3 - Esquemas moleculares com os valores característicos na faixa do UV .....	58
Tabela 4 - Variação da transmitância em função do aumento da concentração de gasolina com varredura de 250 nm a 450nm .....	85
Tabela 5 - Correlação de 2 pontos (espectrofotômetro), com comprimento de onda fixo em 360 e 400 nm .....	86
Tabela 6 - Correlação de 2 pontos (espectrofotômetro x LED), com comprimento de onda fixo.....	89
Tabela 7 - Dados da variação da transmitância em função do aumento da coluna de gasolina na água .....	91

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CCD	<i>Charge Coupled Device</i> - Dispositivo de carga acoplado
CEDRE	(Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution)
EEPROM	<i>Electrical Erasable Program Read Only Memory</i>
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> - Rede de Bragg
GPS	<i>Global Positioning System</i> – Sistema de Posicionamento Global
IR	<i>Infrared</i> - Infravermelho
ITOPF	(The International Tanker Owners Pollution Federation Limited)
LED	<i>Ligh Emitting Diode</i> - Diodo Emissor de Luz
LPG	<i>Long Period Grating</i> - Rede de Período Longo
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i> - Analisador de Espectro Óptico
RNA	Rede Neural Artificial
UV	<i>Ultraviolet</i> – Ultravioleta
US-EPA	(United States Environmental Protection Agency)
UV-Vis-Nir	Ultravioleta, Luz Visível e Infravermelho Baixo
ZKI	(National Aeronautics and Space Research Centre of the Federal Republic of Germany)

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
1.1 MOTIVAÇÕES .....	14
1.2 OBJETIVOS .....	18
1.2.1 Objetivos específicos .....	18
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	18
2 ESTADO DA ARTE.....	20
2.1 IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DE HIDROCARBONETOS NO MEIO AMBIENTE .....	20
2.2 IMPACTO ECONÔMICO DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NO MAR .....	24
2.3 LEGISLAÇÕES E INVESTIMENTOS NA GESTÃO AMBIENTAL .....	25
2.4 MONITORAMENTO DO MEIO AMBIENTE .....	26
2.4.1 Sensoriamento óptico .....	27
2.4.2 Técnicas ópticas para sensoriamento de hidrocarbonetos .....	28
2.4.3 Técnicas ópticas para controle de qualidade dos combustíveis .....	38
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	43
3.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA ESPECTROFOTOMETRIA .....	43
3.2 ESPECTROFOTÔMETRO.....	44
3.2.1 Fonte de radiação .....	45
3.2.2 LED como fonte de radiação .....	47
3.2.3 Grades de difração .....	50
3.2.4 Detectores .....	50
3.3 ANÁLISES POR RADIAÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA UV.....	55
3.4 ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO .....	58
3.5 IDENTIFICAÇÃO DE UMA AMOSTRA .....	58
3.6 LEI DE LAMBERT-BEER .....	60
4 METODOLOGIA .....	63
4.1 MÉTODOS UTILIZADOS .....	63
4.2 INFRAESTRUTURA .....	64
4.3 LEVANTAMENTO DA CURVA CARACTERÍSTICA ÁGUA X GASOLINA .....	64
4.4 TESTES COM LED EM INCIDÊNCIA HORIZONTAL .....	68
4.5 TESTES COM LED EM INCIDÊNCIA VERTICAL .....	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	77
5.1 AVALIAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA ÁGUA X GASOLINA.....	77
5.2 RESULTADO COM LED EM INCIDÊNCIA HORIZONTAL.....	83
5.3 RESULTADO COM LED EM INCIDÊNCIA VERTICAL.....	85
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	89
6.1 CONCLUSÕES.....	89
6.2 TRABALHOS FUTUROS .....	90

REFERÊNCIAS .....	91
ANEXO.....	96

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 MOTIVAÇÕES

O crescimento de uma nação está intimamente relacionado com o volume de negócios no mercado de importação e exportação. A infraestrutura de transporte e logística de um país reflete sua capacidade de inserção no mercado internacional. Destaca-se que o transporte marítimo é a principal via de escoamento e entrada de grandes volumes de produtos. Sendo assim, a gestão ambiental de regiões portuárias tornou-se um fator fundamental para que o meio ambiente seja preservado, sem impacto no crescimento econômico de uma nação.

No contexto mundial, a gestão ambiental se tornou um fator que vai além da preservação do meio ambiente. Muitos países desenvolvidos e em fase de desenvolvimento exigem dos seus países parceiros de negócio uma política ambiental clara, e com resultados comprováveis para que o comércio bilateral seja mantido. Sendo assim, a gestão ambiental se tornou um requisito fundamental na política do comércio internacional.

O transporte marítimo de mercadorias como alimentos em geral, matéria prima e qualquer espécie de produto, é a base logística do comércio internacional. Devido ao grande volume necessário, tais mercadorias só podem ser transportadas por grandes embarcações. Em razão de tal situação, o tráfego de embarcações em ambientes de portos cada vez mais intenso, e vem crescendo muito em países em desenvolvimento como o Brasil. A base energética de todo esse aumento na demanda mundial é o petróleo, que também é um produto transportado em larga escala. Devido ao grande tráfego de embarcações em portos e em canais de navegação, a possibilidade de derramamento de hidrocarbonetos, bem como de seus derivados como diesel, óleo combustível, lubrificantes entre outros, é muito grande. Dessa forma, um controle em tempo real é necessário, para ações de limpeza e descontaminação do ambiente marinho em caso de derramamento de petróleo. A figura 1 mostra um grande petroleiro partido ao meio despejando grande quantidade de óleo no mar.





**Figura 1: Petroleiro avariado despejando óleo no mar.**

**Fonte: Adaptado de ITOPF (2013).**

Todo hidrocarboneto em estado líquido, quando despejado na natureza, causa um grande impacto ambiental, por se tratar de substância química tóxica para os organismos vivos. Assim, torna-se essencial o monitoramento da água do mar para detecção desses vazamentos, ainda que em pequenas quantidades.

Estudos e técnicas de monitoramento e de remoção de hidrocarbonetos derramados em ambientes hídricos já estão sendo pesquisados e desenvolvidos há mais de 30 anos.

A regulamentação dos níveis de segurança de navegação e da construção de embarcações foi implementada a nível internacional. Além disso, tem sido atualizada com frequência, visando à redução do número de acidentes ambientais. As leis ambientais impõem multas severas para o descumprimento das regras de segurança no mar. Em caso de acidentes, as penalidades aplicadas à empresa responsável podem chegar a centenas de milhões de dólares. Ademais, a responsabilidade da recuperação do meio ambiente pode acarretar ainda mais recursos financeiros destas empresas.

O volume do derramamento de petróleo e derivados atualizado de 1967 até 2010 é alarmante. A tabela 1 apresenta os 21 maiores acidentes com derramamento de petróleo no mar

neste período. Ressalta-se que dois deles aconteceram no Brasil, sendo um deles com o navio Vicuña, no litoral do Estado do Paraná (CEDRE, 2013).

Apesar da diminuição da quantidade de acidentes ocorridos na última década, o volume de óleo derramado no mar ainda é enorme, com destaque ao maior acidente ocorrido na história, com a plataforma Deepwater Horizon, no golfo do México, em 2010.

**Tabela 1: Acidentes ambientais com ocorrência de derramamento de petróleo no período de 1967 a 2010.**

	Ano	Local	Ocorrência	Volume vazado (m <sup>3</sup> )
1	1967	Inglaterra	Petroleiro Torrey Canyon	119 mil
2	1972	Golfo de Oman	Petroleiro Sea Star	115 mil
3	1973	Porto Rico	Petroleiro Zoe Colocotroni	5 mil
4	1974	Chile	Petroleiro Metula	51 mil
5	1975	Portugal	Petroleiro Jacob Maersk	85 mil
6	1978	França	Petroleiro Amoco Cadiz	230 mil
<b>7</b>	<b>1978</b>	<b>Brasil</b>	<b>Petroleiro Brazilian Marina</b>	<b>6 mil</b>
8	1979	Caribe	Petroleiro Atlantic Empress	287 mil
9	1983	África do Sul	Petroleiro Castillo de Belver	252 mil
10	1988	Mar do Norte	Plataforma Piper Alpha	670 mil
11	1989	Alasca, EUA	Petroleiro Exxon Valdez	40 mil
12	1989	Espanha	Petroleiro Khark 5	70 mil
13	1991	Angola	Petroleiro ABT Summer	260 mil
14	1991	Itália	Petroleiro Haven	144 mil
15	1999	França	Petroleiro Erika	20 mil
16	2002	Espanha	Petroleiro Prestige	63 mil
17	2003	Paquistão	Petroleiro Tasman Spirit	30 mil
<b>18</b>	<b>2004</b>	<b>Brasil</b>	<b>Navio químico Vicuña</b>	<b>5 mil</b>
19	2007	Coréia	Petroleiro Hebei Spirit	10,5 mil
20	2007	Inglaterra	Navio Contêineiro Napoli	200 mil
21	2010	EUA	Plataforma Deepwater Horizon	779 mil

Fonte: CEDRE, 2013.

Devido a esta legislação rigorosa, com muitas pesadas, as empresas de petróleo investem grandes quantidades de recursos no desenvolvimento de tecnologias que evitem acidentes, ou que ao menos reduzam o seu impacto no meio ambiente.

Muitos métodos ópticos estão sendo estudados e aplicados na gestão ambiental. Em especial em bacias petrolíferas, o monitoramento destas áreas visa a redução do impacto ao ecossistema do marinho em caso de acidentes.

Estão sendo desenvolvidos equipamentos que utilizam técnicas ópticas diversificadas para detecção da alteração de grandezas físicas de misturas gasosas ou líquidas. Entre elas se verifica, sensores de índice de refração baseados em fibra óptica, espectrofotometria, espectrofluorescência e cromatografia. Estes diferentes métodos são capazes de definir tipos de substâncias que estão poluindo o meio ambiente, bem como a sua quantidade.

Esta tecnologia está sendo empregada em sistemas embarcados, que fazem monitoramento em tempo real, e passam as coordenadas de possíveis contaminações utilizando comunicação por rádio e sistema GPS.

O aparato tecnológico de monitoramento de vazamentos de hidrocarbonetos está aliado às técnicas de contenção e de limpeza das águas e das áreas onde ocorreu um acidente efetivo. A figura 2 apresenta dois métodos de eliminação do óleo sobre a água, contenção com boias e queima. Devido à gama muito ampla de produtos derivados de hidrocarbonetos, avaliações são necessárias para se determinar que tipo de ação é mais apropriada para cada tipo de incidente. Algumas técnicas químicas e até a queima do óleo sobre a água são utilizadas para a eliminação do poluente, sempre visando o menor impacto possível para o ecossistema do local da tragédia (CEDRE, 2003).



**Figura 2: Métodos de remoção e eliminação do óleo sobre a água.**

**Fonte: Adaptado de Fundão et al., (2010).**

## 1.2 OBJETIVOS

Desenvolver um estudo que apresente métodos para a utilização da absorção seletiva da radiação da luz como parâmetro para desenvolvimento de um sensor de contaminação da água do mar por gasolina.

Caracterização da curva de absorção da luz da água do mar quanto submetida a contaminações com diferentes percentuais de gasolina em uma determinada faixa de comprimento de onda.

### 1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinação das características do estudo quanto a:

- Região de maior variação na absorção da luz em função da presença de gasolina na água do mar;
- Ponto do espectro avaliado onde exista maior correlação com uma função exponencial baseada na lei de Lambert-Beer;
- Método de tomada de dados;
- Modelagem matemática dos resultados para avaliar a utilização de um sensor em modo contínuo.

## 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação está distribuída em cinco capítulos. O primeiro capítulo aborda as motivações e os objetivos deste trabalho bem como o histórico de acidentes ocorridos nas últimas décadas. O segundo capítulo faz uma abordagem do impacto ao meio ambiente quando acontecem acidentes com hidrocarbonetos. Este capítulo descreve os processos que ocorrem no mar quando está contaminado, as regulamentações criadas para o aumento do controle no transporte e armazenamento destes produtos e vários estudos que utilizam diferentes técnicas aplicados à diminuição e contenção de acidentes. O terceiro capítulo trata da fundamentação teórica que a técnica da espectrofotometria utiliza para a detecção de hidrocarboneto na água, a

tecnologia empregada no espectrofotômetro, bem como, a teoria física que descreve o fenômeno seletivo das substâncias na absorção da radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda. O quarto capítulo detalha a metodologia utilizada para determinar as curvas de absorção das soluções amostradas, uma forma de avaliação com a irradiação de luz em incidência horizontal próximo à superfície da água e outro teste com incidência vertical da luz, que avalia a altura da coluna de contaminante. O quinto capítulo apresenta e discute os resultados obtidos, descreve uma análise matemática dos pontos obtidos pelos métodos de avaliação com incidência de radiação horizontal e vertical. Por fim, o sexto capítulo trata da conclusão do trabalho e sugere estudos futuros para o aperfeiçoamento do método e inclusão de novas tecnologias e grandezas para aumentar a precisão e a seletividade dos sensores.

## CAPÍTULO 2

### ESTADO DA ARTE

O capítulo 2 faz uma abordagem do impacto ao meio ambiente quando acontecem acidentes com hidrocarbonetos. Este capítulo descreve os processos que ocorrem no mar quando está contaminado, as regulamentações para o aumento do controle no transporte e armazenamento destes produtos e vários estudos que utilizam diferentes técnicas aplicados à diminuição e contenção de acidentes.

#### 2.1 IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DE HIDROCARBONETOS NO MEIO AMBIENTE

Todo derramamento de petróleo e derivados é considerado um desastre ambiental pelo fato de que o impacto ambiental real é incalculável. A contaminação da água mata peixes, corais e aves. Quando a mancha chega ao litoral, toda a fauna e flora costeiras são impactadas por um grande período de tempo.

Todo o ecossistema é impactado quando acontece um derramamento de petróleo. A figura 3 mostra a realidade de um acidente com esse tipo de substância quando em contato com animais da fauna marinha e costeira.



**Figura 3: Mosaico de fotos da consequência de derramamento no mar.**

**Fonte: Adaptado de Moraes (2010).**

O petróleo é uma substância oleosa, menos densa que a água do mar em estado líquido, inflamável e de fonte não renovável. Além disso, apresenta características variadas de cor, fluidez e densidade dependendo da origem da extração. Este composto é rico em hidrocarbonetos, sendo assim, é a matéria prima para inúmeros produtos como plásticos, borracha, polímeros, combustíveis, entre outros. O petróleo é a base da matriz energética atual.

No século XX, com a intensificação do comércio internacional de produtos baseado no transporte marítimo, um grande número de acidentes de navegação causou o derramamento de significativas quantidades de derivados de hidrocarbonetos no mar. As causas destes acidentes eram em sua maioria colisões e encalhes (CEDRE, 2010; ITOPI, 2013).

Quando se toma por base o período entre 1974 a 2007, apesar dos avanços realizados, os derramamentos provenientes de acidentes de navegação ainda são os maiores em número e volume derramado. Sendo assim, o monitoramento em regiões de alto tráfego de embarcações e portos é necessário.

A figura 4 ilustra o que ocorre com os peixes que morrem por asfixia porque o óleo contamina as brânquias, impedindo a absorção de oxigênio. As aves marinhas são intoxicadas pelo produto, além de ficarem com as penas cobertas, o que as impossibilita de voar e de regular sua temperatura corporal. Assim, acabam morrendo de frio ou de calor (FUNDÃO et al., 2010).



**Figura 4: Peixes mortos por asfixia devido a contaminação das brânquias pelo óleo derramado, isso impede a absorção do oxigênio diluído na água.**

**Fonte: Adaptado de Fundão et al., (2010).**

A ingestão deste poluente por animais marinhos contamina toda a cadeia alimentar, incluindo o ser humano, que é o maior consumidor de frutos do mar. Desta forma, o mercado de pesca de uma região é impactado por longos períodos de tempo, e a questão da saúde pública pode ser agravada nesta região.

Outro fator que impacta de forma contundente a estabilidade de todo um ecossistema é a interrupção das trocas gasosas que existe entre o mar e a atmosfera. Devido ao fato do petróleo e seus derivados terem uma densidade menor do que a água, estes produtos flutuam e criam uma camada que “isola” o mar do ar atmosférico. Isso causa a diminuição das trocas gasosas. Este processo aliado com a dissolução que ocorre do petróleo na água, aumenta a concentração de CO<sub>2</sub>, diminuindo o pH, o que torna o mar mais ácido.

Uma das espécies marinhas mais importantes para estabilização do meio ambiente são os fitoplânctons. Estes organismos são compostos por uma grande variedade de espécies vegetais, que realizam a fotossíntese. Tal processo ocorre com a absorção de dióxido de carbono e sais minerais, o que gera a liberação de grandes quantidades de oxigênio na atmosfera.

Os fitoplânctons são organismos muito sensíveis à variação do pH do mar. Uma alteração de 0,3 unidades no pH da água altera muito o metabolismo destes micro-organismos, gerando impacto em toda a cadeia alimentar marinha (ITOPF, 2013).

A figura 5 apresenta os diversos eventos que ocorrem com o petróleo quando derramado no mar. São eles:

- **Espalhamento:** Ocorre durante os primeiros estágios do derramamento, é devido à movimentação horizontal. Ele tende a aumentar a área da mancha, enquanto diminui a espessura da mesma (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013);
- **Evaporação:** Os compostos mais voláteis do petróleo se dissipam na atmosfera marinha (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013);
- **Dissolução:** Dependendo da composição do óleo derramado, a sua solubilidade é maior ou menor. Além disso, outros fatores como a temperatura e a turbulência da água influenciam neste evento (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013);



- **Dispersão:** É quando aparecem gotículas de óleo suspensas na água devido à quebra da superfície viscosa do óleo (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013);
- **Emulsificação:** Conhecido como “*mousse*”, este evento aumenta de 2 a 3 vezes o volume do óleo devido ao fato de as partículas se agregarem à água marinha (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013);
- **Sedimentação:** Quando o óleo se agrega a sedimentos marinhos e se deposita no fundo do mar; ou quando é um óleo mais denso, e que após perder os compostos voláteis por evaporação, se torna mais pesado, e afunda, depositando-se no leito marinho (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013);
- **Biodegradação:** É a degradação do petróleo feita por micro-organismos marinhos. Apesar de significativo, é um processo lento, influenciado pela temperatura e pela disponibilidade de oxigênio e nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, no ambiente (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013; ZHENGYAO et al., 2009);
- **Oxidação:** A reação do petróleo com o oxigênio do ar gera substâncias mais solúveis e muito tóxicas (FUNDÃO et al., 2010; FERRÃO, 2005; ITOPF, 2013).



Figura 5: Eventos que ocorrem no mar quando há derramamento de petróleo.

Fonte: Adaptado de Fundão et al., (2010); Ferrão, (2005).

Baseado em todos os processos descritos que ocorrem durante um derramamento de óleo no mar, fica claro que a limpeza completa do meio ambiente é algo difícil. Apesar da evolução, não se dispõe de tecnologia atualmente para uma limpeza completa. Sendo assim, o meio ambiente apresenta as sequelas destes crimes ambientais que ocorrem na natureza.

As ações de saneamento adotadas quando há derramamento em águas oceânicas apresentam uma diferença fundamental de quando ocorrem em região costeira. Manchas localizadas em mar aberto podem ser interceptadas, monitoradas e eliminadas com menor impacto para o meio ambiente costeiro como a fauna e a flora de corais e manguezais ou biosferas particulares de ilhas e arquipélagos (PEZESHKI et al., 2000; ITOPIF, 2013).

Quando da ocorrência de derramamentos em águas costeiras ou em região de coleta, a captação de água deve ser imediatamente interrompida, uma avaliação mais precisa da substância derramada deve ser feita no intuito de determinar as medidas corretas a serem tomadas.

O produto derramado pode ser direcionado por barreiras de contenção para uma região de sacrifício, dispersantes químicos podem ser utilizados ou recolhimento por navios especiais.

Produtos derivados de petróleo, que tenham alta volatilidade como a gasolina ou o querosene, não podem ser recolhidos por terem alta taxa de evaporação, bem como por serem altamente tóxicos e terem elevado risco de explosão quando confinados em ambientes inapropriados. Quando ocorre vazamento deste tipo de produto, a área deve ser isolada, e a autoridade local informada (CEDRE, 2003).

## 2.2 IMPACTO ECONÔMICO DO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NO MAR

As atividades econômicas de todos os setores produtivos são influenciadas quando ocorre um derramamento de petróleo em uma região. Atividades de turismo e lazer são proibidas por perigo de intoxicação. Outra consequência ocorre com a indústria pesqueira que é interrompida por contaminação de todo alimento proveniente do mar e da região costeira. A navegação na área também é proibida pelo perigo de incêndio ou explosão do produto devido a sua volatilidade, entre outras.

Toda a cadeia produtiva é seriamente impactada, gerando desemprego e prejuízos financeiros. Os custos com a descontaminação dos locais atingidos são maiores do que a perda do produto em si. Sendo assim, o investimento em prevenção se torna economicamente viável.

Quando o acidente ocorre em regiões portuárias, a situação se agrava ainda mais, sendo os portos a base da infraestrutura de escoamento e entrada de produtos de todos os gêneros. A interrupção ou a restrição das atividades nestes locais, estabelecidos pela autoridade portuária, gera um prejuízo financeiro incalculável, podendo refletir na economia de um estado inteiro ou até mesmo um país.

### 2.3 LEGISLAÇÕES E INVESTIMENTOS NA GESTÃO AMBIENTAL

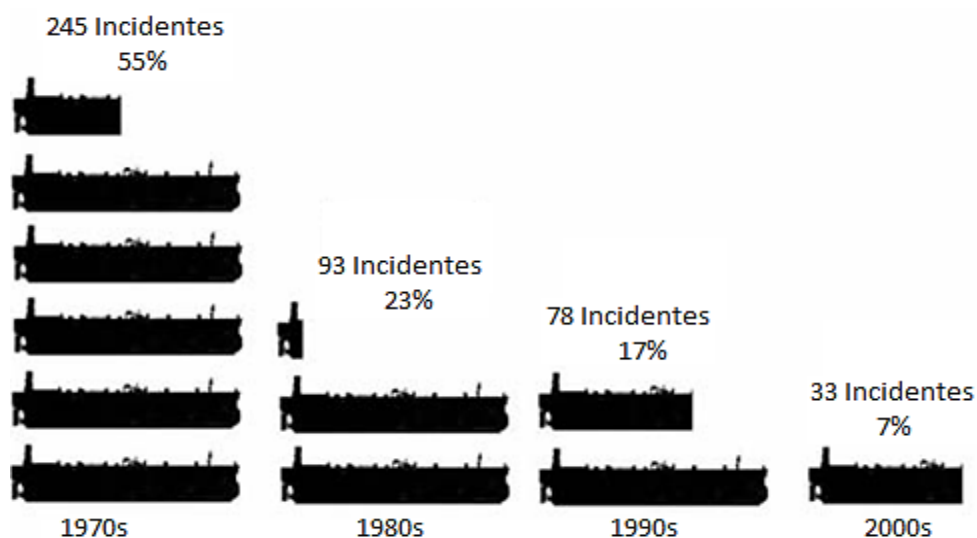
A questão ambiental vem ganhando importância em âmbito internacional. A regulamentação baseada em normas e tratados firmados pelos principais blocos econômicos do planeta aumentou muito a exigência de investimentos maciços de capital para desenvolvimento, e para aplicação de tecnologia no monitoramento e recuperação do meio ambiente natural .

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução nº 293, determina todas as ações que devem ser tomadas quando da ocorrência de um derramamento em águas abrigadas ou em portos organizados (MARTINS, 2011).

A questão da gestão ambiental no âmbito internacional tem como uma “lex generalis” a CNUDM III que trata do Direito Internacional do Meio Ambiente e proteção à preservação do meio marinho. Este acordo abrange normas gerais sem a pretensão de substituir tratados internacionais vigentes ou que vierem a ser adotados (MARTINS, 2011).

O monitoramento de uma ocorrência de derramamento de hidrocarboneto é uma exigência na maioria das regiões onde ocorre tráfego de embarcações de grande porte .

Com o aprimoramento tecnológico dos recursos utilizados na navegação marítima, como o GPS, radares, entre outros, acidentes como colisões e encalhes diminuíram muito sua ocorrência nos últimos 30 anos. De acordo com a figura 6, porém, o principal motivo para essa evolução no controle deste tipo de acidente ambiental, foi o aumento no rigor da legislação ambiental mundial, que determinou a elevação da qualidade na construção e classificação de navios.



**Figura 6: Número e percentual de acidentes ocorridos por década.**

**Fonte: Adaptado de ITOPF (2013).**

O investimento em tecnologias voltadas para o gerenciamento ambiental vem crescendo em todas as áreas do conhecimento. Isto se dá pela crescente conscientização global da necessidade de preservação, adequação, recuperação dos ecossistemas naturais, bem como da conservação da água como maior patrimônio natural e vital para a saúde do planeta.

## 2.4 MONITORAMENTO DO MEIO AMBIENTE

Tecnologias já desenvolvidas e em aprimoramento, como sensoriamento óptico e técnicas de produção de equipamentos voltados ao monitoramento ambiental, estão sendo aplicadas em larga escala nestes ambientes sensíveis (KOULAKEZIAN et al., 2009; KAMIKAWACHI, 2004; POSSETI, 2009; CHASE et al ., 2005; CHASE & MAHR, 2009; RINTOUL, 2009; QILIAN et al ., 2012).

O desenvolvimento de tecnologia voltada para a gestão ambiental tornou-se um nicho de mercado, que conta com reservas de orçamento da grande maioria dos países economicamente atuantes no mercado internacional.

A principal vantagem das técnicas ópticas de monitoramento como a proposta neste trabalho é que, não agredem em nenhum momento o ambiente monitorado, e podem ser aprimoradas e substituídas sem grandes complicações e com baixo investimento.

### 2.4.1 SENSORIAMENTO ÓPTICO

A utilização de sensores ópticos para avaliação do meio ambiente tem crescido. Estudos indicam que apenas a tecnologia de sensores ópticos que utilizam fibra óptica deve ter um investimento na casa de 650 milhões de dólares (POSSETI, 2009).

A evolução tecnológica dos sensores ópticos possibilitou grandes avanços no que diz respeito ao monitoramento constante de ambientes sensíveis como, por exemplo, ecossistemas biológicos, qualidade da água em regiões de coleta, qualidade do ar, entre outras aplicações.

Existem diferentes tipos de elemento sensor nos quais os sensores ópticos são baseados. A fibra óptica é basicamente um guia de onda eletromagnética, porém, com alterações em sua estrutura física interna, este dispositivo pode operar como um sensor para diversas grandezas físicas como, temperatura, pressão, índice de refração, tração, etc. Componentes sensíveis à radiação, como fotodiodos e fototransistores, são amplamente utilizados para medidas de velocidade, frequência, temperatura, etc (KOULAKEZIAN et al., 2009; KAMIKAWACHI, 2004; POSSETI, 2009; CHASE et al., 2005; CHASE & MAHR, 2009; RINTOUL, 2009).

Existem vantagens na utilização de sensores ópticos, entre elas tem-se: o elemento sensor não necessita estar em contato com o meio, por exemplo, sensores de velocidade ou de temperatura (no caso de captação de radiação infravermelha); sensores intrínsecos à fibra óptica, além de terem gravados as características que possibilitam a medição da grandeza desejada, servem também de guia da informação até o equipamento de avaliação, por se tratar de um sinal óptico, estes dispositivos são imunes à interferência eletromagnética.

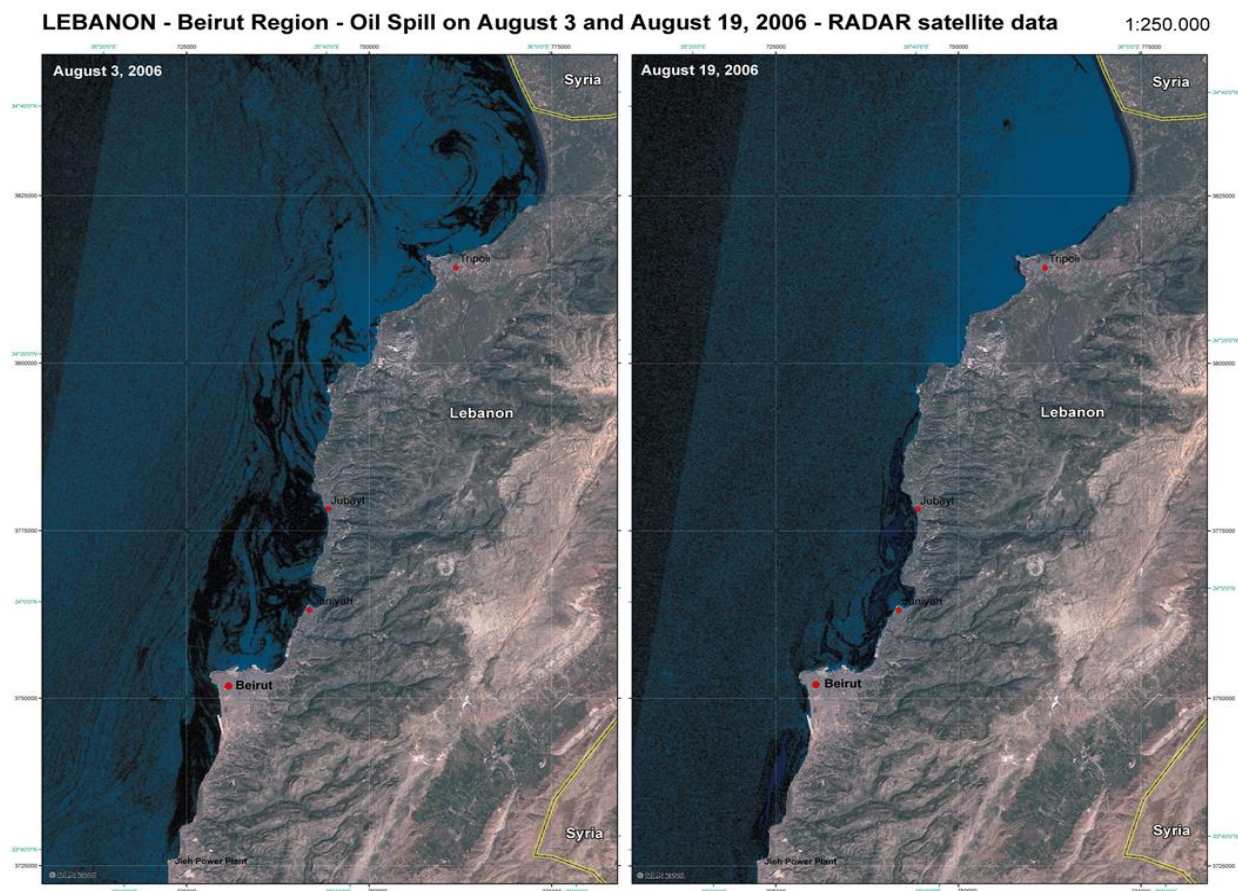
Muitos estudos utilizando diferentes técnicas baseadas em sensoriamento óptico foram desenvolvidos. Com a análise das grandezas obtidas através da leitura dos dados adquiridos por estes sensores, é possível determinar com precisão uma série de fatores nas mais diversas áreas do conhecimento.

Técnicas que viabilizem a identificação de uma substância, como a espectrofotometria, contribuem para a tomada de decisão em caso de um incidente com vazamento de poluentes.

Como este trabalho é voltado para o monitoramento ambiental, serão abordados temas em que sensores ópticos são aplicados para a detecção de compostos derivados de petróleo em misturas gasosas e líquidas.

## 2.4.2 TÉCNICAS ÓPTICAS PARA SENSORIAMENTO DE HIDROCARBONETOS

A avaliação aérea como forma de monitorar ou visualizar manchas de poluição é muito útil, porém, não permite uma definição do volume vazado e de sua composição (óleo cru, combustível ou derivados diversos de hidrocarbonetos). Na figura 7, pode-se observar uma foto de satélite onde houve um derramamento no mar Mediterrâneo.



**Figura 7: Derrame de óleo no Mar Mediterrâneo no Líbano (região de Beirute). A imagem da esquerda é do dia 3 de agosto de 2006, onde se podem observar as manchas escuras de óleo próximo à costa. A imagem da direita é após 16 dias, onde é possível ver a diminuição da mancha que foi espalhada pelas correntes marinha por uma vasta área de mar.**

**Fonte: Adaptado de ZKI (2013).**

Devido à variedade de produtos derivados de petróleo, muitos fatores devem ser considerados para ações de controle e descontaminação do meio ambiente. A localização

geográfica, logística de transporte, toxicidade do produto, climatologia, treinamento da equipe e local para destinação temporária dos resíduos, são algumas variáveis a serem consideradas .

Sistemas de monitoramento em tempo real são capazes de detectar e definir a espessura da camada de petróleo presente em água do mar, bem como, determinar a localização do ponto contaminado. Koulakezian e seus colaboradores desenvolveram um dispositivo optoeletrônico, embarcado, que é capaz de determinar a existência de poluentes na linha da água com camada a partir de 1 cm de espessura. O diagrama em blocos da figura 8 apresenta os módulos referentes ao dispositivo de sensoriamento embarcado remoto. Este equipamento é disposto em quatro módulos principais (KOULAKEZIAN et al., 2009).

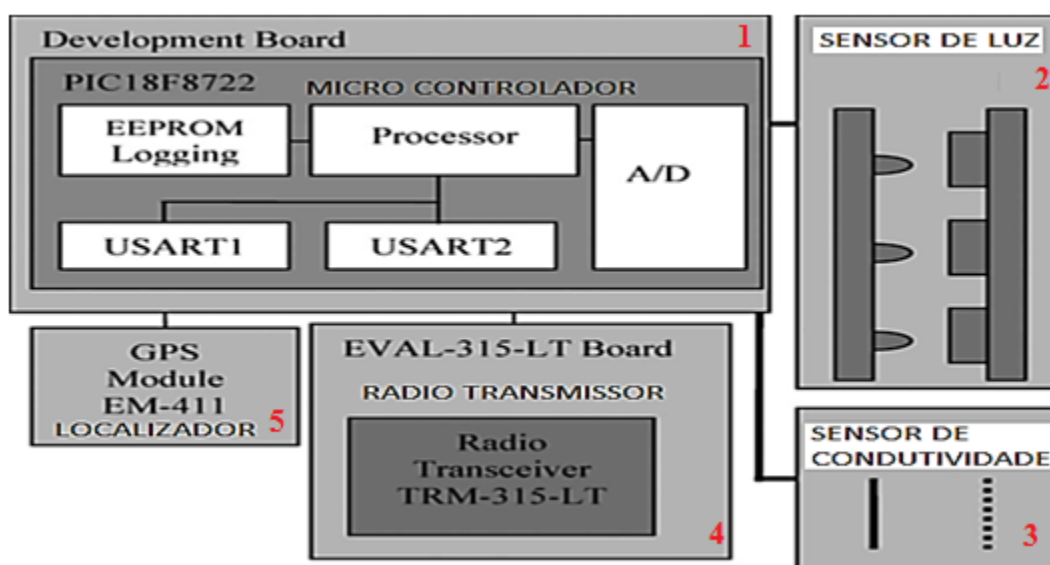


Figura 8: Diagrama em blocos do detector de espessura da camada de poluente. 1 – Módulo microcontrolador; 2 – Transdutor de luz baseado em um arranjo de LEDs e fotossensores; 3 – Transdutor de condutividade baseado em uma rede de sensores elétricos; 4 – Módulo comunicador baseado na emissão de ondas de rádio; 5 – Módulo localizador GPS baseado em localização por satélite.

Fonte: Adaptação de Koulakezian et al., (2009).

O primeiro módulo é o circuito microcontrolador PIC18F8722, que contém o programa que avalia os dados obtidos dos dois conjuntos de transdutores. Esses dados analógicos são convertidos para o formato digital através do conversor analógico – digital do microcontrolador.

Este microcontrolador possui uma EEPROM (*electrical erasable program read only memory*), onde ficam armazenados os programas de inicialização e o algoritmo de análise. As

duas interfaces seriais RS-232 que fazem a comunicação com os dispositivos de transmissão e localização do equipamento também estão no microcontrolador.

O segundo módulo é o transdutor óptico. Este componente utiliza três LEDs de emissão na faixa entre 440 e 490 nm, direcionados para uma rede de fotossensores composta por fotodiodos que, devido à diferença na propagação da luz nos diferentes meios (ar, óleo e água) a que esse sensor se submete, diferentes níveis de radiação são detectados pelos fotodiodos e enviados para o microcontrolador através do conversor analógico – digital.

O terceiro módulo também é um transdutor, porém este se baseia na diferença de condutividade que cada meio apresenta em relação aos outros. Desta forma, a rede de sensores detecta uma maior ou menor intensidade do sinal emitido em função da diferença do meio pelo qual o sinal está trafegando. Este sinal é enviado para o microcontrolador através do conversor analógico – digital.

O quarto módulo é um emissor de ondas de rádio modelo TRM – 315 – LT. Este módulo de comunicação é capaz de transmitir as informações que estão sendo processadas e enviadas do microcontrolador pela interface serial do mesmo. Este módulo de comunicação por rádio recebe os dados do microcontrolador, modula esta informação e a envia, possibilitando com isso o monitoramento em tempo real desta região.

O quinto e último módulo é um GPS, que determina a localização de onde este equipamento está posicionado, e através da segunda interface serial do microcontrolador essa informação é passada para o sistema de rádio que, junto com os dados da avaliação da água, envia os dados de posicionamento para que a região de monitoramento seja conhecida, fazendo com que o monitoramento seja eficiente. Em caso de alteração no posicionamento do dispositivo, este atualiza os dados de localização.

O dispositivo utiliza dois métodos de medição que dependem da diferença entre as características do óleo e da água. A diferença na absorção de luz azul é detectada usando um sensor de luz, e a diferença na condutividade eléctrica é detectada usando uma matriz de condutância.

O movimento ondulatório do mar apresenta alterações no comportamento do sensor de condutividade. Sendo assim, para a utilização deste módulo em situação real, algum método de estabilização da amostra deve ser considerado (KOULAKEZIAN et al., 2009).



A figura 9 apresenta as estruturas do sensor, é possível visualizar o conjunto de LEDs do transdutor óptico e a barra do medidor de condutividade do meio. A camada de óleo visualizada nesta figura é espessa, desta forma a detecção por este dispositivo é viável tendo em vista que de acordo com as especificações, a camada mínima de detecção é de 1 cm (KOULAKEZIAN et al., 2009).

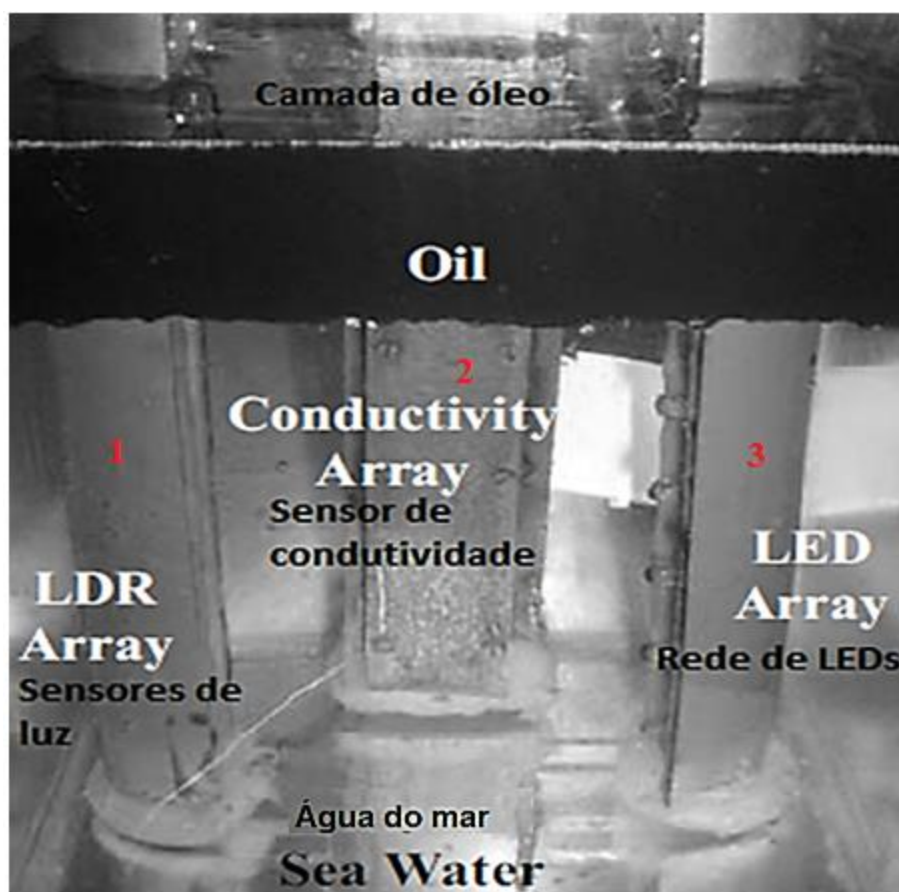


Figura 9: Protótipo de teste da espessura da camada de óleo. 1 – Barra com fotossensores em alinhados verticalmente; 2 – Barra de sensores de condutividade; 3 – Barra de LEDs direcionados para os fotossensores.

Fonte: Adaptação de Koulakezian et al., (2009).

Os sensores baseados em fibra óptica iniciaram seu desenvolvimento nos anos 60. Os primeiros trabalhos baseados nessa tecnologia surgiram nos anos 70. Existem dois tipos de sensores baseados em fibra óptica, o intrínseco e o extrínseco. No primeiro, o elemento sensor está gravado na própria fibra óptica como as redes de período longo (LPG – Long Period

Grating) e as redes de Bragg (FBG – Fiber Bragg Grating). O segundo utiliza a fibra óptica para captação e transporte da medida feita por um sensor externo até o equipamento de quantização como um interferômetro Fabry-Perot, que monitora a reflexão de Fresnel no final da fibra.

Os sensores baseados em redes de período longo, além de serem sensíveis à variação de temperatura e tensões longitudinais, são sensíveis ao índice de refração do meio circunvizinho à rede, possibilitando, através desta característica, o monitoramento de concentrações químicas do meio (BHATIA & VENGSARKAR, 1996).

Baseado na capacidade que uma rede de período longo gravadas em fibra óptica tem de monitorar o índice de refração de um ambiente, um sensor foi estudado e desenvolvido para detecção de gasolina na mistura com água. O índice de refração do meio sofre alteração em função da adição de gasolina em um ambiente hídrico, ou da mistura dos gases butano e propano ao ar atmosférico. O comportamento físico do índice de refração pode ser um fator na detecção de poluição por hidrocarbonetos no meio ambiente. O gráfico da figura 10 demonstra a viabilidade da utilização desta técnica como base no desenvolvimento de um sensor de gasolina na água baseado na variação do índice de refração, utilizando uma LPG como elemento sensor intrínseco em fibra óptica (KAMIKAWACHI, 2004).

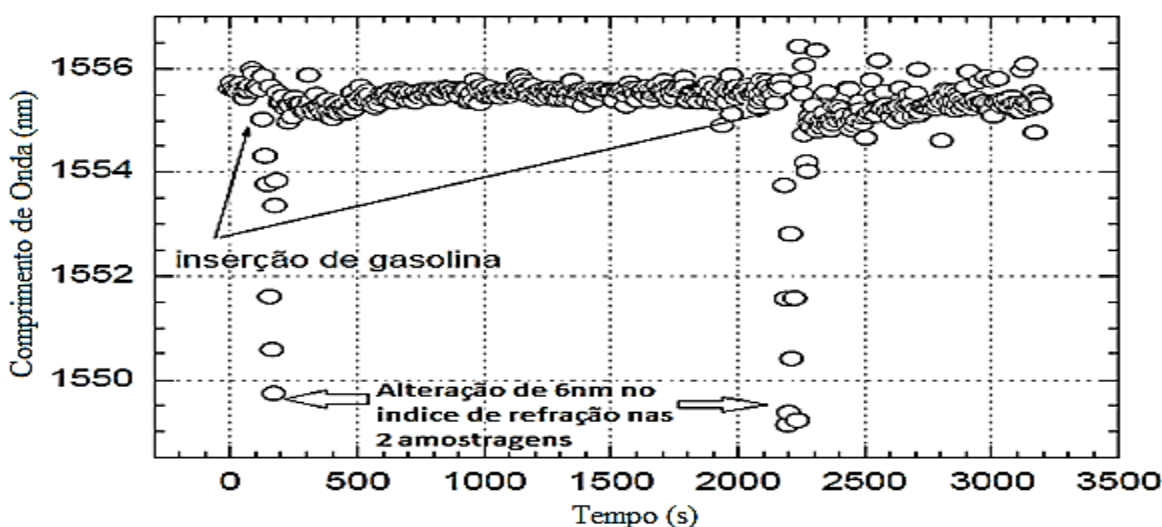


Figura 10: Medida do índice de refração em função do tempo. Em dois pontos foi adicionado gasolina à mistura e observado uma alteração no índice de refração do meio circunvizinho.

Adaptação de Kamikawachi, (2004).

Estudos dos índices de contaminação das águas do mar estão sendo feitos nas mais diversas regiões do planeta. As técnicas aplicadas para esta análise estão relacionadas com o grau

de sensibilidade que se espera de um sistema, e com a maneira com que este sistema comunica a possível contaminação do meio monitorado.

Patente como a de número (US4674879 A), que data do mês de junho de 1987, descreve um equipamento que tem capacidade de detectar a presença de óleo na água do mar com uma resolução de 150 PPM (partes por milhão). Este dispositivo utiliza uma técnica óptica de detecção, além de descrever um método para eliminar erros gerados por partículas sólidas suspensas na água do mar, como a ferrugem (GREGORIG & PARRY, 1987).

Por meio da utilização de dois conjuntos de fotossensores posicionados em ângulos diferentes e aplicando uma luz de espectro estreito na amostra de água, este sensor é capaz de diferenciar as partículas de óleo das de sólidos em suspensão. De acordo com essa patente, sensores de óleo na água funcionam basicamente com a atenuação da potência do sinal de luz por dispersão. Porém, quando os níveis de contaminação são muito baixos, na casa de centenas de PPM, a avaliação direta é extremamente prejudicada pela influência de outras substâncias em suspensão. Para compensar esta influência utilizou-se a detecção da luz em ângulos diferentes, com a finalidade de gerar uma informação de compensação de erro (GREGORIG & PARRY, 1987).

Um estudo realizado por cinco anos, na baía do Almirantado, na península Antártica, utilizou a técnica de espectrofotometria de fluorescência para determinar a quantidade de poluentes derivados de hidrocarbonetos presentes na água do mar.

Através da técnica de espectrofotometria de fluorescência é possível detectar e mensurar a presença e o volume de poluentes com uma sensibilidade a partir de 70 ng/L. Porém, esta técnica possui algumas particularidades que dificultam sua utilização em sensores em tempo real. O tempo de vida (período de emissão da luz após excitação) é na faixa de dezenas de nanossegundos, isso exige uma instrumentação eletrônica sofisticada. A faixa de emissão do espectro de luz de hidrocarbonetos é muito próxima à da atividade biológica em águas marinhas, podendo assim gerar erro de interpretação na leitura dos dados. O método não caracteriza a substância em questão em nível molecular. Desta forma, não determina que composto de hidrocarboneto está presente. A oxidação das moléculas de hidrocarbonetos, que ocorre durante o transporte para o laboratório, diminui a emissão, fazendo com que não corresponda ao nível de contaminação da água (BÍCEGO et al., 2003).

A fluorescência é um fenômeno químico em que um composto absorve a luz em um determinado comprimento de onda e, após essa excitação, emite essa energia também em forma de radiação eletromagnética, porém com um comprimento de onda maior, ou seja, de menor energia. A diferença entre a energia absorvida e a emitida, se dá pela perda por calor e dispersão.

Quando os compostos fluorescentes são bombardeados com a luz, uma parte da energia é absorvida pela excitação de elétrons para estados mais elevados de energia. Uma vez que a fonte de luz é removida, os elétrons excitados voltam para o seu estado fundamental, emitindo luz durante este processo. Este fenômeno é muito semelhante ao que faz alguns materiais brilharem no escuro, porém na fluorescência o período de tempo de emissão (tempo de vida) é muito curto.

Os hidrocarbonetos líquidos derivados de petróleo possuem faixas de emissão de luz por fluorescência conhecidos.

Normalmente a luz absorvida está na faixa ultravioleta e a luz emitida está na faixa do visível. Por exemplo, os óleos absorvem luz, tipicamente entre 300 e 400 nm e emitem luz na faixa de 450 a 650 nm (CHASE et al., 2005).

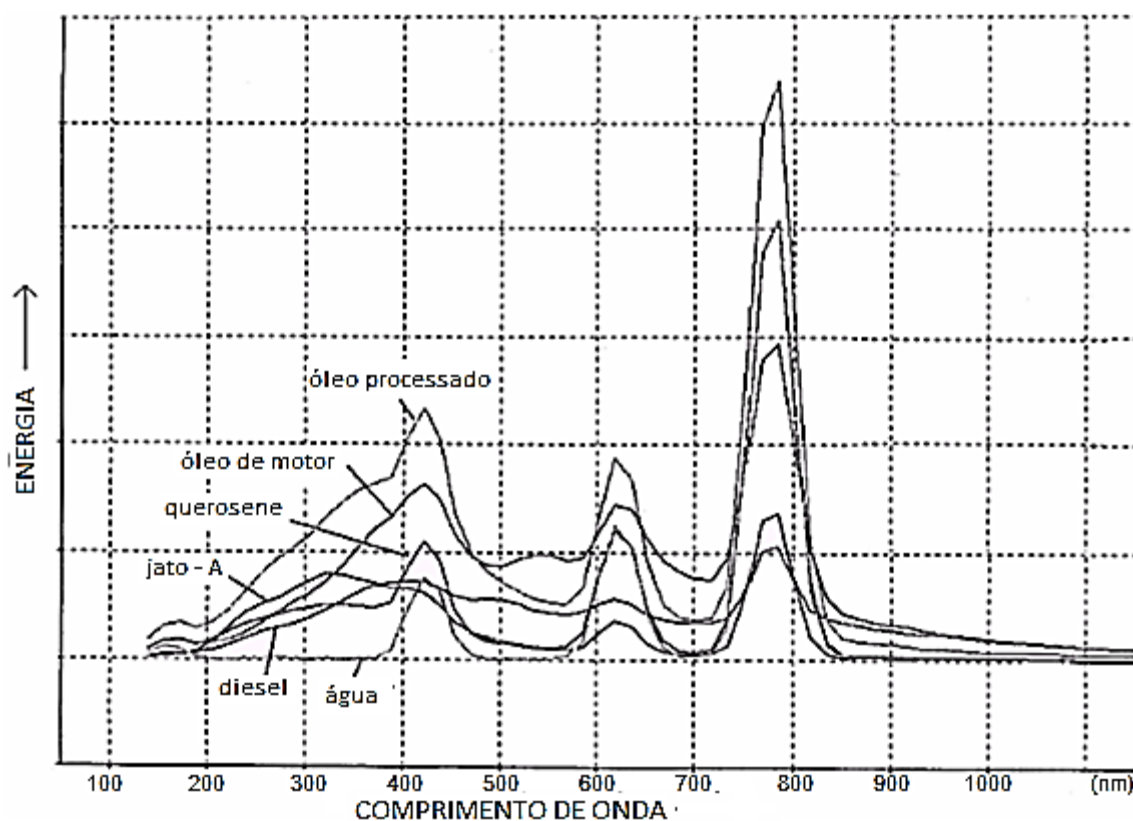
A detecção da fluorescência de substâncias líquidas, não é uma tecnologia nova. Muitos sistemas usam espectroscopia de fluorescência como técnica de avaliação de soluções. Outros sistemas empregam métodos semelhantes de detecção. Porém, estes tem contato direto com o composto líquido que está sendo monitorado. Os dispositivos imersos ou que tenham contato com a água requerem manutenção por serem suscetíveis à contaminação biológica e detritos inerentes com a implantação na água.

O equipamento de nome Slick Sleuth™ é um dispositivo óptico que é instalado acima da água, não tendo contato direto com a mesma. Este aparelho é imune a efeitos incrustantes ou que alterem as leituras da monitoração realizada.

O equipamento utiliza uma lâmpada de xenon de alta potência que emite uma radiação eletromagnética da faixa do UVB (190 nm) até o IR (1200 nm). Esta luz é então filtrada e concentrada em um feixe cônico. Somente os comprimentos de onda de luz desejados são projetados sobre a área alvo. Esta radiação incidente excita os elétrons das moléculas de óleo que possam estar sob a água da área alvo e, subsequentemente, emite luz por fluorescência com comprimentos de onda característicos de cada tipo de substância. A luz que retorna para o equipamento é filtrada por um conjunto óptico, permitindo que apenas os comprimentos de onda

pertinentes à fluorescência de hidrocarbonetos sejam captados e processados pelos fotodetectores do Slick Sleuth™ (CHASE et al., 2005).

A figura 11 ilustra a caracterização inicial de óleos, quando expostos a uma fonte de luz UV de banda larga. Os resultados são de ensaios realizados durante o desenvolvimento do instrumento. Os testes foram conduzidos em laboratório utilizando diferentes equipamentos para detecção. Estes resultados apresentaram uma estimativa representativa ou de referência para fluorescência de hidrocarbonetos derivados de petróleo (CHASE et al., 2005).



**Figura 11: Caracterização da fluorescência de hidrocarbonetos em água.**

Fonte: Adaptação de Chase et al., (2005).

Devido aos resultados da experimentação em laboratório, uma fonte de luz xenon foi selecionada para integrar o sensor. Este *flash* xenon foi muito eficaz como a fonte de luz utilizada para o desenvolvimento do sensor Slick Sleuth™ (CHASE et al., 2008).

Um dos principais critérios para desenvolver o conjunto sensor é que a saída permita a detecção de pequenas quantidades de óleo na superfície, à distância máxima considerada de

cinco metros acima da superfície alvo. O limite superior para a detecção foi fixado em cinco metros. Porém, alguns testes realizados confirmaram que esta detecção pode ter uma distância máxima estendida no futuro próximo (CHASE et al., 2005).

Outros componentes críticos necessários para o aumento da sensibilidade e distância máxima são os conjuntos ópticos que captam e focam a luz recebida nos detectores, bem como o conjunto de filtros que selecionam os comprimentos de onda desejados de acordo com a substância a ser detectada (CHASE et al., 2005).

Este equipamento utiliza interfaces padrão de comunicação serial. Sendo assim, a utilização de tecnologias sem fio é de fácil aplicação para a leitura dos dados adquiridos pelo sensor. A figura 12 apresenta uma unidade instalada na baía de San Diego e que utiliza luz do sol para recarga das baterias de alimentação do módulo.



**Figura 12: Sensor Slick Sleuth™ com células fotoelétricas e comunicação por rádio frequência.**

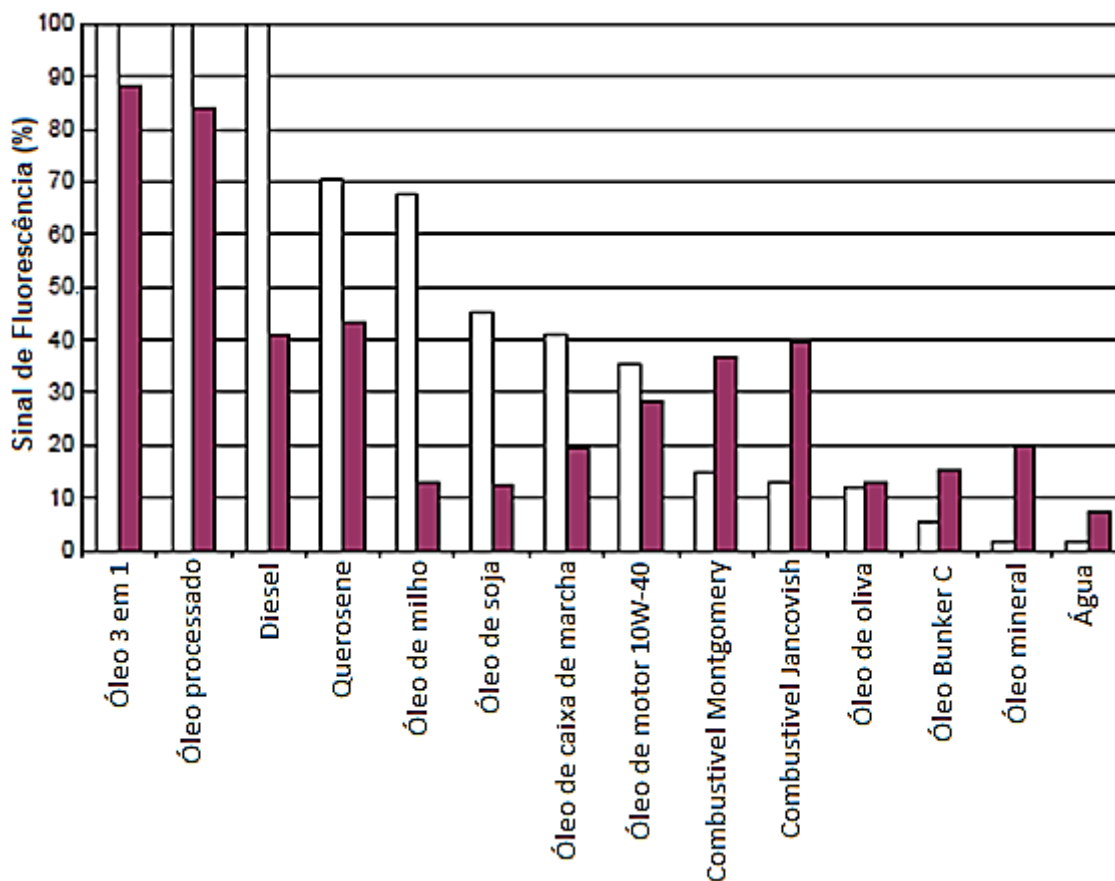
**Fonte: Adaptação de Chase et al., (2005).**

Este equipamento foi testado para a detecção de diferentes tipos de compostos líquidos na água. O método utilizado para avaliar a eficiência do dispositivo foi uma variação de um modelo de qualidade da água desenvolvido pela (US-EPA)<sup>1</sup> certificado para a detecção de combustíveis

---

<sup>1</sup> A EPA é a agencia Americana que regulamenta e disponibiliza métodos de avaliação de poluição do ar, água e solo.

de jato. A figura 13 apresenta os resultados obtidos a 1,6 metros de distância, onde as barras claras apresentam o resultado do Slick Sleuth™ e as escuras do dispositivo óptico certificado pela agência americana. Ambos apresentam o nível de captação da radiação de fluorescência de cada composto (CHASE et al., 2008).



**Figura 13:** Níveis do sinal de fluorescência captado pelo equipamento Slick Sleuth para diferentes substâncias (barras claras), em comparação com o equipamento de referência (barras escuras).

Fonte: Adaptação de Chase et al., (2008).

Os sistemas de monitoramento de acidentes ambientais com hidrocarbonetos derramados no mar servem de alerta para averiguação e determinação de que ação deve ser tomada para a limpeza e recuperação da área atingida. Técnicas químicas de absorção do óleo são utilizadas para o processo de limpeza da água.

Uma técnica simples e eficiente de remover manchas de petróleo da água do mar foi utilizada no golfo do México em 2010. Tal técnica baseia-se em espalhar sobre o petróleo derramado a glicerina do Biodiesel em pó. Esta mistura transforma-se em uma massa plástica flutuante, em que cada tonelada aplicada deste produto pode remover 23 toneladas de óleo. O processo reverso é possível e assim não se perde a matéria prima e a cadeia produtiva não é interrompida (PEZESHKI et al., 2000).

#### 2.4.3 TÉCNICAS ÓPTICAS PARA CONTROLE DE QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS

A adulteração de combustíveis como a gasolina, que ocorre com frequência em postos de combustível em todo o território nacional, é também um fator de grande impacto ambiental. Isto ocorre pela emissão de gases tóxicos durante a queima. Este problema também acarreta impacto financeiro para o usuário deste combustível adulterado, por causar danos mecânicos aos motores dos carros.

Estudos realizados pela Petrobrás e pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) mostram que grande parte destas adulterações é feita com a adição de álcool anidro acima dos níveis permitidos, ou com a adição do solvente benzina industrial à gasolina (a queima deste solvente é nociva ao meio ambiente).

Utilizando-se da técnica da absorção da luz (espectrofotometria), pode ser levantado o espectro de transmitância da gasolina pura ou quando adulterada com excesso de álcool. O coeficiente de absorção destes compostos em função do comprimento de onda incidente é diferente, sendo assim, esta técnica se torna viável para avaliação da qualidade deste combustível.

A característica singular de absorção da luz em um determinado comprimento de onda que cada substância possui, viabiliza uma técnica de avaliação de compostos que é capaz de determinar sua pureza ou não, bem como, o percentual da presença de substâncias misturadas na solução avaliada. A figura 14 apresenta a transmitância na faixa de comprimento de onda entre 400 nm e 450 nm, em que foi adicionado álcool em percentuais determinados (PROENÇA & PETINATI, 2008).



A espectrofotometria de compostos em estado líquido tem a capacidade de identificar níveis percentuais de diluição de uma substância em outra, como apresentado na figura 14, em que a concentração de álcool na gasolina foi aumentada em 5% e 10%. A faixa do espectro de radiação eletromagnética pode apresentar a alteração da concentração de uma substância em pontos diferentes do espectro.

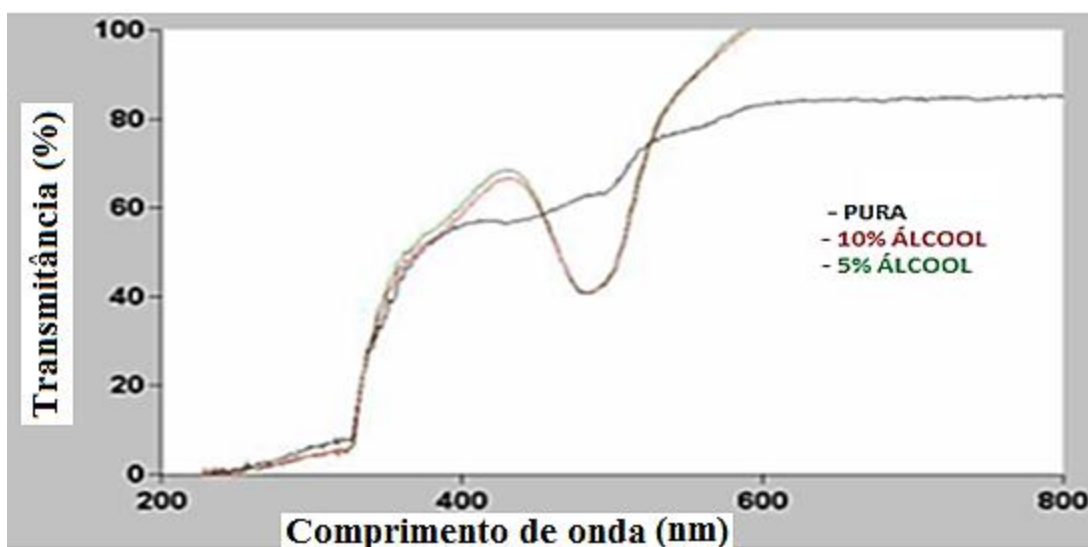


Figura 14: Espectro da transmissância da gasolina pura e adulterada com etanol.

Fonte: Adaptado de Proença & Petinati (2008).

A espectrofotometria também está sendo aplicada para avaliação de biocombustíveis. A maior parte deste tipo de combustível alternativo é a mistura de óleos vegetais a produtos já utilizados como diesel ou variedades de álcool.

A utilização de biocombustíveis como uma alternativa aos combustíveis fósseis vem crescendo e dividindo a opinião na questão da utilização de alimentos para geração de energia.

É importante manter a qualidade do produto oferecido e os padrões ambientais elevados, a fim de promover a aceitação dos biocombustíveis. Um equipamento de teste analítico e portátil baseado em espectrofotometria é capaz de fornecer laudos em tempo real da qualidade da mistura de biocombustíveis aos combustíveis tradicionais.

Os sensores que atuam na faixa do infravermelho oferecem um método rápido de análise para avaliar misturas e as proporções de cada combustível na mistura. Este tipo de equipamento é um recurso valioso para os distribuidores de combustíveis, fabricantes de motores, operadores de

frotas e agências reguladoras. Através da análise dos padrões na faixa do infravermelho é possível vistoriar produtores de biocombustíveis com uma maneira fácil de medir os percentuais de óleo e gordura em águas residuais. Com os dados dos limites de descarte calibrados em equipamentos portáteis, é possível verificar se a água residual de uma fábrica está acima dos limites regulamentados (RINTOUL, 2009).

A alteração evidente e em uma faixa estreita do espectro de radiação no infravermelho observado na figura 15 e 16, apresenta de forma clara o potencial de utilização da técnica de espectrofotometria por absorção na região do visível, como uma alternativa viável para a caracterização de compostos e misturas em soluções nas quais existem substâncias variadas (RINTOUL, 2009).

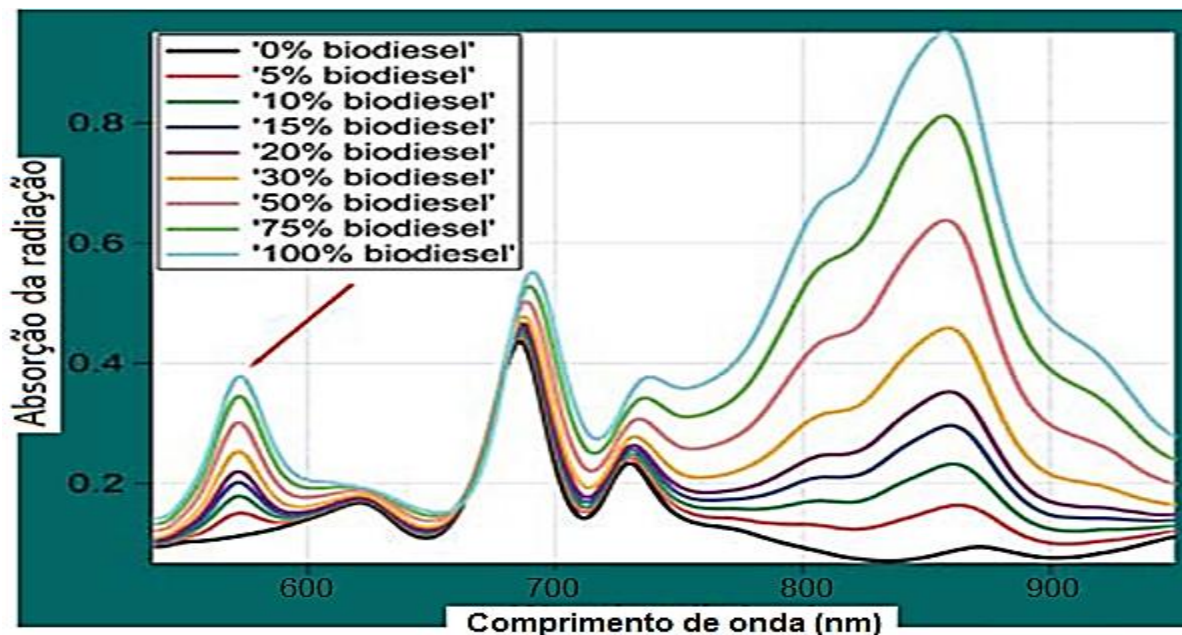


Figura 15: Gráfico referente a adição de biodiesel no diesel comum para avaliação da variação da absorção da energia eletromagnética, a faixa mais pertinente para diferenciação está entre 830 e 860 nm.

Fonte: Adaptado de Rintoul, (2009).

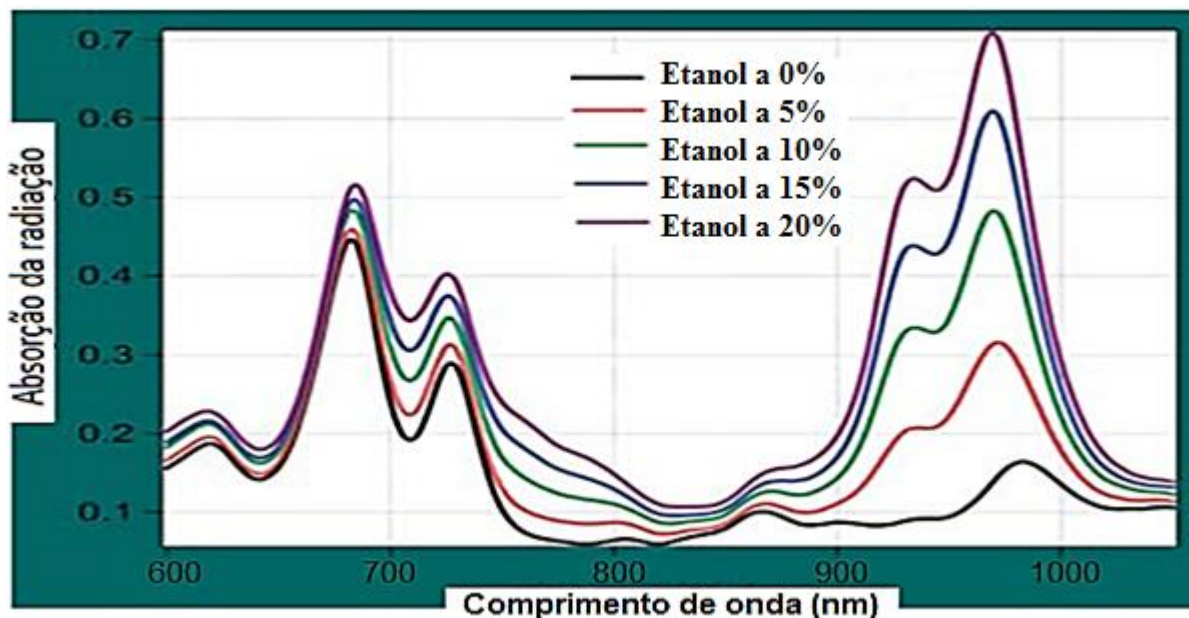


Figura 16: Gráfico referente a adição de etanol na gasolina comum para avaliação da variação da absorção da energia eletromagnética, a faixa mais pertinente para diferenciação está entre 970 e 980 nm.

Fonte: Adaptado de Rintoul, (2009).

Técnicas de monitoramento da qualidade da gasolina podem apresentar erros nos seus padrões de análise em função dos diferentes compostos não adulterantes adicionados (detergentes, corantes, etc.), bem como a alteração no percentual de álcool na mistura legalmente especificado. Desta forma é necessário realizar a calibração dos equipamentos.

Amostras de gasolina em conformidade apresentam uma faixa restrita no seu índice de refração, porém algumas amostras de gasolina adulterada também ocupam esta faixa de índice de refração, tornando necessária a adoção de outros parâmetros físicos para diferenciação. As grandezas físicas como índice de refração e transmitância pertinentes a certa substâncias, quando combinadas em um sistema de monitoramento, podem alcançar altos índices de acerto no que se refere à conformidade do composto amostrado.

Um sistema composto por uma LPG atuando como transdutor de índice de refração combinado com uma estrutura de rede neural artificial que “supervisiona” as variáveis de entrada, apresenta um resultado positivo e bem promissor no que diz respeito ao monitoramento da qualidade da gasolina, desta maneira é possível desenvolver um sensor embarcado em veículos que podem avaliar o combustível em tempo real (POSSETTI, 2009).

Neste capítulo foram apresentados os impactos causados pelos acidentes com hidrocarbonetos derramados no mar, as consequências financeiras que isso gera para a sociedade e as providências que estão sendo tomadas em diversas áreas para o controle destes incidentes.

Também foram abordados alguns estudos que utilizam diferentes métodos ópticos para o monitoramento de substâncias líquidas. O foco ambiental, que é o fator de preocupação neste trabalho, apresenta grande quantidade de situações onde o monitoramento óptico mostra-se bastante eficaz e viável para ser aplicado em larga escala, como na ocorrência de derramamento de substâncias na água, queima de misturas fora das especificações, volume de petróleo derramado no mar, avaliação de biocombustíveis e qualidade de combustíveis, dentre outras.

## CAPÍTULO 3

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica da técnica da espectrofotometria utilizada para a detecção de hidrocarboneto na água, a tecnologia empregada no espectrofotômetro, bem como, a teoria física que descreve o fenômeno seletivo das substâncias na absorção da radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda.

#### 3.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA ESPECTROFOTOMETRIA

A interação da radiação eletromagnética com a matéria apresenta um comportamento diferenciado para cada tipo de substância em nível molecular. Desta forma, é relevante sugerir um estudo que apresente modelos de comportamentos onde se possa determinar que tipo de substância pode ser verificada através do espectro eletromagnético obtido a partir da interação da radiação com a matéria. Esta interação que determina uma absorção ou transmitância diferente para cada tipo de molécula está associada aos princípios da mecânica quântica.

Cada molécula tem características físicas diferentes, distâncias internucleares e os ângulos formados entre as ligações atômicas. Estas características determinam o comportamento vibracional e rotatório de uma molécula. Este fenômeno é conhecido como movimento de roto-vibração molecular (BASSI, 2001; CÔCCO, 2008).

Na teoria quântica a energia transmitida por uma onda eletromagnética é composta de fótons, que são elementos discretos e que tem uma energia quantizada. Desta forma, a quantidade de energia de cada fóton é diferente para cada comprimento de onda eletromagnética de acordo com a equação:

(1)

$$W=h \cdot f$$

Onde:

- $W$  é a quantidade de energia do fóton;
- $f$  é a frequência da radiação em hertz;
- $h$  é a constante de Planck.

Assim, a quantidade de energia contida num fóton de radiação é inversamente proporcional ao comprimento de onda eletromagnética.

Cada molécula possui um modo vibracional singular, sendo assim só pode emitir ou absorver energia em quantidades quantizadas ou discretas. Desta forma, a mesma só pode interagir com uma faixa específica de comprimentos de onda. O comportamento de emissão ou absorção de cada molécula pode ser descrito por seu espectro (PESSOA JR, 2010).

O espectro de uma substância é obtido utilizando-se de um espectrofotômetro. Uma curva referente à absorção ou transmitância (grandezas percentuais complementares) versus um comprimento de onda, geram as coordenadas x, y do gráfico. A posição da absorção é determinada pelo comprimento de onda da radiação onde a energia é igual à necessária para que a transição eletrônica ocorra.

As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A intensidade da absorção depende de dois fatores essenciais: a probabilidade de a transição eletrônica ocorrer em uma molécula quando submetida a uma radiação monocromática (energia quantizada), e da energia dos orbitais.

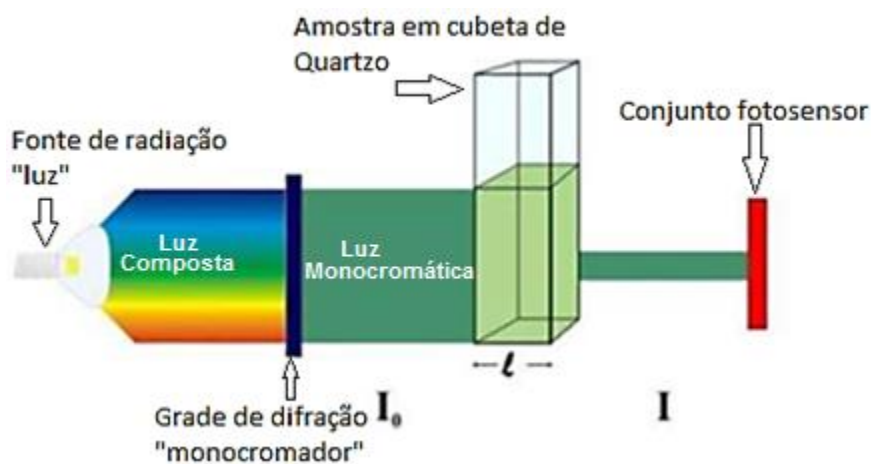
### 3.2 ESPECTROFOTÔMETRO

O espectrofotômetro é um equipamento capaz de gerar um feixe de radiação monocromática (comprimento de onda determinado) e incidir este feixe em uma determinada amostra, bem como detectar o percentual dessa energia aplicada que foi absorvida pela substância em questão.

A maioria destes equipamentos possuem os seguintes módulos na sua estrutura:

- Uma fonte de radiação eletromagnética;
- Componentes ópticos que difratam e selecionam um comprimento de onda;
- Lentes que direcionam a radiação para a amostra;
- Uma câmara escura para posicionamento das amostras sem interferência da luz externa;
- Um ou mais sensores ópticos de acordo com a sensibilidade do equipamento.

O funcionamento do espectrofotômetro segue as etapas da figura 17. Uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpadas que contenham todos os comprimentos de onda da faixa de varredura do equipamento) emite essa luz que é direcionada para o monocromador. Através da difração da luz composta é retirado apenas o comprimento de onda desejado. Após está filtragem, um conjunto óptico direciona esta luz monocromática para a câmara escura onde a amostra está confinada em recipientes transparentes ao comprimento de onda que esta sendo aplicado. Quando a radiação atravessa a amostra, ocorre o fenômeno da absorção desta energia proporcionalmente à quantidade de moléculas que sofrem influência deste comprimento de onda. O feixe de luz monocromática restante será captado pelos sensores ópticos do equipamento. Esta energia é o percentual de radiação que atravessou a amostra em relação à potência incidida.



**Figura 17: Modelo de funcionamento de um espectrofotômetro.**

Fonte: Adaptado de Atvars & Martelli (2002).

### 3.2.1 FONTE DE RADIAÇÃO

A fonte emissora de radiação eletromagnética utilizada por espectrofotômetros de absorção são lâmpadas que emitem luz no espectro conhecido como óptica. Por esta razão, essa técnica é chamada de espectroscopia óptica. Quando essa fonte emite radiação na região do visível, essa radiação é chamada de luz.

Para que um equipamento espectrofotômetro opere de forma adequada, a fonte de radiação deve emitir uma intensidade constante em toda a faixa de comprimento de onda de

varredura do equipamento, ter baixo nível de ruído e se manter estável durante longos períodos de utilização.

A faixa de varredura da maioria dos espectrofotômetros inicia no ultravioleta (UVB), próximo a 200 nm, até a faixa do infravermelho, próximo a 1000 nm. Desta forma, uma única lâmpada não satisfaz as condições de estabilidade e baixo ruído do equipamento. É comum a utilização de duas ou mais lâmpadas para a função de fonte emissora. As mais utilizadas são as lâmpadas de deutério, que tem um tempo de vida estimado em 1000 h, para excitação na faixa do ultravioleta abaixo de 350 nm; e lâmpadas de tungstênio ou tungstênio-halogênio, com tempo de vida próximo a 10000 h, para as faixas de comprimento de onda acima de 350 nm (ATVARS & MARTELLI, 2002).

As figuras 18 e 19 apresentam o espectro de emissão da lâmpada de deutério e de tungstênio-halogênio, respectivamente.

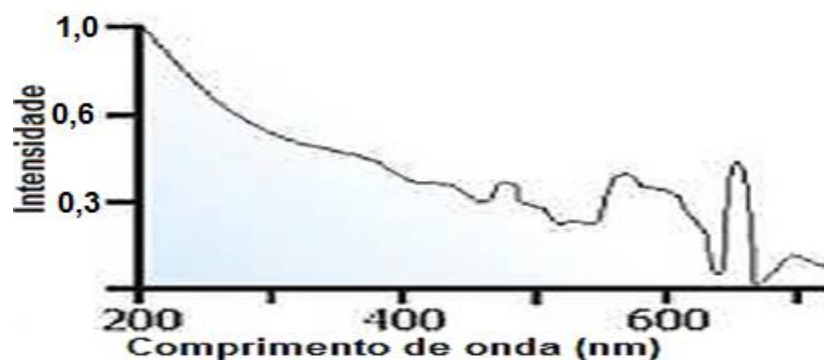


Figura 18: Espectro de emissão de uma lâmpada de deutério.

Fonte: Adaptado de Atvars & Martelli, (2002).

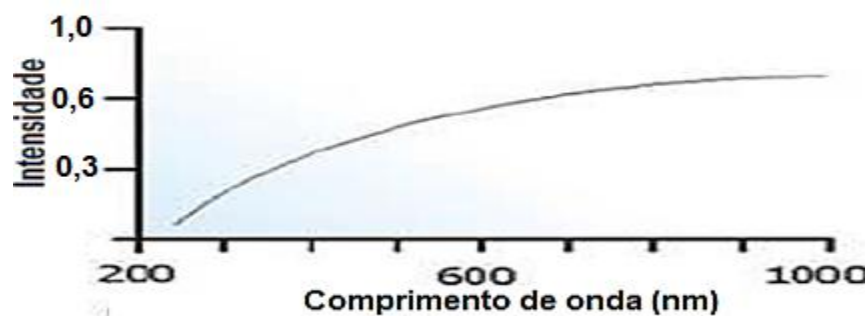


Figura 19: Espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio-halogênio.

Fonte: Adaptado de Atvars & Martelli, (2002).



Nota-se uma intensa emissão da lâmpada de deutério, figura 18, na faixa até próximo a 400 nm, analisando as curvas de emissão de radiação das duas lâmpadas. A lâmpada de tungstênio-halogênio, figura 19, apresenta uma emissão crescente que, a partir de 400 nm, a intensidade se torna ideal para os requisitos do equipamento.

O espectrofotômetro realiza a troca da lâmpada que está sendo utilizada como fonte de radiação de forma automática. Desta forma, a operação não necessita interrupções e a troca é transparente para operador do equipamento.

Existem também lâmpadas específicas utilizadas como referência de escala e calibração do espectrofotômetro. A lâmpada de mercúrio, por exemplo, como se pode ver na figura 20, possui um espectro de emissão de comprimentos de onda bem definidos e conhecidos. Assim, o equipamento tem como ser calibrado utilizando estas referências como base (ATVARS & MARTELLI, 2002).

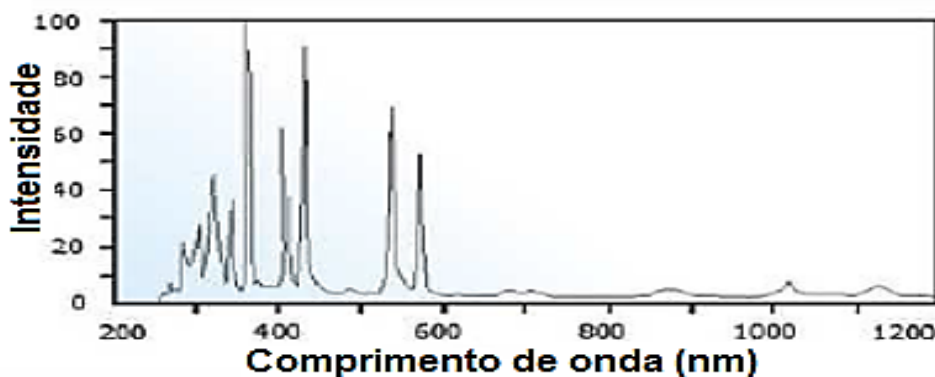


Figura 20: Espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio.

Fonte: Adaptado de Atvars & Martelli, (2002).

### 3.2.2 LED COMO FONTE DE RADIAÇÃO

Em meados do século XX, Henry Round percebeu que uma junção de semicondutor poderia gerar luz. O primeiro LED desenvolvido foi apresentado pelo russo Oleg Vladimirovich, próximo a 1920. Porém o mesmo foi descontinuado por ter sido ignorado pela comunidade científica da época. Estudos e experimentos desenvolvidos na Texas Instruments, pelos pesquisadores Bob Biard e Gary Pittman, identificaram que o Arseneto de Gálio emitia radiação

na faixa do infravermelho e assim estes pesquisadores foram considerados os inventores e os donos da patente (ZHELUDEV, 2007).

O diodo emissor de luz (*Ligth Emitting Diode* - LED) é basicamente um semicondutor que, quando polarizado diretamente, ou seja, quando sua barreira de condução é superada, uma corrente passa pela junção P-N e emite luz. Este fenômeno é conhecido como eletroluminescência. A radiação emitida por esse processo, não é monocromática, porém, possui uma faixa de comprimento de onda estreita e definida. Para estudos onde seja necessária a utilização de uma faixa de radiação específica, o LED se torna uma ótima alternativa, pois, demanda baixa potência, tem uma vida útil muito longa e é de baixo custo.

O elemento básico dos diodos e transistores é seu cristal semicondutor. Utilizam-se cristais de germânio ou silício na junção P-N destes componentes, porém, estes elementos são opacos em sua estrutura básica e grande parte da energia liberada por eles é na forma de calor. Em caso de alta potência, um radiador de temperatura é utilizado.

Os LEDs dissipam a maior parte da energia aplicada na polarização em forma de luz. Desta forma, outros compostos são utilizados como cristal semicondutor: o arseneto de gálio (GaAs), fosfeto de gálio (GaP), etc. A faixa de emissão da luz do LED, ou seja, a sua cor, depende diretamente do cristal utilizado na junção, como apresenta a tabela 2 (BOYLESTAD & NASHELSKY, 2004).

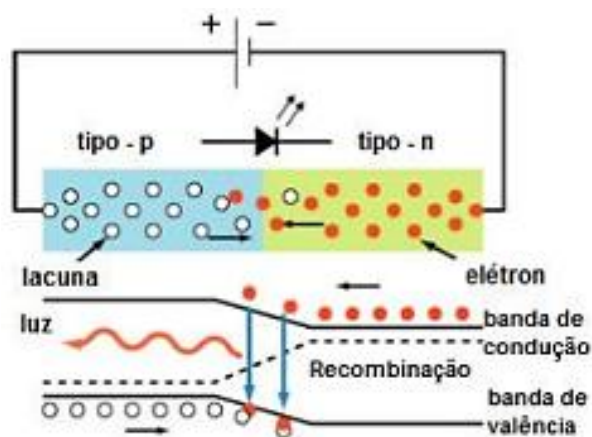
**Tabela 2: Cores básicas de LEDs, comprimento de onda, tensão direta e material.**

<b>Cor</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Tensão direta (V) (I=20 mA)</b>	<b>Material do LED</b>
Infravermelho	940	1,5	GaAlAs/GaAs
Vermelho	635	2	GaAsP/GaP
Verde	570	2	InGaAlP
Azul	430	3,3	SiC/GaN
Violeta	365	3,6	AlGaIn
Ultravioleta	280	3,8-4,0	AlN

**Fonte: Khan, (2006); Khan et al., (2008); Sakma (2013).**

Quando uma junção P-N é polarizada diretamente, como apresenta a figura 21, ocorrem recombinações entre elétrons e lacunas. Esse processo ocorre quando a energia dos elétrons

livres é liberada devido à recombinação do mesmo à lacuna. Esta energia pode ser dissipada em forma de fótons de luz ou de calor.



**Figura 21: Princípio de funcionamento de um LED.**

Fonte: Adaptado de Sakma, (2013).

A recombinação do elétron com uma lacuna em um cristal não opaco emite um fóton. De acordo com o efeito físico da eletroluminescência, a energia de um elétron é quantizada. Como o nível de uma camada eletrônica é sempre igual (níveis discretos), todos os elétrons que estejam nesta camada possuem a mesma quantidade de energia, sendo assim, quando recombinados, emitem um fóton de mesmo comprimento de onda. Os níveis de maior energia em uma junção são na banda de valência e na banda de condução, por consequência, elétrons nestes níveis dissipam maior energia na transição.

A ocorrência do efeito fotoelétrico tem maior probabilidade de ocorrer nos níveis energéticos mais próximos à banda de condução. As impurezas adicionadas ao cristal semiconductor podem ser escolhidas de forma que se possa determinar a quantidade de energia que será liberada pelo elétron na sua recombinação com uma lacuna (energia quantizada por níveis discretos). Desta forma, determina-se a faixa de comprimento de onda desejada que caracteriza a cor da luz emitida pelo LED.

Os LEDs operam com níveis de tensão entre 1,4 a 4,0 V, dependendo do comprimento de onda de emissão. Na tabela 2, observa-se a diferença de tensão de operação de cada LED e a característica evidente de que quanto menor o comprimento de onda  $\lambda$ , maior é a tensão de operação do LED (SAKMA, 2013).

O crescimento dessa tecnologia viabiliza a fabricação destes componentes com comprimentos de onda de espectro mais estreito, na faixa de UVA (ultravioleta A) e com potências elevadas. Esta característica é essencial para que o método de absorção seja viável. De forma que, apesar da perda de potência gerada pela exposição aos compostos, é possível captar o sinal resultante e quantificar a potência dissipada.

### 3.2.3 GRADES DE DIFRAÇÃO

Os componentes ópticos do espectrofotômetro são estruturas físicas que definem o tipo do equipamento. Existem dois tipos distintos de conjuntos ópticos: difração (prismas ou grades) e interferométricos.

Espectrofotômetros de absorção que operam na região do espectro conhecido como UV-Vis-Nir (ultravioleta, luz visível e infravermelho próximo), são sempre dispersivos e em sua grande maioria utilizam grades de difração (ATVARS & MARTELLI, 2002).

As grades que selecionam o comprimento de onda desejado utilizam a lei de difração de Bragg. Este componente difrata a luz e faz com que feixes de diferentes comprimentos de onda sejam direcionados para a amostra. Após esta radiação interagir com o composto em análise, sua transmitância é detectada e apresentada como valor percentual da potência máxima incidida na solução. O gráfico gerado pelo conjunto de dados adquiridos para cada leitura de absorção em função do comprimento de onda incidente é denominado espectro de absorção.

As grades de difração são componentes que possuem uma série de ranhuras, sendo estas as responsáveis pela difração da luz proveniente da fonte de radiação (lâmpada). A resolução do equipamento está diretamente relacionada com o número de ranhuras por milímetro. Quanto maior o número de ranhuras por unidade de área, maior é a resolução do espectrofotômetro.

### 3.2.4 DETECTORES

Após o processo de incidência da luz sob a solução amostrada, fotossensores detectam a intensidade de radiação remanescente. A curva de transmitância é a leitura desses valores captados.

Os detectores convertem o sinal luminoso captado, após este ser parcialmente absorvido pela solução, em um sinal elétrico proporcional à absorvância do soluto (SKOOG et al.,2002).

Existem diferentes grupos de espectrofotômetros quanto ao processo de detecção da radiação: os que utilizam um tubo fotomultiplicador, os que possuem um arranjo de fotodiodos e que possuem CCD (*charge coupled device*) ou dispositivo de carga acoplada.

### a) Fotodiodo

O fotodiodo é um componente sensível à incidência de luz em uma faixa de comprimento de onda. Quando um fóton atinge a região de depleção, sua energia “quebra” uma ligação covalente “gerando” um par (elétron, lacuna). A região P do cristal tem excesso de lacunas (por falta de elétrons) desta maneira torna-se positiva. Da mesma forma a região N do cristal possui excesso de elétrons, tornando-a negativa. O par (elétron, lacuna) gerado pela incidência de fótons corre para as regiões P e N gerando assim uma corrente inversa no fotodiodo. Na figura 23 é possível observar o aumento da corrente inversa em função do aumento da incidência de fótons na região de depleção, por unidade de área. Medindo-se a variação da corrente na saída do fotodiodo é possível calcular o nível de radiação que esta sendo captado por este componente, sendo assim, avalia-se a intensidade da luz incidente no cristal. A figura 22 apresenta a representação e a estrutura interna de um fotodiodo.

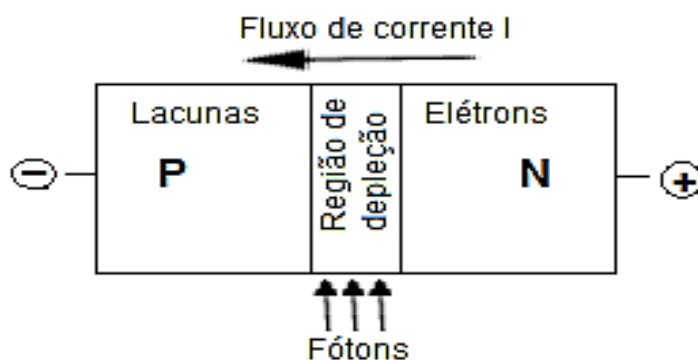


Figura 22: Estrutura interna de um fotodiodo.

Fonte: Autoria própria.

As curvas da figura 23 apresentam o comportamento de um fotodiodo. Quando o cristal semiconductor sofre a incidência da radiação, uma corrente reversa flui pelo componente proporcional à intensidade de luz na faixa do espectro de radiação de sensibilidade do fotodiodo.

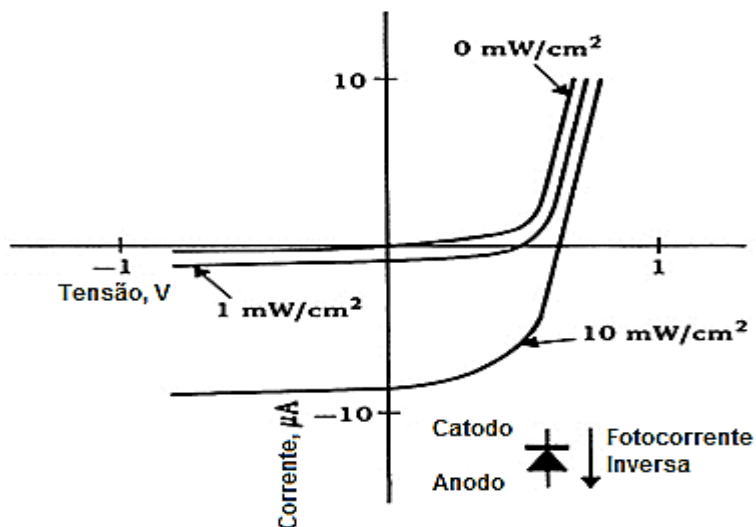


Figura 23: Curva de resposta à incidência de radiação no fotodiodo.

Fonte: Adaptado de Webster, (1998).

A figura 24 apresenta o esquema típico de um amplificador de transimpedância que é utilizado para a conversão de corrente do fotodiodo em tensão. A tensão de saída  $V_o$ , aplicando-se o conceito de terra virtual no amplificador operacional, é  $(R_f \cdot I_{CELL})$ , já que a tensão sobre o fotodiodo é zero.

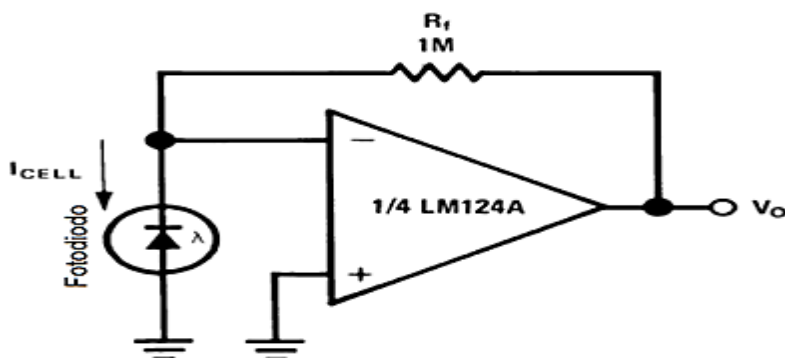


Figura 24: Amplificador de transimpedância utilizando um fotodiodo. Utilizando um amplificador operacional é possível converter o nível de radiação captada pelo fotodiodo em uma diferença de potencial de saída  $V_o$ .

Fonte: Adaptado de: National Semicondutores, (2000).

## b) Fotomultiplicador

O fotomultiplicador, figura 25 e 26, utilizam o princípio do efeito fotoelétrico como base para captação e quantização da radiação incidente. Tubos de vidro a vácuo são selados e possuem um fotocátodo (negativo), recoberto por material sensível à luz. Este componente, quando excitado por um fóton, emite elétrons que são acelerados no sentido do anodo (positivo). Estes elétrons quando acelerados, chocam-se com dinodos que possuem potencial elétrico mais alto. A cada colisão, novos elétrons são acelerados até o próximo dinodo. Este processo repete-se várias vezes dependendo do modelo do tubo fotomultiplicador. Este método de multiplicação por etapas está relacionado com o potencial aplicado ao tubo. A intensidade do sinal incidente pode ser multiplicada por até 300 vezes (CIEFUEGOS & VAITSMAN, 2000). Os tubos fotomultiplicadores são extremamente sensíveis à tensão de alimentação (na faixa de 1 kV). Através da medida da corrente que flui no anodo do tubo é possível calcular a intensidade de radiação incidente.

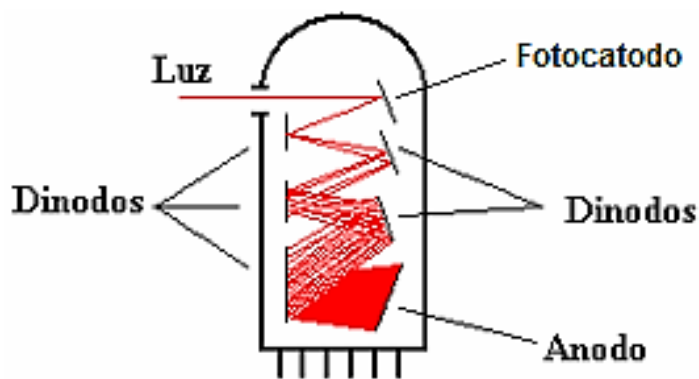


Figura 25: Estrutura interna de um tubo fotomultiplicador.

Fonte: Adaptado de Lopes, (2007).

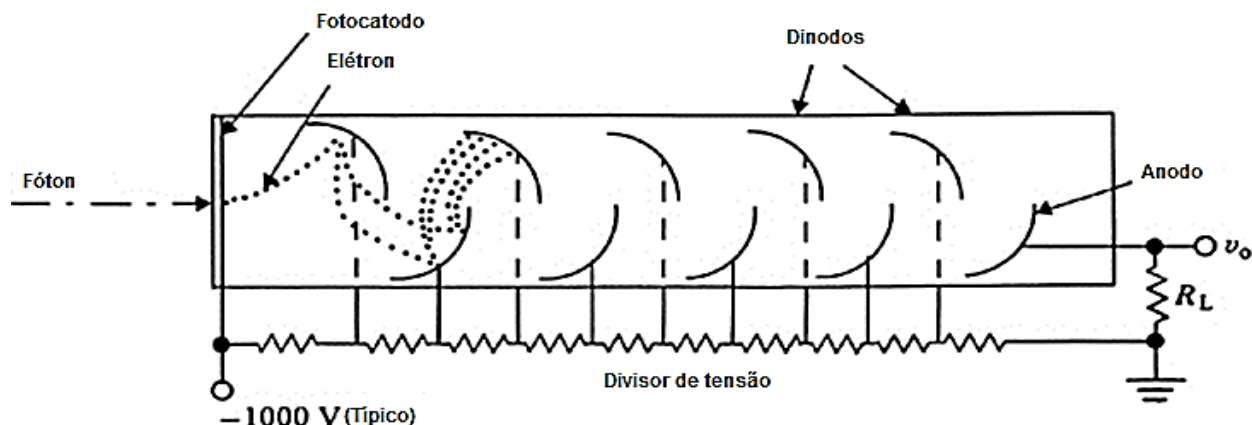


Figura 26: Esquema de entrada e divisor de tensão para a aceleração de elétrons no fotomultiplicador. A tensão de saída  $V_0$  é proporcional à corrente do anodo, e portanto, à luz incidente.

Fonte: Adaptado de Webster, (1998).

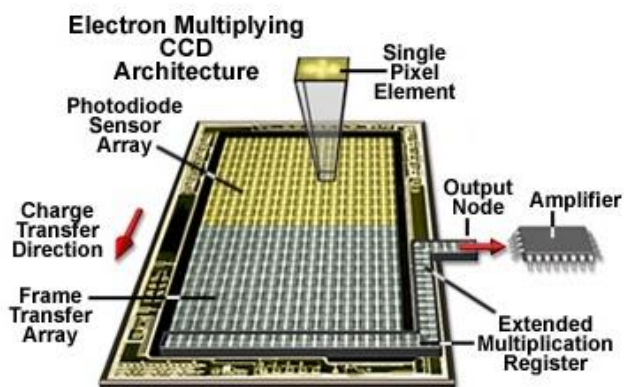
### c) CCDs

Desenvolvidos inicialmente para atuarem como um componente de memória, os CCDs, termo em inglês *charge coupled device* ou dispositivo de carga acoplada, apresentaram um bom desempenho como sensores ópticos e estão sendo utilizados em técnicas de espectroscopia (LOPES, 2007; ABRAMOWITZ & DAVIDSON, 2013).

O sensor CCD, figura 27, utiliza o efeito fotoelétrico como base de funcionamento. Existem alguns materiais que quando expostos à luz absorvem fótons e liberam elétrons. O silício é a matéria prima mais utilizada para a fabricação de CCDs. Este dispositivo tem uma espessura entre 125 e 500 micrômetros em uma área com alguns milímetros quadrados. Uma rede de eletrodos é implantada no dispositivo que, através do efeito fotoelétrico, captura e analisa os elétrons gerados pela incidência de fótons no substrato de silício. Divididos de três em três eletrodos, os elétrons gerados na placa de silício são confinados em uma armadilha eletrostática. O eletrodo central de cada trio tem uma carga positiva, enquanto os outros dois eletrodos apresentam carga elétrica nula. Com a incidência de fótons o substrato de silício libera elétrons que possuem carga elétrica negativa, por esta razão, estes se acumulam em volta do eletrodo central com carga elétrica positiva. Estes grupos de três eletrodos são implantados em colunas e cobrem a área total do sensor (SKOOG et al.,2002). As colunas de conjunto de eletrodos são isoladas entre si por um material que, em contato com o silício, gera um potencial negativo



permanente. Os eletrodos dispostos perpendicularmente às colunas são designados como linhas. Cada trio de eletrodos desta estrutura é conhecido como pixel e é parte fundamental da imagem que está sendo captada. Estes pixels possuem dimensões variadas entre 6 a 27 micrômetros e quanto menor for o pixel, maior e a resolução de captação do CCD (LOPES, 2007).



**Figura 27: Estrutura interna de um CCD.**

**Fonte: Adaptado de Abramowitz & Davidson, (2013).**

### 3.3 ANÁLISES POR RADIAÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA UV

O nível de energia de uma onda eletromagnética é diretamente proporcional à sua frequência, sendo assim, quanto menor for o seu comprimento de onda (que é o inverso da frequência) maior será o seu nível de energia. As radiações eletromagnéticas na faixa do ultravioleta (UV) são mais energéticas que as na faixa do infravermelho (IR).

Os níveis de energia de certas ondas na faixa do UV podem ultrapassar faixas energéticas que acarretam na quebra em ligações químicas de algumas moléculas, podendo iniciar o processo de uma reação (ROQUE, 2011).

Esta radiação de alta energia gera transições eletrônicas entre camadas. Quanto maior for a força da ligação química dos elétrons ao núcleo, maior é a demanda de energia para que esta ligação seja quebrada, em contrapartida o comprimento de onda eletromagnético deve ser menor. Quando a radiação incidente em uma amostra tem energia suficiente para gerar estas transições eletrônicas, essa energia é absorvida pelo composto ao qual esta sendo submetida (ROQUE, 2011).

A absorção observada no espectro de UV ocorre quando a substância possui no mínimo duas ligações duplas conjugadas. A mesma ocorre em bandas largas e o valor do comprimento de onda da transição é medido no ponto da curva correspondente ao valor máximo da absorção e é expresso como  $\lambda_{max}$  (ROQUE, 2011).

A radiação eletromagnética na região do UV-VIS (ultravioleta e visível) possui energia para promover a excitação de elétrons de ligações  $\pi$  e de valência  $n$  (não ligantes). Sendo assim, a molécula deve ter pelo menos uma ligação feita em um grupo funcional insaturado, este grupo chamado cromóforos, é responsável pelas transições eletrônicas dos compostos que absorvem energia na região do UV-VIS (BANWELL & McCASH, 1994).

A espectroscopia no ultravioleta é uma técnica para análise de substâncias contendo ligações duplas conjugadas e sistemas aromáticos. A tabela 3 apresenta os valores de  $\lambda_{max}$  para alguns exemplos de moléculas que satisfazem as condições descritas (ROQUE, 2011).

Os cromóforos são responsáveis pela coloração de uma substância. Os cromóforos não existem isoladamente, eles se formam em substâncias ricas em átomos de carbono, como os hidrocarbonetos. Quando se adiciona um cromóforo em uma molécula de um composto aromático (como os da série dos hidrocarbonetos), a absorção da radiação eletromagnética se aproxima mais do espectro do visível. Desta forma se obtém a coloração característica de uma substância. Esta molécula é conhecida como cromógeno ou cromogêneo (PEDROSA, 2009; CAREY, 1999).

A gasolina é um derivado de petróleo, constituída basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Este combustível é formado por uma cadeia carbônica de quatro a doze átomos de carbono. Este produto possui uma composição complexa, isso significa que possui diversos compostos em sua composição, tais como: nafta leve, obtida da destilação direta do petróleo, nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), dentre outros (PETROBRAS, 2013).

Quanto maior o número de ligações duplas conjugadas, maior será o comprimento de onda de absorção, na proporção de 30 nm a mais para cada ligação dupla. As substâncias que compõem a gasolina comum absorvem radiação dentro do faixa do UV-Vis. Porém, pelo fato da

variação do número de átomos de carbono e em consequência, do número de ligações duplas na molécula, a faixa de absorção pode apresentar variações (ROQUE, 2011).

**Tabela 3: Esquemas moleculares com os valores característicos na faixa do UV.**

Cromóforo	Comprimento de onda $\lambda_{\max}$ (nm)	Intensidade $\epsilon_{\max}$ ( $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
$>\text{C}=\text{C}<$	175	14.000
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	175	10.000
	195	2.000
	223	150
$>\text{C}=\text{O}$	160	18000
	185	5000
	280	15
$-\text{NO}_2$	200	5000
	274	15
$-\text{C}\equiv\text{N}$	165	5
$>\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}<$	217	20000
$>\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$	220	10000
	315	30

Fonte: Carey, (1999).

Referente à tabela 3,  $\lambda_{\max}$  é o comprimento de onda onde ocorre o máximo de absorção, e depende da natureza do cromóforo. O parâmetro  $\lambda_{\max}$  é o coeficiente de extinção molar ou absorvidademolar ( $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) e depende da probabilidade da transição, da simetria do cromóforo e da extensão do sistema conjugado (CAREY, 1999).

Estas transições são:

$\epsilon > 10^4$  transições de alta intensidade

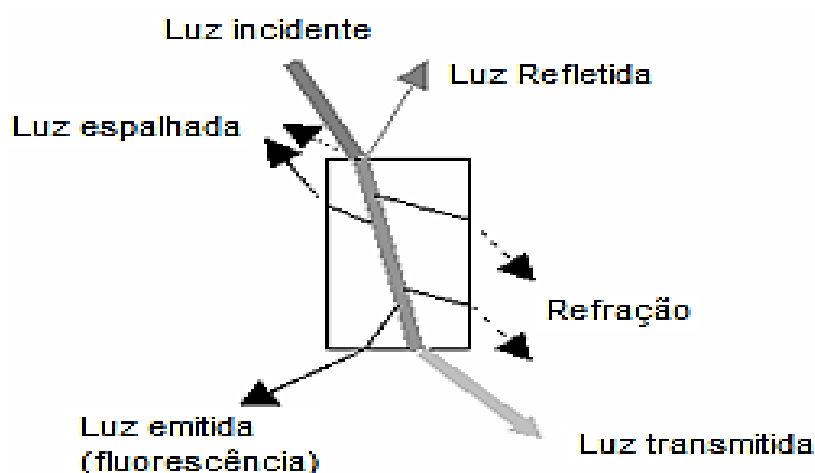
$\epsilon < 10^3$  transições de baixa intensidade

$0 < \epsilon < 1000$  transições “proibidas”

A grande variedade de substâncias que compõem a gasolina (GUÉRIOS, 2007), e o fato de não ter uma quantidade fixa de moléculas de carbono (PETROBRAS, 2013), faz com que a curva de absorção de radiação eletromagnética deste combustível não seja igual para amostras provenientes de diferentes refinarias ou que tenha sido refinado de uma base (petróleo) diferente.

### 3.4 ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO

Vários efeitos ocorrem com a radiação luminosa quando atinge um determinado objeto. Entre eles estão: a reflexão, a refração, a absorção ou espalhamento. Tais efeitos geram uma perda da potência na amplitude do sinal de saída em relação ao sinal de entrada, como se pode ver na Figura 28 (CÔCCO, 2008).



**Figura 28 – Reflexão, refração, espalhamento e absorção fazem com que a luz que sai da amostra tenha uma intensidade menor do que a luz que incide sobre ela.**

**Fonte: Adaptado de Klein & Hurbult Jr, (1993).**

O fenômeno da absorção ocorre em nível molecular e depende da estrutura molecular de cada substância. Desta forma, este fenômeno não tem um comportamento linear em função da variação do comprimento de onda eletromagnética incidente. A diferença entre níveis energéticos moleculares de cada molécula determina em que faixa de comprimento de onda haverá uma maior absorção, que se dá pela transferência de energia da onda eletromagnética para a molécula (CÔCCO, 2008).

### 3.5 IDENTIFICAÇÃO DE UMA AMOSTRA

O resultado de uma análise cromatográfica de uma amostra, pode ser de uma substância única ou uma mistura de substâncias em uma mesma solução.

Substâncias consideradas puras devem ter espectros cromatográficos idênticos quando avaliadas sob mesmas condições físicas (temperatura, pressão, etc.) (ROQUE, 2011).

Estudos de espectrofotometria são muito utilizados para soluções compostas, ou seja, que contenham mais de uma substância em sua composição, desta forma, é possível determinar que substâncias possam existir em uma determinada solução e a sua concentração.

Técnicas avançadas de cromatografia são associadas a outras técnicas de avaliação química de um composto como, por exemplo, alterações no índice de refração do mesmo, quando esta solução apresenta uma mistura complexa de substâncias onde a sua curva espectral é composta de elementos com níveis de absorção muito próximos na faixa de comprimentos de onda (ROQUE, 2011).

### 3.6 LEI DE LAMBERT-BEER

A lei de Lambert-Beer, também conhecida como lei de Lambert-Beer-Bouguer é uma relação empírica que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado pela radiação.

A lei de Beer foi descoberta independentemente (e de diferentes maneiras) por Pierre Bouguer em 1729, Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852.

Na lei de Lambert-Beer, uma relação matemática é estabelecida entre a transmitância (ou absorbância) de uma solução em relação à espessura da amostra e a concentração dos compostos absorventes (SKOOG et al., 2002).

A correlação entre a estrutura molecular e a intensidade de absorção que ocorre em uma molécula é chamada de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Esta é uma constante da substância e indica a probabilidade da ocorrência de uma transição quando submetida a um determinado comprimento de onda eletromagnética.

Quando temos certa substância diluída em outra, como por exemplo, etanol na gasolina, a intensidade de absorção da energia proveniente da onda eletromagnética mais pertinente ao composto a ser analisado é dependente da concentração (“c” em mol/L) da substância na solução analisada, do comprimento (l) da seção onde está sendo feita a análise, e da absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Assim,

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

onde:

- $A$  é a absorvância da faixa de comprimento de onda do espectro;
- $c$  é a concentração da substância na solução amostrada em moles/L;
- $l$  é o comprimento da secção por onde a radiação está interagindo com a solução;
- $\varepsilon$  é a absorvância molar.

De acordo com esta lei, quando um feixe de radiação monocromática atravessa uma amostra que contém moléculas idênticas e absorventes deste comprimento de onda, a absorção desta energia é igual para todas as moléculas que sofreram influência desta radiação. Isso evidencia a possibilidade de que, através do espectro de transmitância de uma solução, é possível avaliar o índice percentual de uma substância diluída na mesma de acordo com a atenuação do feixe luz monocromático pertinente à substância em questão (SKOOG et al., 2002).

As equações a seguir expressam matematicamente a relação entre a transmitância  $T$  e a absorvância  $A$ .

Define-se transmitância ( $T$ ) como a relação entre a potência de saída da luz ( $I$ ) e a potência da luz incidente ( $I_0$ ), ou seja:

$$T = I/I_0 \quad (3)$$

ou ainda, a absorvância ( $A$ ) é definida como:

$$A = -\text{Log } T = \alpha \cdot l \quad (4)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da substância e  $l$  é a distância que a luz percorre dentro da substância (i.e. sua espessura) (WEBSTER, 1998).

Substituindo-se a equação (4) na (3), chega-se a:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha l} \quad (5)$$

ou convertendo-se a base;

$$I = I_0 \cdot e^{-2,303 \cdot \alpha \cdot l} \quad (6)$$

Para o meio com duas substâncias (água e hidrocarboneto) tem-se duas espessuras e dois coeficientes de absorção  $I_A$ ,  $I_H$ ,  $\alpha_A$  e  $\alpha_H$ , respectivamente. Assim a equação (6) pode ser escrita como:

$$I = I_0 \cdot e^{-2,303(\alpha_H \cdot l_H + \alpha_A \cdot l_A)} \quad (7)$$

Nos experimentos, a camada (volume) de água é mantida constante, ou seja.

$$I = I_0 \cdot e^{-2,303 \cdot \alpha_H \cdot l_H} \cdot K \quad (8)$$

ou, substituindo-se a equação (8) na equação (3);

$$T = T_A \cdot e^{-2,303 \cdot \alpha_H \cdot l_H} \quad (9)$$

onde  $T_A$  é a transmitância da água pura.

A equação (9) será usada para avaliar os experimentos dos capítulos seguintes.

Neste capítulo foi apresentada a base teórica de funcionamento da técnica da espectrofotometria, as características físicas da matéria que definem que comprimento de onda será absorvido por uma determinada molécula. Foram apresentados os componentes de um espectrofotômetro com as suas variações e detalhes de aplicação. Também foi feito um estudo da utilização da radiação UV para análise de substâncias e uma abordagem da composição química da gasolina (hidrocarboneto que será utilizado nos testes de avaliação no capítulo 5) para uma avaliação da faixa de absorção mais pertinente deste produto.

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGIA

Este capítulo detalha a metodologia utilizada para determinar as curvas de absorção das soluções amostradas, uma forma de avaliação com a irradiação de luz em incidência horizontal próximo à superfície da água e outro teste com incidência vertical da luz, que avalia a altura da coluna de contaminante.

#### 4.1 MÉTODOS UTILIZADOS

Este estudo avalia a absorção de luz monocromática de uma substância líquida, neste caso a água do mar, em função da concentração de um poluente (hidrocarboneto).

A característica molecular diferenciada de cada substância química altera a faixa principal de absorção de luz em diferentes comprimentos de onda, esta é a variável base deste método de monitoração.

A técnica da espectrofotometria de absorção foi escolhida devido: A facilidade na implementação de sensores baseados nesta tecnologia, custo baixo para que se possa aplicá-lo em larga escala e com substituição simples.

Foram desenvolvidas três etapas distintas de avaliação:

- **Levantamento das curvas características:** Nesta etapa é utilizado um espectrofotômetro como equipamento de tomada de dados devido as suas características seletivas quanto a comprimento de onda. As cubetas com as soluções a serem avaliadas são posicionadas dentro do equipamento em um ambiente escuro para a leitura dos dados em função da alteração do comprimento de onda. Este teste é necessário para determinar o comprimento de onda que será usado nos testes de avaliação com LED.
- **Teste com LED utilizando cubetas:** Amostras de água do mar pura e com gasolina são confinadas em cubetas posicionadas em uma base metálica fechada com incidência apenas da radiação do LED violeta (400 nm).



- **Teste com LED utilizando copo de Becker:** Amostras de água do mar pura e contaminada são confinadas em um copo de Becker, o elemento de radiação de luz é o LED de 400 nm fica posicionado abaixo do recipiente. O sensor de luz fica suspenso acima da linha d'água captando assim a radiação que atravessa a coluna de água e o contaminante.

## 4.2 INFRAESTRUTURA

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de óptica aplicada da UTFPR. Este laboratório está equipado com um espectrofotômetro fabricado pela Biosystems de modelo 1880. As principais características deste equipamento são: leitura automática, duplo feixe UV/Visível, com intervalo de comprimento de onda de 190 a 1100 nm, com largura de banda selecionável, projetado para medir absorvância, transmitância e concentração de amostras. A Figura 29 apresenta o equipamento em questão.



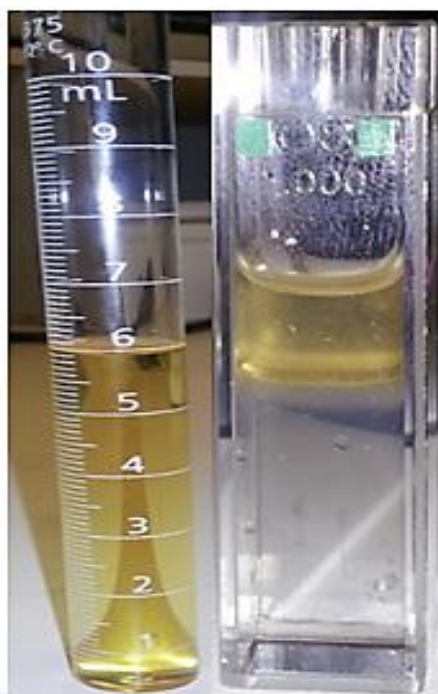
**Figura 29: Espectrofotômetro modelo 1880 da Biosystem.**

Um outro equipamento, fabricado pela Ocean Optics foi também utilizado. Este aparelho é um analisador de espectro e possui uma placa de captação da radiação ligada a uma fibra óptica, o mesmo foi utilizado para a avaliação com o LED, utilizando a cubeta e o copo de Becker.

### 4.3 LEVANTAMENTO DA CURVA CARACTERÍSTICA (ÁGUA X GASOLINA)

Utilizando o espectrofotômetro, figura 29, como equipamento de aquisição de dados, sete amostras de água do mar com diferentes índices de contaminação por gasolina e confinados em cubetas de Quartzo, foram submetidas aos testes em laboratório. As amostras de água utilizadas foram recolhidas em dois pontos em Pontal do Sul, dois pontos em São Francisco do Sul e um ponto em Itajaí. A gasolina utilizada para a contaminação foi adquirida nos portos de Paranaguá e Itajaí, em postos de abastecimento de embarcações.

Os materiais utilizados neste método, figura 30, foram: cubetas de quartzo de 3,0 ml onde as substâncias analisadas eram confinadas para os testes e uma proveta de precisão de 10 ml para o controle do percentual de hidrocarboneto (gasolina) adicionada na água.



**Figura 30: Imagens da proveta de 10 ml utilizada para uma contaminação controlada da água do mar e a cubeta de quartzo de 3 ml utilizada para os testes no espectrofotômetro.**

**Fonte: Autoria própria.**

Uma das características da maioria das substâncias derivadas de petróleo é ter uma densidade menor do que a da água, e na sua grande maioria não ser solúvel em água, isso faz com que estas substâncias permaneçam na superfície.

Para a definição do percentual de gasolina adicionado a uma amostra de água, foi necessária a adição do poluente diretamente no recipiente de teste, ou seja, para a contaminação a 25%, adicionaram-se três partes de água para uma parte de gasolina diretamente nas cubetas de teste.

O percentual de contaminação nas amostras de água utilizado no método é definido utilizando-se as provetas de precisão. Desta maneira, visualiza-se a alteração dos valores do método gradativamente.

Para uma maior precisão do indicativo de contaminação, a temperatura do ambiente de teste na tomada de dados foi mantida sob controle para evitar variações dos dados por mudanças físicas das soluções. Foram realizadas leituras com as mesmas amostras em temperaturas de 18 a 22 °C, não foi observado alteração na transmitância de nenhuma das amostras.

O sensor deve estar posicionado próximo à superfície, entre 2 a 4 mm abaixo da linha entre a gasolina e a água para que se possa detectar a presença de hidrocarbonetos. A figura 31 apresenta a cubeta com a mistura (água e gasolina) e a região de incidência de luz para que seja possível se detectar a presença de contaminante.

Este sensor utiliza um método óptico distinto, esta técnica é baseada na absorção da potência de uma onda eletromagnética dentro da faixa do visível, onde, quando existe a presença de contaminação por hidrocarbonetos (neste caso gasolina), essa taxa de absorção da luz aumenta, podendo assim indicar uma possibilidade de contaminação.



**Figura 31:** Cubeta de quartzo com água do mar e gasolina. É possível observar uma maior turbidez na água na região de incidência apresentada nesta figura, esta alteração acontece quando adicionado gasolina na água do mar.

**Fonte:** Autoria própria.

O feixe de luz sintonizada atravessa a amostra para a retirada do padrão de transmitância. O processo de varredura é feito no espectrofotômetro onde se tem a possibilidade da variação controlada do comprimento de onda e o registro da transmitância de cada ponto.

As sete amostras foram submetidas a uma análise espectral numa faixa de comprimento de ondas entre 250 e 450 nm com um intervalo de 0,5 nm e um tempo de leitura de 0,3 segundos para a leitura cada ponto, totalizando 400 pontos para cada curva (figura 42).

O diagrama da figura 32 apresenta os principais blocos da estrutura interna do espectrofotômetro e a saída de comunicação serial do padrão RS-232:

- **Fonte de luz:** Uma lâmpada específica emite luz em uma ampla faixa de comprimento de onda (luz branca), que é direcionada para o monocromador.

- **Monocromador:** Recebe a luz branca da lâmpada e através do efeito físico da difração, seleciona um comprimento de onda bem estreito que incidirá nas cubetas de teste.
- **Cubetas de teste:** Misturas com diferentes percentuais são colocadas em cinco cubetas que ficam confinadas dentro do espectrofotômetro e possibilitam uma leitura em sequência dos valores da absorção.
- **Fotodetector:** A radiação não absorvida pela solução em amostra na cubeta é captada pelo conjunto de fotossensores. Este valor é referente à potência não absorvida, representando assim a transmitância desta amostra para este ponto do espectro amostrado.
- **Sistema de medição:** Este bloco recebe do fotodetector o sinal captado e compara com a potência do sinal emitido pelo monocromador, desta forma obtém-se o percentual de potência absorvida.
- **Computador com aplicativo de análise:** Um programa de visualização e medida dos dados captados pelo fotossensor, recebe os dados do espectrofotômetro através do cabo de comunicação serial (RS-232).

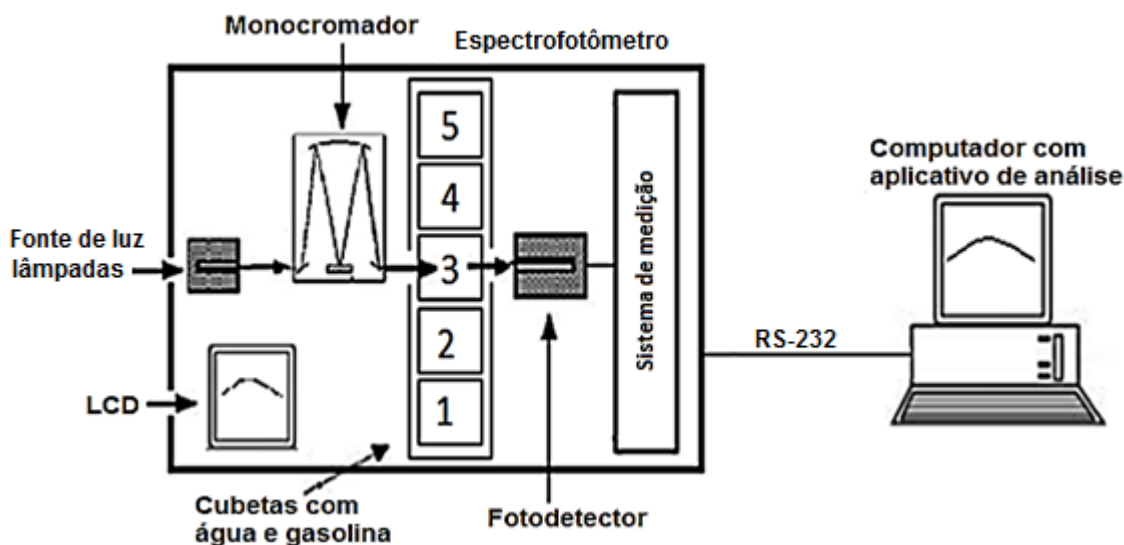


Figura 32: Diagrama esquemático do sistema de levantamento das curvas das sete amostras.

Fonte: Autoria própria.

Estas amostras apresentam concentrações de contaminação diferentes e pré-determinadas, assim é possível que se verifique a curva normal da amostra, quando não existe contaminação, e

a contaminação mínima para que se observe uma variação no parâmetro de absorção. A figura 42 apresenta as curvas de transmitância para a água do mar contaminada com gasolina nas proporções de 0%, 5%, 10%, 15%, 25%, 33% e 100%.

#### 4.4 TESTES COM LED EM INCIDÊNCIA HORIZONTAL

O processo de avaliação em amostragem horizontal, utilizando cubetas, é feito com uma estrutura de metal onde apenas a radiação do LED incide em uma região específica da cubeta, o mesmo local onde o espectrofotômetro aplica a luz, como apresentado na figura 31.

Os materiais utilizados neste método são os mesmos apresentados na figura 30, no processo de tomada de dados com o espectrofotômetro.

A fonte de luz para este método foi um LED, que possui um espectro de emissão de luz estreito, ou seja, uma faixa pequena de comprimentos de onda eletromagnética. Desta forma, pode-se sintonizar um sensor óptico nesta faixa de emissão. Quando a potência do sinal luminoso for alterada dentro desta faixa pode indicar uma possível contaminação por hidrocarbonetos.

Este trabalho utiliza como fonte de radiação um LED de alta potência, que opera na sua faixa central de emissão em 400 nm. Este LED foi escolhido após o levantamento do espectro de absorção da solução de gasolina na água do mar. No capítulo de resultados, um levantamento da correlação a uma função exponencial, baseado na lei de Lambert-Beer, foi realizado. Para gasolina, a melhor correlação foi obtida na faixa de 360 nm. Porém LEDs nesta faixa do espectro são de difícil acesso e de alto custo. Desta forma, o componente escolhido, por questões de disponibilidade local, para a avaliação opera a 400 nm.

Devido à alta potência do LED utilizado, o mesmo é fornecido já fixo a uma base de metal para dissipação do calor gerado pela junção P-N para evitar danos causados por aquecimento, como se vê na figura 33.

A figura 34 apresenta o espectro de emissão do LED modelo WL-1P120A1-BV da fabricante Shenzhen Weili Optical, que será utilizado no circuito protótipo para detector de gasolina na água do mar.

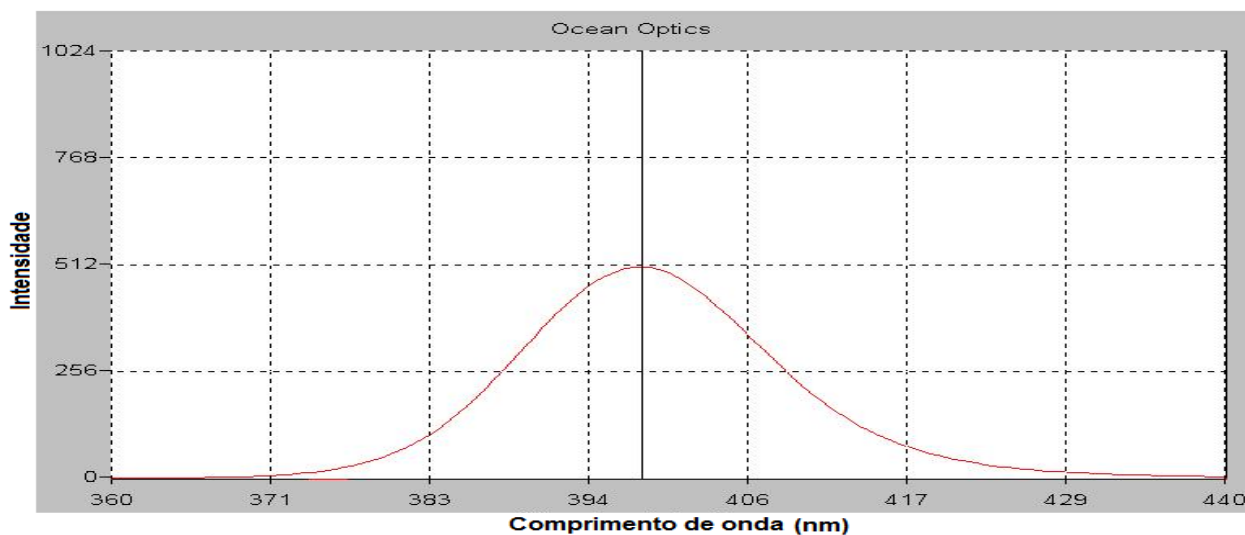


**Figura 33 – LED de alta potência utilizado nos testes de avaliação.**

**Fonte:** Adaptado de Shenzhen Weili Optical (2013).

As características do componente são:

- Comprimento de onda =  $400 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ;
- Tensão máxima de polarização = 3,4 V a 3,8 V;
- Tensão reversa máxima = 5 V;
- Corrente direta máxima = 700 mA;
- Potência radiante = 500 a 600 mW;
- Potência máxima = 3 W.

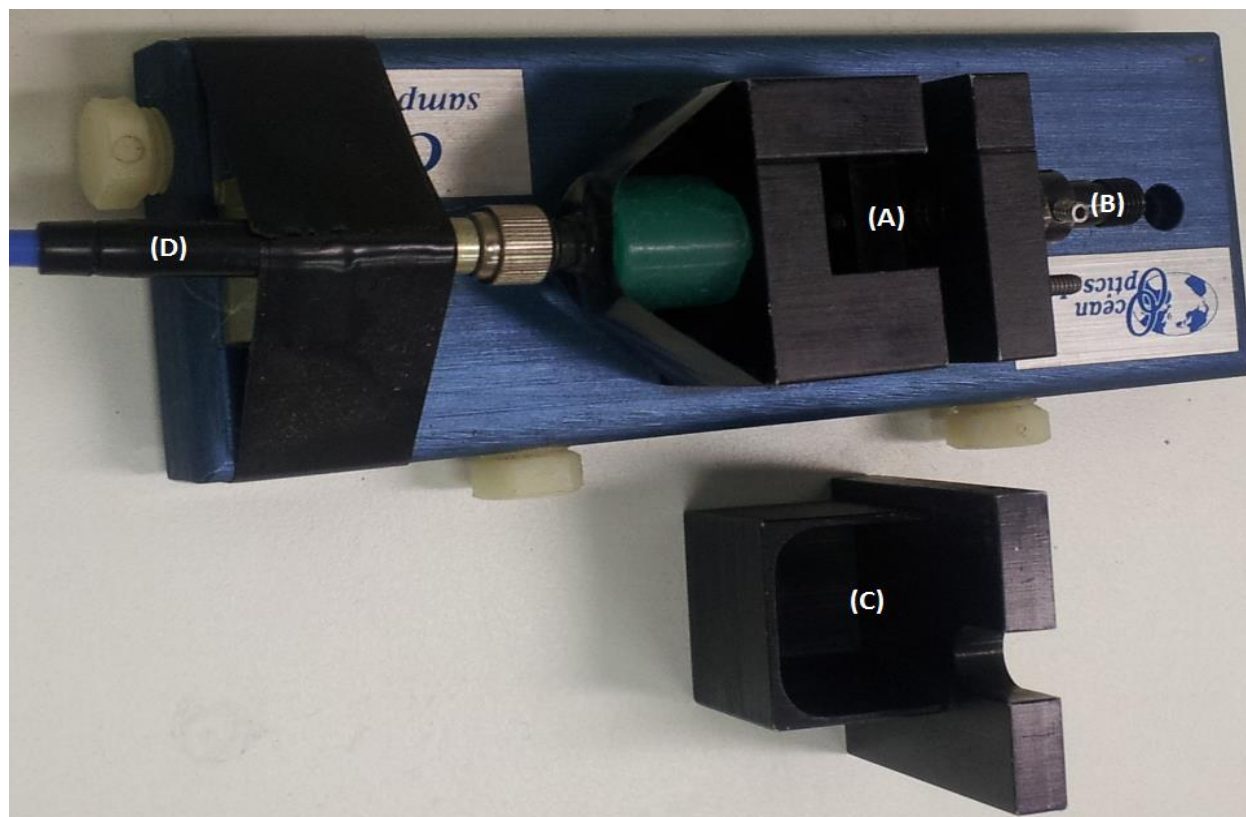


**Figura 34 – Espectro de emissão do LED utilizado nos métodos de avaliação horizontal e vertical. A linha central da curva está em 398,15 nm. A corrente aplicada é de 100 mA.**

**Fonte:** Autoria própria.

É possível ver na figura 35, a base de teste aberta e na figura 36 a mesma estrutura durante um teste de amostragem com LED de 400 nm.

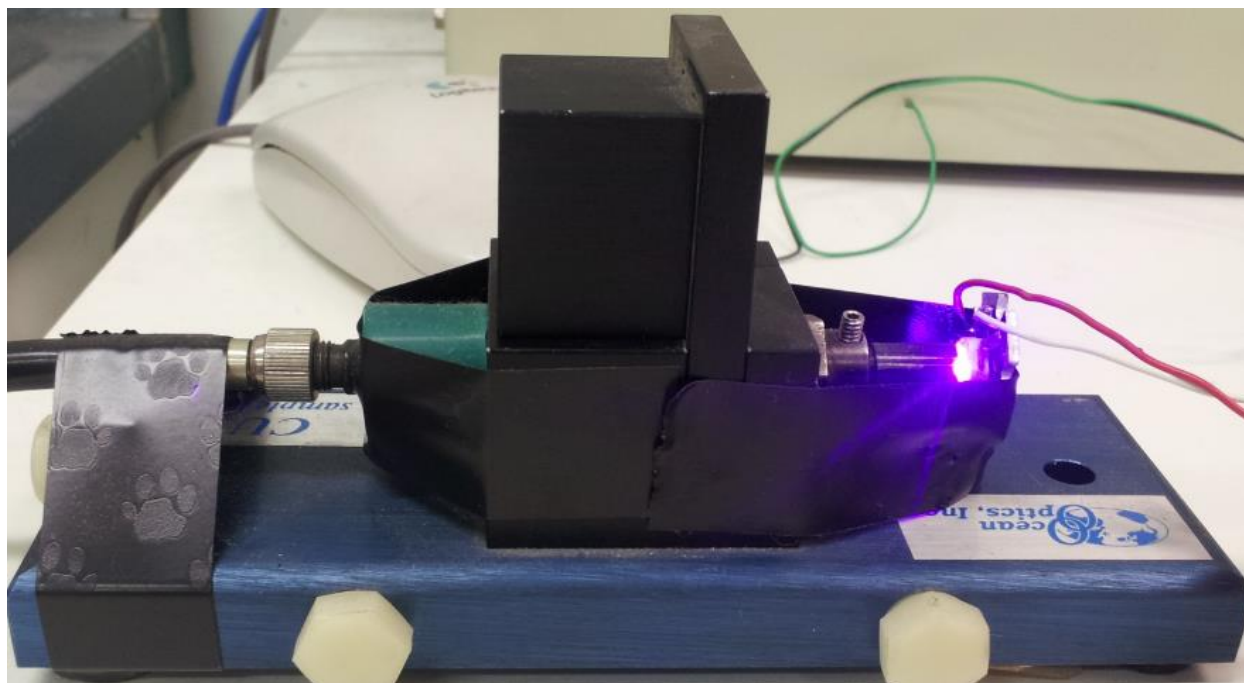
O local onde são colocadas as cubetas, que são os recipientes que contém as amostras, deve ser totalmente escuro, permitindo apenas a passagem do feixe do espectro de luz sintonizada, evitando assim influência da radiação externa.



**Figura 35:** Estrutura metálica aberta utilizada para testes com a cubeta com iluminação via LED. A: Câmara escura para a cubeta; B: Local de colocação do LED; C: Tampa para isolamento da luz ambiente; D: Fibra óptica.

**Fonte:** Autoria própria.





**Figura 36: Base de testes com LED de 400 nm durante um processo de tomada de dados.**

**Fonte: Autoria própria.**

A amostra deverá ficar em um local que seja de algum material transparente na faixa do visível à radiação eletromagnética usada no experimento (BANWELL & McCASH, 1994).

O diagrama da figura 37 apresenta todos os componentes da estrutura de avaliação utilizando o LED como fonte de luz e uma cubeta como recipiente das amostras. O sistema é composto por:

- **Fonte de luz:** Uma fonte ajustável de tensão contínua alimenta o LED. A corrente aplicada ao componente é limitada através de um resistor colocado em série. O valor da corrente é monitorado por um multímetro e é ajustado em 100 mA variando-se a tensão da fonte.
- **Guia da luz:** A luz gerada pelo LED entra por uma cavidade e atinge a cubeta na região entre 2 e 4 mm abaixo da linha da água, conforme figura 31.
- **Cubetas de teste:** Misturas com diferentes percentuais são colocadas na cubeta que fica confinada dentro do aparato metálico de teste, em ambiente escuro (ver da figura 35(A)).
- **Fotodetector:** A radiação não absorvida pela solução em amostra na cubeta é captada pela fibra óptica. Está radiação é conduzida até a placa de captação no

computador pela mesma fibra conectada ao equipamento de teste e à placa de captação.

- **Placa de captação:** Esta placa recebe o sinal óptico captado e conduzido pela fibra óptica, este passa por um fotodetector para transformar a intensidade da luz recebida em um sinal elétrico proporcional, este sinal é então convertido de analógico para digital. Finalmente, a informação digital é processada pelo programa de visualização.
- **Computador com aplicativo de análise:** Um programa de visualização e medida dos dados, fornecido pelo fabricante Ocean Optics, recebe da placa de captação a informação e apresenta o espectro em tela. A intensidade desta radiação captada após a absorção de parte da energia pela amostra é comparada com o espectro do LED nas mesmas condições de polarização. O percentual de energia desta amostra em função da energia total é a transmitância desta mistura, conforme a equação 3.

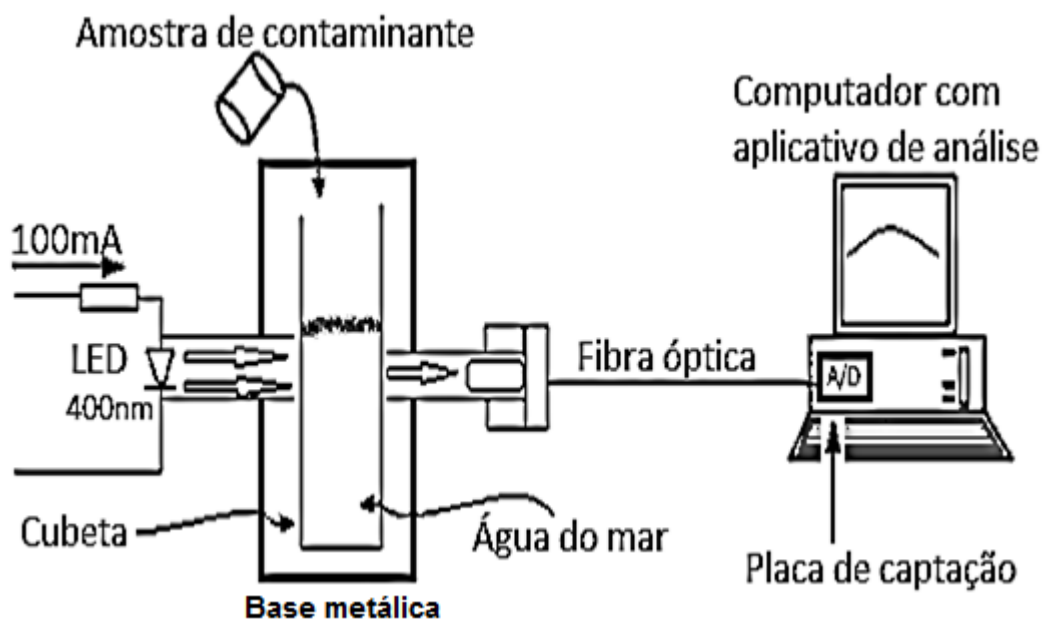


Figura 37: Diagrama esquemático do sistema de avaliação de amostras com LED utilizando cubeta.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.5 TESTES COM LED EM INCIDÊNCIA VERTICAL

O esquema de polarização do LED para este método, é o mesmo utilizado com a cubeta no procedimento anterior. O teste com o copo de Becker detecta a radiação após esta atravessar a amostra no sentido vertical, ou seja, incide na coluna de água e contaminante.

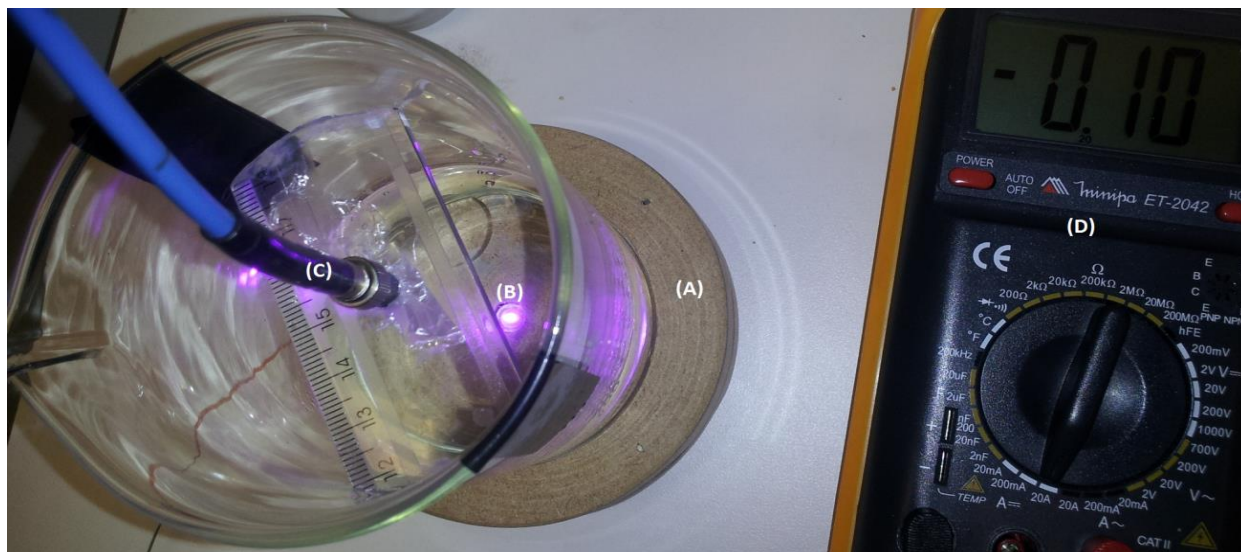
Os materiais utilizados neste método, figura 40, foram, uma pipeta de precisão de 10 ml para o controle do percentual de gasolina adicionada na água e um copo de Becker de 400 ml utilizado para os testes de transmitância de coluna de contaminação.



**Figura 38:** Imagens da proveta de 10 ml e do copo de Becker utilizados neste teste de avaliação.

**Fonte:** Autoria própria.

A figura 39 mostra que o LED (B) está posicionado em uma base de madeira (A) embaixo do copo de Becker. A água do mar e o contaminante são adicionados no recipiente e a fibra óptica (C) capta a radiação que atravessa a coluna líquida.

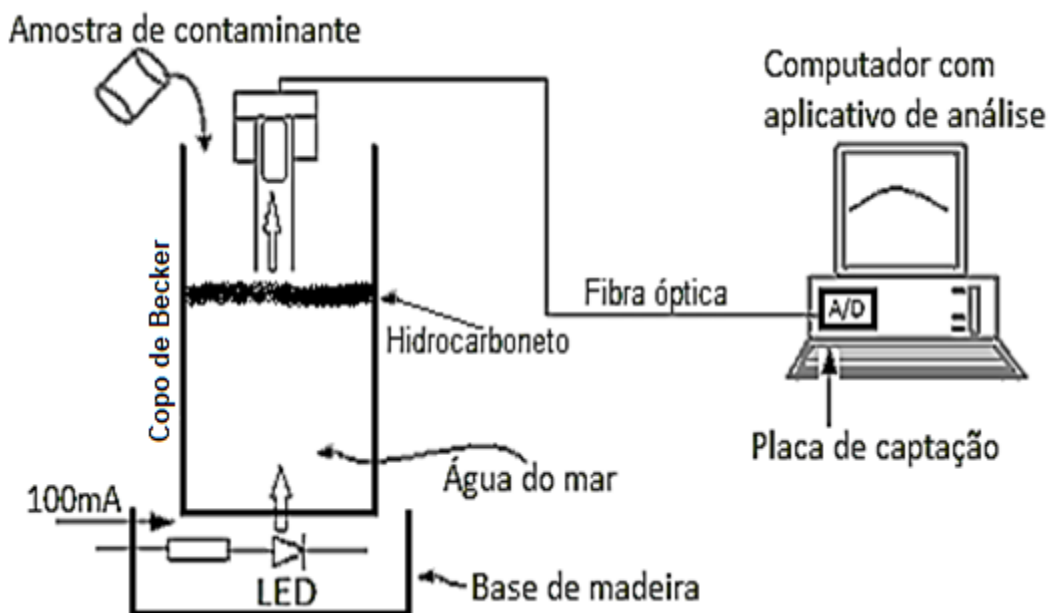


**Figura 39:** Copo de Becker posicionado na base com LED. A: Base de madeira; B: LED; C: Fibra óptica; D: multímetro apresentando a corrente de polarização.

**Fonte:** Autoria própria.

O diagrama da figura 40 apresenta os componentes da estrutura de avaliação feita utilizando o LED como fonte de luz e o copo de Becker como recipiente da amostra. Este sistema é composto por:

- **Fonte de luz:** O mesmo LED da amostra horizontal.
- **Base de sustentação:** Uma base rígida de madeira foi produzida com as medidas do copo de Becker para que este ficasse fixo. O LED também foi posicionado nesta base de maneira, de forma que ficasse preso e não alterasse a leitura da intensidade de radiação.
- **Copo de Becker:** Neste recipiente foi colocado 200 ml de água do mar. A adição de gasolina (contaminante) foi feita gradualmente durante a leitura dos dados feita pelo sistema de aquisição.
- **Fotodetector:** Mesmo da amostra horizontal.
- **Placa de captação:** Mesma da amostra horizontal.
- **Computador com aplicativo de análise:** Mesma da amostra horizontal.



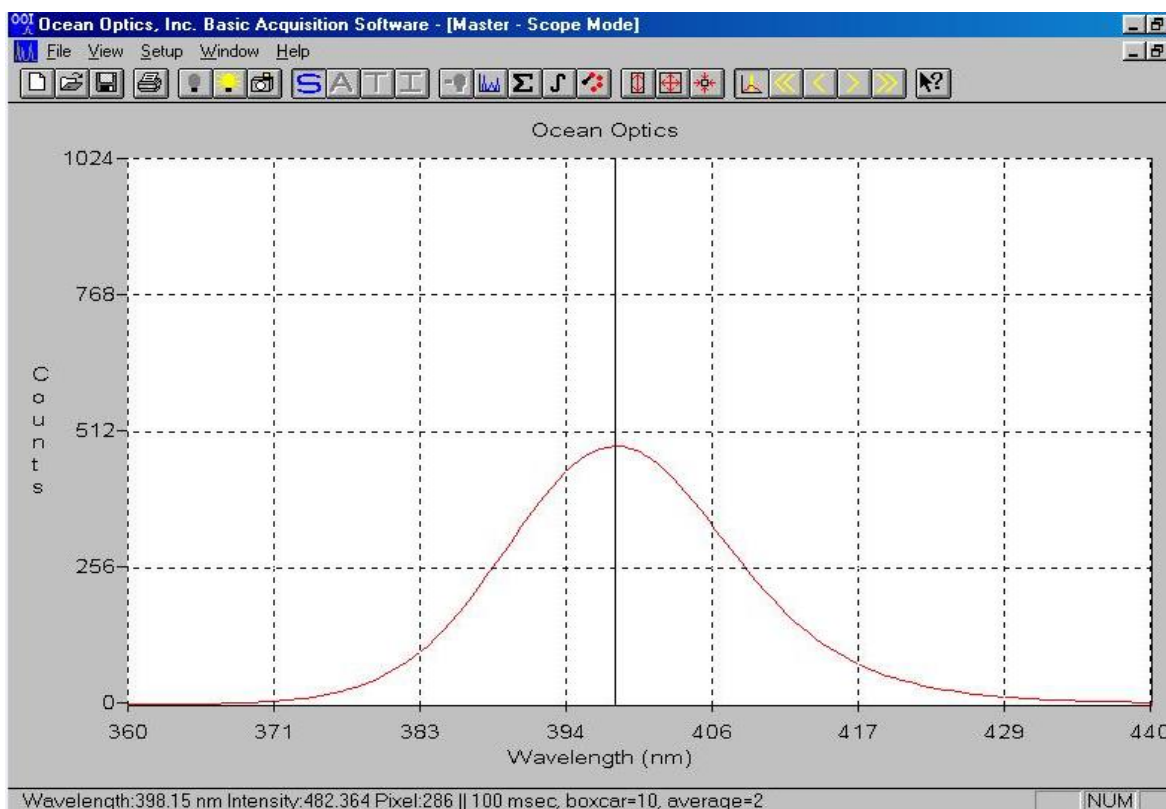
**Figura 40: Diagrama do sistema de avaliação de amostras com LED utilizando copo de Becker.**

Fonte: Autoria própria.

A figura 41 apresenta uma amostragem na tela do *software* de aquisição utilizado para os testes e avaliação com o LED. É possível observar o ponto máximo do espectro onde a linha de varredura está posicionada, neste caso em 398,15 nm e a intensidade do feixe que está sendo captado pela placa de aquisição de 482,364 *counts*<sup>2</sup>. É possível visualizar estes valores na linha de baixo da tela do aplicativo durante a leitura.

Este *software* foi utilizado nos dois métodos de testes que utilizaram o LED de 400 nm como fonte de radiação (seções 4.5 e 4.6).

<sup>2</sup> A intensidade é um valor digital de *counts* que o aplicativo da Ocean Optics utiliza para apresentar o nível de radiação que está sendo captada através da placa de capturação.



**Figura 41: Curva do espectro do LED (com água pura no copo de Becker), captado pela fibra óptica e apresentado pelo *software* de análise. O cursor mostra o pico em 398,15 nm.**

**Fonte: Autoria própria.**

Este capítulo apresentou e detalhou os três métodos utilizados para tomada de dados e avaliação da técnica de espectrofotometria como base para um elemento sensor de hidrocarbonetos na água. Foi descrito e mostrado em figuras cada esquema utilizado durante o processo de tomada de dados com a definição do material utilizado e da infraestrutura adotada nos testes. A metodologia foi descrita apresentando como as medidas foram tomadas, os pontos de controle de cada um dos métodos, bem como o processo gradual de testes para cada uma das amostras de cada processo de tomada de dados.

O capítulo 5 irá apresentar os resultados obtidos para cada um dos métodos descritos no capítulo 4. A lei de Lambert-Beer será aplicada ao conjunto de dados que cada método produzir para a visualização da correlação com uma função exponencial que cada uma das curvas descritas por aproximação dos pontos obtidos nas leituras. De acordo com esta lei, o coeficiente de absorção da gasolina que está sendo testada será determinado para o comprimento de onda que está sendo usado no teste.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos, descreve uma análise matemática dos pontos obtidos pelos métodos de avaliação com incidência de radiação horizontal e vertical.

Como descrito no capítulo 4, este trabalho desenvolveu três métodos distintos na tomada de dados referente à variação da transmitância da água do mar em função da contaminação com gasolina feita em amostras.

Os resultados deste capítulo apresentam os valores coletados para cada um dos métodos e descreve a relevância destes resultados na utilização dos mesmos no desenvolvimento de um sensor indicativo de contaminação da água do mar por hidrocarbonetos.

#### 5.1 AVALIAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA ÁGUA X GASOLINA

Este método foi o primeiro a ser praticado para a escolha da faixa mais pertinente na detecção da gasolina na água.

Avaliando toda a faixa espectral levantada para os índices determinados de contaminação, observa-se na figura 42, que abaixo de 340 nm as curvas começam a se aproximar e se cruzarem em alguns pontos. Isso faz com que nesta região do espectro uma avaliação do índice de contaminação por um sensor apresente erro ou ambiguidade.

No gráfico da figura 42 observa-se uma diminuição na transmitância em função do aumento da quantidade de gasolina adicionada à mistura.

A curva de transmitância da gasolina pura apresenta uma queda muito acentuada até 350 nm, onde, a partir deste ponto, toda a energia da radiação eletromagnética é absorvida pela substância. Em contrapartida, para a água do mar pura, a diminuição na curva de transmitância é pequena e mesmo a 250 nm a quantidade de energia que atravessa a solução é próxima a 80%, isso evidencia a grande diferença na absorção desta faixa de radiação para estes produtos, possibilitando utilizar essa grandeza para detecção da gasolina na água.

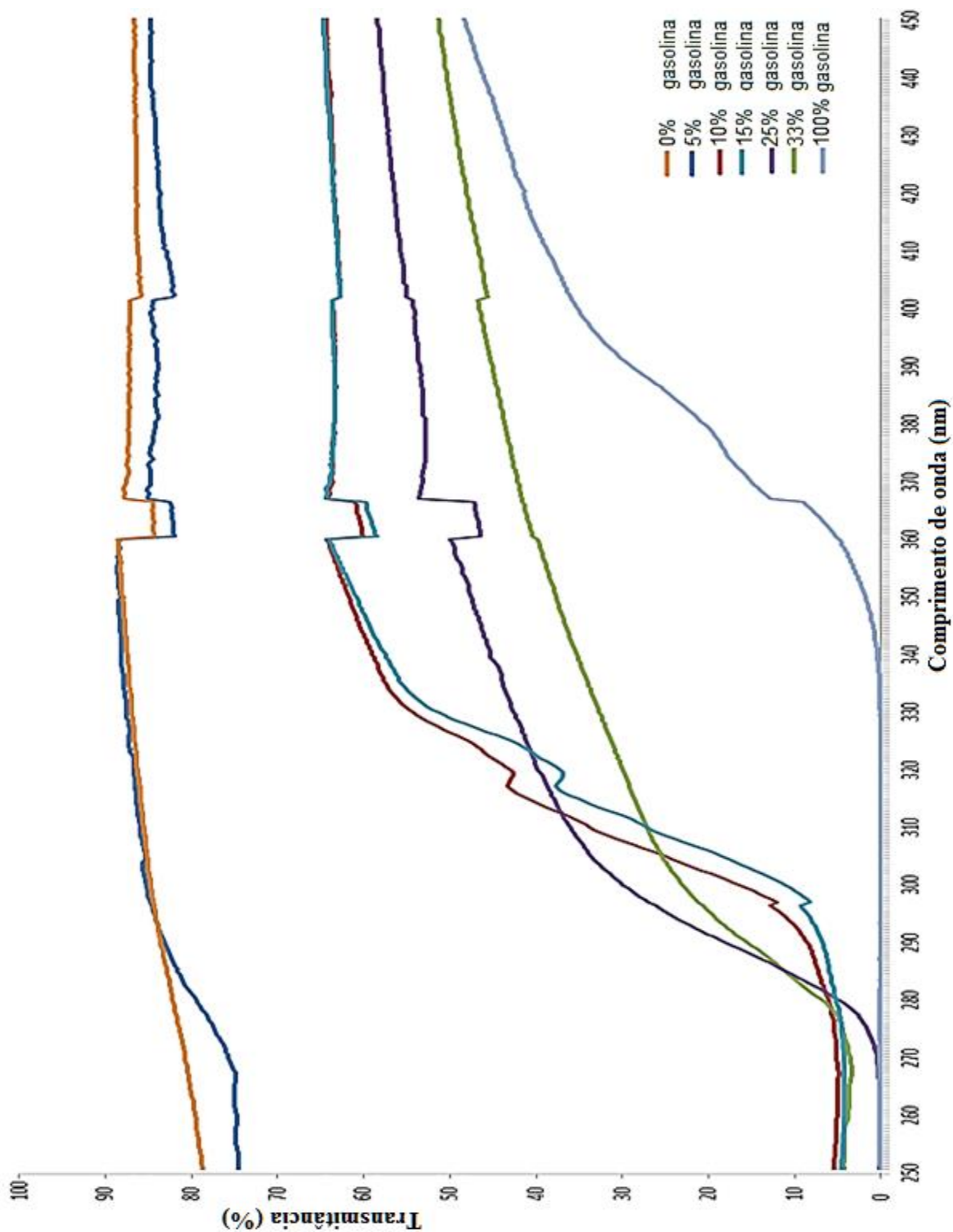


Figura 42: Curvas da transmitância em função do comprimento de onda (na faixa de 250 a 450 nm) de sete amostras de água do mar contaminada com gasolina nas proporções de 0%, 5%, 10%, 15%, 25%, 33% e 100%.

Fonte: Autoria própria.



Outra característica evidente neste gráfico é a região onde a curva de transmitância sofre uma diminuição brusca devido à absorção causada pela cubeta utilizada, esta característica aparece em todas as tomadas de dados quando o valor da transmitância está acima de 50% entre a faixa de 361 e 369 nm. Esta absorção está relacionada com a estrutura cristalina do recipiente, pois, mesmo vazio, observou-se um queda no valor da transmitância, voltando a subir a valores normais onde o cristal não interfere mais na absorção da radiação.

Para um equipamento de avaliação, deve-se levantar a curva de transmitância do recipiente de confinamento antes dos testes com o produto a ser avaliado para que se possa desconsiderar a sua interferência.

A figura 42 mostra todos os valores obtidos para os 400 comprimentos de onda (resolução de 0,5 nm) em cada um dos 7 níveis de concentração. A tabela 4 apresenta a média aritmética dos valores de uma faixa de 20 nm, ou seja, a primeira linha da tabela (260 nm) é a média dos valores de 250 a 270 nm. Desta forma apenas 9 comprimentos de onda são apresentados. Nestes dados é possível verificar a queda gradual da transmitância em função do aumento do percentual de gasolina adicionado à amostra. Como referência comparativa, esta tabela possui as colunas referentes à transmitância da água pura e da gasolina pura.

A variação da absorção da radiação eletromagnética nesta faixa de comprimento de onda, quando observando os dados da gasolina, apresenta um aumento significativo. A transmitância medida a 450 nm está próxima a 50%, com uma diminuição de 100 nm a queda na transmitância leva este valor para próximo de 2% em 350 nm. Isso evidencia que esta é a faixa de maior variação da absorção de luz monocromática para esta substância. Como abordado no capítulo 3, está é a faixa de comprimento de onda onde a maioria dos hidrocarbonetos apresenta uma maior absorção da energia da luz. Em contrapartida, a variação da absorção nesta mesma faixa de 100 nm (450 nm – 350 nm), para a água do mar é negativa, ou seja, a 450 nm temos 13,4% da energia absorvida e a 350 nm essa absorção cai para 11,9%.

O fato de estas duas substâncias apresentarem comportamentos bem diferenciados quando submetidas às mesmas condições, possibilitam a utilização deste método como base para o desenvolvimento de um sensor.

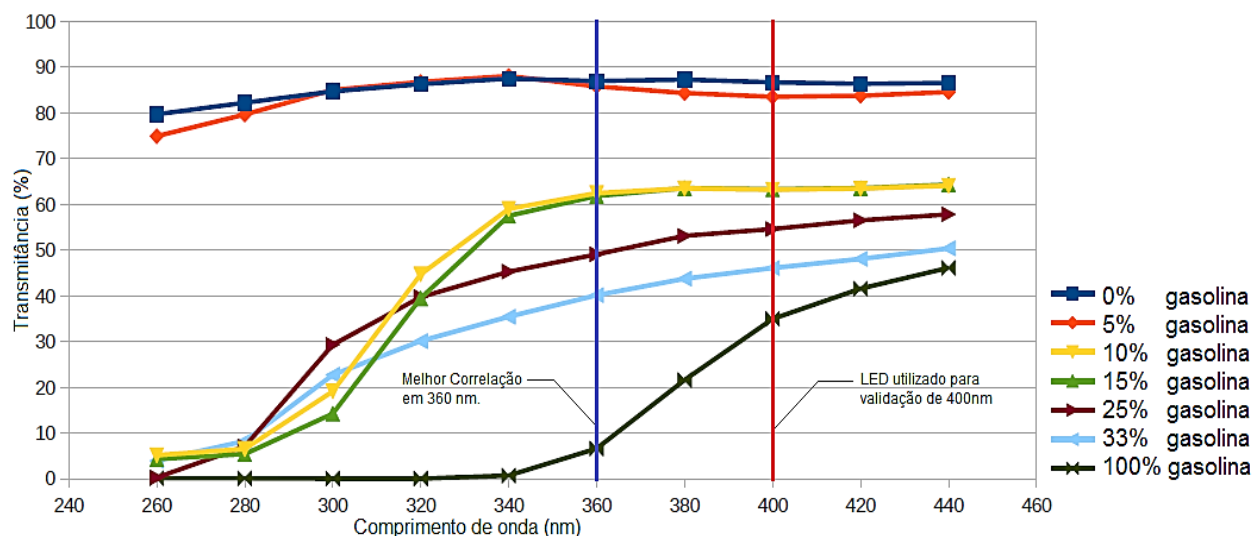
**Tabela 4: Transmitância em função do aumento da concentração de gasolina com varredura de 250 nm a 450nm, os valores apresentados são referentes à média da faixa de 20 nm.**

<b>Transmitância (%)</b>							
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Água do mar pura</b>	<b>Concentração 5% gasolina</b>	<b>Concentração 10% gasolina</b>	<b>Concentração 15% gasolina</b>	<b>Concentração 25% gasolina</b>	<b>Concentração 33% gasolina</b>	<b>Gasolina pura</b>
260	79,69	74,9	5,12	4,3	0,24	3,91	0,1
280	82,2	79,62	6,47	5,36	7,01	8,23	0,07
300	84,71	85	19,1	14,2	29,28	22,7	0
320	86,27	86,76	44,68	39,41	39,72	30,08	0
340	87,48	88,08	58,98	57,49	45,27	35,4	0,66
360	86,94	85,79	62,45	61,83	49,05	40,12	6,59
380	87,28	84,32	63,47	63,51	53,09	43,72	21,55
400	86,67	83,5	63,21	63,28	54,59	46,07	34,93
420	86,35	83,73	63,43	63,52	56,51	48,08	41,53
440	86,54	84,57	64,06	64,32	57,81	50,37	46,11

De acordo com a Lei de Lambert-Beer apresentada no capítulo 3, a variação da transmitância descreve uma função exponencial. Baseado nesta lei, verificou-se as concentrações de contaminante para um determinado comprimento de onda onde o resultado tem um comportamento próximo a uma função exponencial.

Fazendo o cálculo da curva mais pertinente a todos os pontos, se observa uma melhor correlação na faixa de 360 nm. Porém LED nesta faixa do espectro são de difícil acesso e de alto custo, sendo assim o LED escolhido para a avaliação tem no ponto de maior intensidade de emissão em 400 nm.

Na figura 43 observa-se o declínio da transmitância em função do aumento da concentração de gasolina, este gráfico foi gerado a partir dos valores médios calculados da tabela 4.



A tabela 5 apresenta apenas os pontos referentes à transmitância em função do aumento na concentração de gasolina para a curva com maior correlação (360 nm), e para o comprimento de onda do LED utilizado (400 nm).

Tabela 5: Correlação de 7 pontos de leitura (utilizando o espectrofotômetro), obtidos em 2 comprimentos de onda distintos, 400 e 360 nm.

Comprimento de onda (nm)	Transmitância (%)							Correlação (%)
	0% gasolina	5% gasolina	10% gasolina	15% gasolina	25% gasolina	33% gasolina	100% gasolina	
400	87,1	84,6	63,7	63,6	54,3	46,6	35,4	90,02
360	84,3	82	60,1	58,5	46,5	40,4	5,3	99,64

Na figura 44, o gráfico representa a função exponencial que aproxima os pontos em questão para o comprimento de onda fixo em 360 nm.

Adaptando-se a equação (9) para concentração de gasolina (G) chega-se à equação  $T = T_A \cdot e^{-G\alpha}$ , onde  $T_A$  é o ponto onde a curva intercepta o eixo da transmitância (transmitância da água do mar), e  $\alpha$  é proporcional ao coeficiente de absorção da gasolina que, para esta solução e neste comprimento de onda, é de ( $\alpha_H = 1,216$ ) de acordo com a lei de Lambert-Beer.

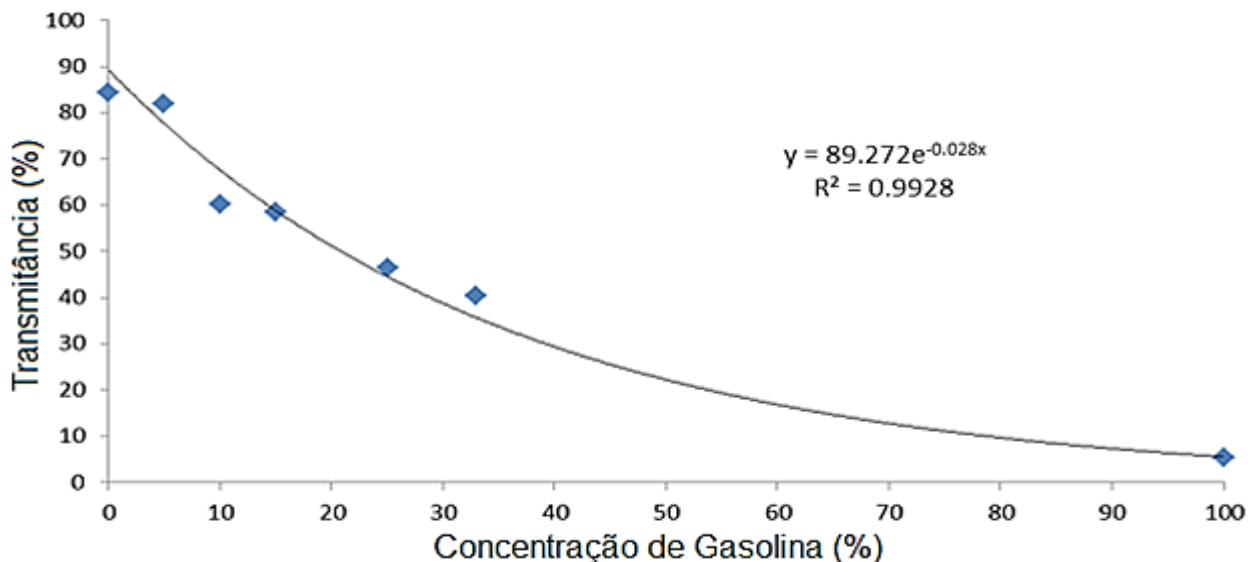


Figura 44: Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos em 360 nm ( $T_A=89,272\%$ ;  $\alpha_H=1,216$ ).

Fonte: Autoria própria.

Como explicado anteriormente, o LED utilizado neste trabalho tem sua faixa de emissão centrada em 400 nm, o gráfico da figura 45 apresenta os pontos da transmitância em função do percentual de gasolina, para este comprimento de onda. Aqui se tem uma curva de transmitância com o coeficiente de absorção de ( $\alpha_H = 0,347$ ) por cento da concentração de gasolina e uma correlação menor.

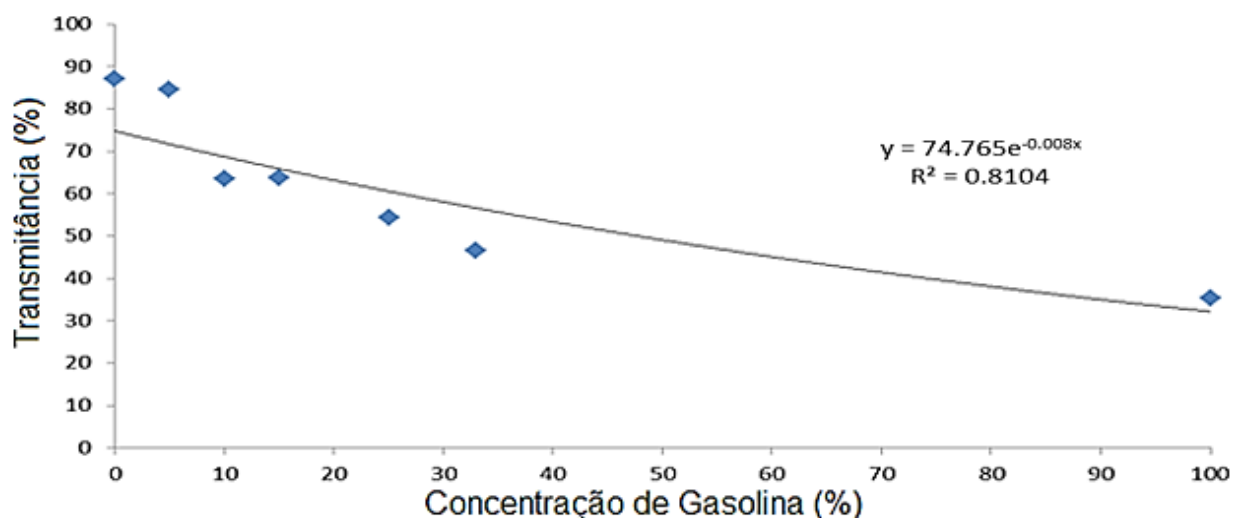


Figura 45: Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos em 400 nm ( $T_A=74,765\%$ ;  $\alpha_H=0,347$ ).

Fonte: Autoria própria.

## 5.2 RESULTADO COM LED EM INCIDÊNCIA HORIZONTAL

Utilizando cubetas como recipiente de confinamento das amostras, realizou-se o levantamento dos resultados da transmitância com o LED como fonte de radiação em incidência horizontal.

O LED utilizado foi submetido ao aplicativo da Ocean Optics antes do início dos testes para a verificação real do ponto de maior intensidade da radiação. É possível verificar na figura 41 do capítulo 4 que em 398,15 nm observa-se o pico de intensidade de emissão.

Como o levantamento dos dados obtidos pelo espectrofotômetro foi realizado com um passo de 0,5 nm, o ponto mais próximo do centro do espectro de emissão do LED que temos para utilização comparativa referencial está em 398 nm.

Na tabela 6, temos a transmitância medida com o LED e com o espectrofotômetro. É importante salientar neste teste que, apesar do LED ter a sua emissão centrada em 398,15 nm, este componente tem um espectro de emissão muito mais amplo do que a radiação selecionado pelo monocromador do espectrofotômetro, sendo assim, devemos considerar os componentes do LED como uma faixa de emissão que inicia próximo a 390 nm até 410 nm.

**Tabela 6: Correlação de pontos de leitura (espectrofotômetro x LED), com comprimento de onda fixo e incidência horizontal.**

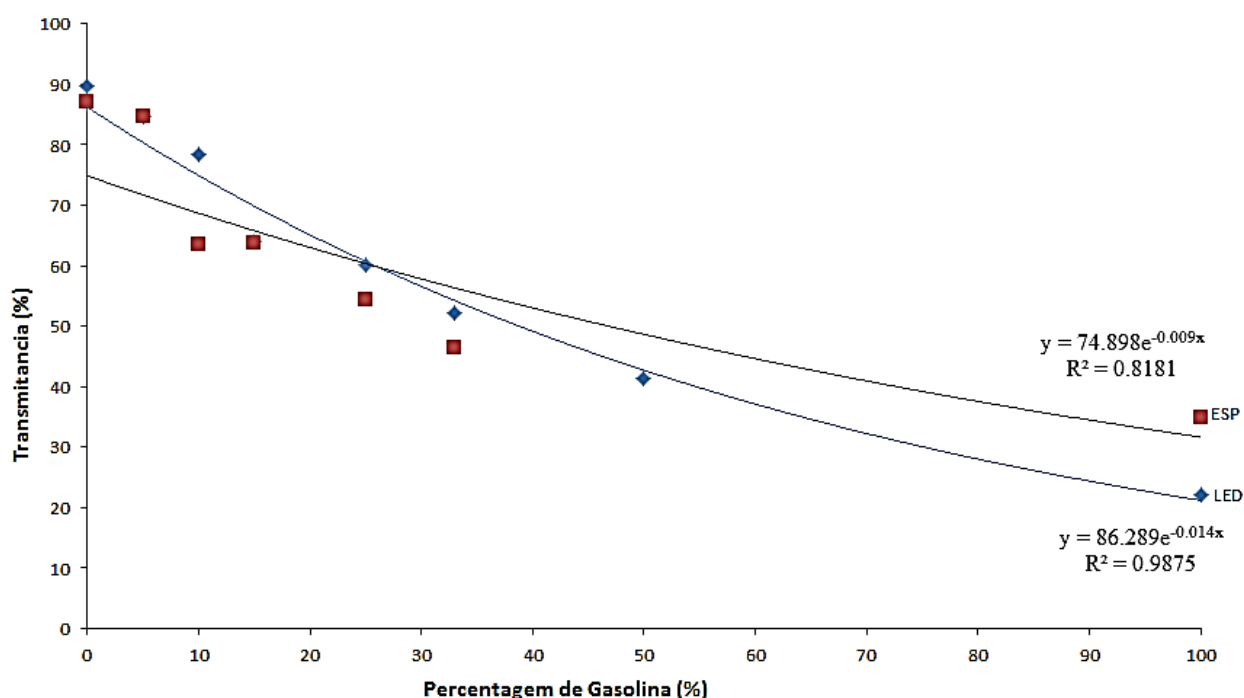
# - Valor não pode ser lido por limitação do volume da cubeta.

Comprimento de onda (nm)	Transmitância (%)								Correlação (%)
	0% Gas.	5% Gas.	10% Gas.	15% Gas	25% Gas.	33% Gas.	50% Gas.	100% Gas.	
398,15	89,7	84,7	78,4	63,9	60,1	52,2	41,3	22,04	99,37
398,00	87,1	84,6	63,5	63,7	54,2	46,4	#	34,5	90,44

Na figura 46 são apresentados dois gráficos referentes à função exponencial que aproxima os pontos medidos em laboratório. O conjunto de pontos dessa medida são os descritos na tabela 6, é possível observar que a correlação da curva gerada pelos pontos da leitura utilizando o LED como fonte de radiação proporcionou um resultado melhor que quando a

mesma relação é levantada em relação aos pontos medidos com o espectrofotômetro. Também na figura 46, é possível visualizar o cálculo referente a cada uma das correlações.

Este método de monitoramento com incidência horizontal apresenta dificuldades quanto à sua instrumentação. O fato do ponto onde a luz deve incidir ser bem próximo à superfície da água, faz com que qualquer oscilação cause um erro de leitura muito grande. Outro problema apresentado neste procedimento foi que com quantidades pequenas de poluente, neste caso gasolina, não se verificou uma leitura estável, sendo assim, o ponto inicial de leitura válida na tomada de dados foi com 5% de gasolina em relação ao volume de água na cubeta.



**Figura 46: Curvas exponenciais que aproximam os pontos próximo a 398 nm.**

**Para o LED = ( $T_A=86,289\%$ ;  $\alpha_H=0,608$ ).**

**Para o espectrofotômetro = ( $T_A=74,898\%$ ;  $\alpha_H=0,391$ ).**

**Fonte: Autoria própria.**

Este método apresentou bons resultados quanto ao que se refere aos valores levantados na aquisição dos dados utilizando o LED com incidência horizontal na amostra da substância analisada. Quanto ao resultado quando observado baseado na lei de Lambert-Beer, a curva normalizada que descreve a função exponencial que aproxima os pontos obtidos apresentou uma

correlação de 99,4%, este resultado ficou acima do esperado tendo em vista as dificuldades na manipulação dos compostos em pequenas quantidades devido ao pequeno volume da cubeta.

O ponto negativo deste método é que, devido à necessidade do feixe de luz incidir a uma distância estável e muito próxima à linha de contato da água com a gasolina, qualquer movimentação ou até vibração que a amostra sofra no momento da leitura, altera o resultado do valor da transmitância.

Outro ponto negativo deste método é a necessidade de manter os dois elementos do sensor imersos na água, aumentando a possibilidade de incrustações e contaminação química dos elementos.

Levando em consideração os resultados deste método, fica clara a necessidade de uma instrumentação mecânica (para estabilização da amostra) complexa para que se possa utilizá-lo no meio ambiente diretamente, como em boias marítimas.

### 5.3 RESULTADO COM LED EM INCIDÊNCIA VERTICAL

Como descrito no capítulo 4, este método utilizou a mesma fonte de luz que o teste anterior, porém o recipiente de confinamento da amostra foi o copo de Becker e a radiação atravessa a amostra em sentido vertical, desta forma, estima a transmitância da coluna da solução.

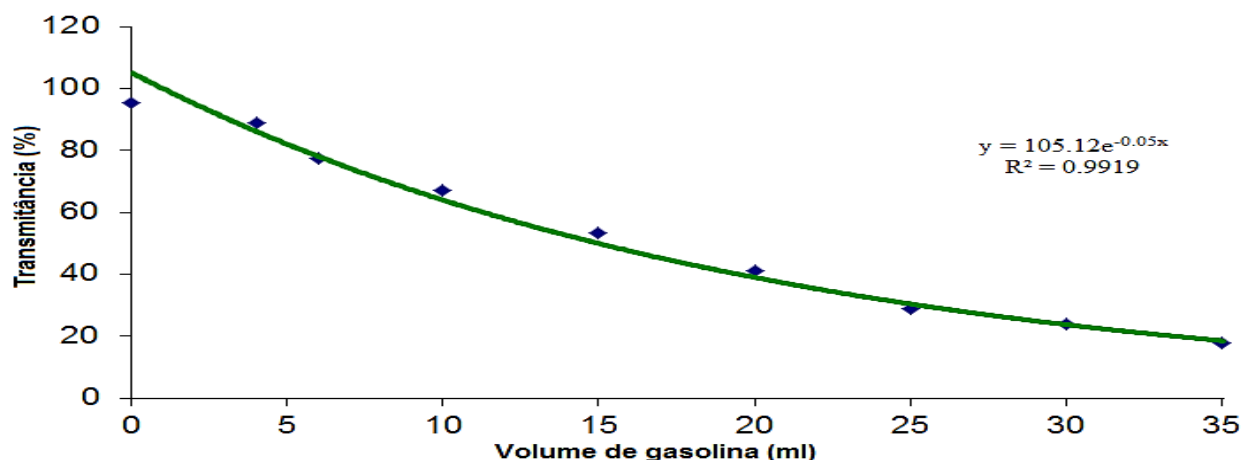
Como este método de avaliação avalia a coluna de gasolina na água, as medidas foram feitas levando em consideração o aumento da altura da coluna de contaminante em função do volume adicionado, para isso foi medida a área da secção horizontal do copo de Becker e dividindo este valor pelo volume do produto adicionado à mistura. Para o copo de Becker utilizado, a razão é de 4 ml de gasolina aumenta 1 centímetro na coluna de contaminante.

A tabela 7 apresenta os valores da tomada de dados de nove medidas com o aumento gradual do volume de combustível e a diminuição do sinal captado pela placa de aquisição, estes valores foram convertidos para percentual da energia emitida, desta forma temos a transmitância da solução para cada alteração na coluna da mistura.

**Tabela 7: Dados da variação da transmitância em função do aumento da coluna de gasolina na água, avaliação por incidência vertical.**

Volume de água (ml)	Volume de gasolina (ml)	Altura da coluna de gasolina (mm)	Intensidade de luz detectada (counts)	Transmitância (%)
200	0	0	482,364	94,21
200	4	1	449,11	87,72
200	6	1,5	392,33	76,73
200	10	2,5	339,22	66,25
200	15	3,75	268,93	52,53
200	20	5	207,62	40,55
200	25	6,25	145,30	28,38
200	30	7,5	120,49	23,53
200	35	8,75	89,95	17,57

Utilizando a variação da transmitância em função do aumento do volume de gasolina, foram determinados os pontos do gráfico da figura 47. Aplicando novamente a lei de Lambert-Beer a estes pontos, temos uma correlação de 99,6% na função exponencial. Desta forma é possível utilizar esta lei como modelo matemático do comportamento da transmitância desta mistura quando avaliada na faixa de comprimento de onda do LED utilizado.



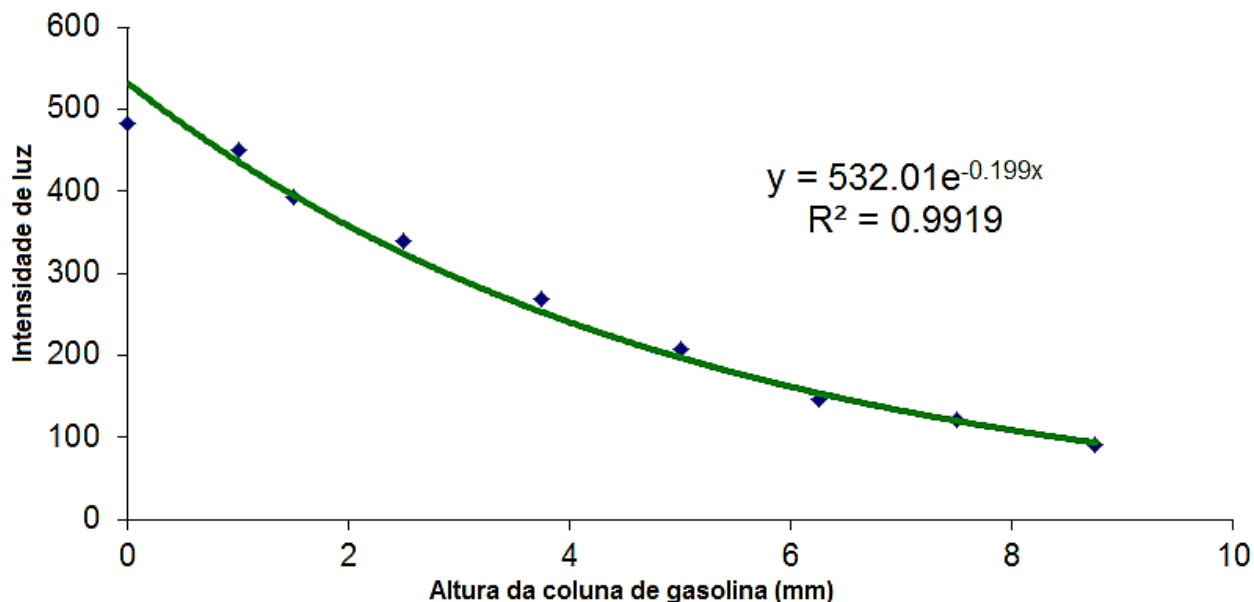
**Figura 47: Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos com a variação do volume de gasolina <sup>3</sup>( $T_A=105,12\%$ ;  $\alpha_H=2,171$ ). Avaliação por incidência vertical.**

**Fonte: Autoria própria.**

<sup>3</sup>É importante salientar que o modelo matemático da curva exponencial com maior correlação com os 9 pontos colhidos em laboratório indica um valor de transmitância ( $T_A$ ) maior que 100%, porém a leitura do valor real da transmitância utilizando água pura, de acordo com a tabela 7 é de ( $T_A=94,21\%$ ).



Na figura 48, foi utilizado o aumento da altura da coluna de combustível em função da diminuição da intensidade de radiação captada pelo sensor óptico. Como os dados das figuras 47 e 48 são relacionados, a correlação é a mesma.



**Figura 48:** Curva exponencial que aproxima os pontos obtidos com a variação da altura da coluna de gasolina. Neste gráfico não é feita a leitura da transmitância  $T$  e sim da intensidade de luz captada pela placa de captação <sup>4</sup>( $I_L=532,01\%$ ;  $\alpha_H=8,64$ ). Avaliação por incidência vertical.

**Fonte:** Autoria própria.

Este método de avaliação apresentou resultados excelentes dentro da perspectiva da utilização de uma função matemática para indicar a altura da lâmina de gasolina acima da água. Outra vantagem deste método em relação ao anterior é a sua maior sensibilidade no que se refere ao volume de gasolina que foi necessário adicionar para se ter uma variação da transmitância e que o valor ficasse estável durante a leitura.

O ponto negativo deste método é a necessidade de que um dos elementos do sensor fique sob a coluna d'água para que possa ser medida a transmitância da coluna de água e contaminante. Outro ponto que é necessário ser considerado é a necessidade de se estabilizar a

<sup>4</sup>É importante salientar que o modelo matemático da curva exponencial com maior correlação com os 9 pontos colhidos em laboratório indica um valor de intensidade máxima ( $I_L$ ) maior que 512 *counts*, porém a leitura do valor real da intensidade utilizando água pura, de acordo com a tabela 7 é de ( $I_L=482,364$  *counts*).

amostra que está sendo avaliada para que a coluna d'água não tenha um aumento por movimentação da água gerando assim um falso alerta de contaminação.

A maior sensibilidade na detecção da gasolina na água aliada com uma instrumentação mecânica mais simples na sua implementação, este método torna-se mais viável para uma aplicação direta no meio ambiente.

Este capítulo apresentou os resultados obtidos pelos métodos propostos no capítulo 4. Nele foi possível validar que a utilização do comportamento seletivo das substâncias na taxa de absorção da luz em um determinado comprimento de onda, pode ser utilizado como base para o desenvolvimento de um sensor que tenha uma função exponencial como referência na indicação de certo nível de contaminação na água.

## CAPÍTULO 6

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sexto capítulo trata da conclusão do trabalho e sugere estudos futuros para o aperfeiçoamento do método e inclusão de novas tecnologias e grandezas para aumentar a precisão e a seletividade dos sensores.

#### 6.1 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos do comportamento da transmitância da mistura da água do mar com gasolina, é possível desenvolver um sensor óptico contínuo, operando em um determinado comprimento de onda, baseado nas características do hidrocarboneto a ser detectado na água do mar (SIECZKA & PICHORIM, 2012).

No levantamento das curvas de transmitância (água do mar x gasolina) observou-se:

- Alteração significativa na taxa de absorção na faixa do UV-VIS.
- Determinação de comprimentos de onda onde é possível modelar a variação da transmitância em uma curva exponencial de acordo com a lei de Lambert-beer.

Com os resultados da avaliação da curva utilizando LED de 400 nm em incidência horizontal:

- Correlação com função exponencial acima de 99%, viabilidade de um sensor contínuo.
- Esquema de leitura dos dados necessita de alta estabilidade mecânica.

Com os resultados da avaliação da curva utilizando LED de 400 nm em incidência vertical:

- Correlação com função exponencial acima de 99%, viabilidade de um sensor contínuo.
- Maior sensibilidade na detecção de gasolina na água.
- Esquema de leitura mais estável. Apenas a fonte de radiação precisa estar abaixo da coluna (água x poluente).

Aplicações:

- Monitoramento em tempo real de um indicativo de poluição da água do mar por gasolina.
- Estimar a concentração ou altura da coluna de poluente na água.

Pontos Fortes da metodologia aplicada:

- Escolha da fonte de radiação baseado em dados de uma varredura ampla.
- Esquema de avaliação simples tendo em vista a correlação com uma função exponencial descrita pela lei de Lambert-Beer

Dificuldades:

- Esquema mecânico de estabilização da amostra.
- Devido à composição da gasolina não ser única, o ponto de calibração do sensor pode sofrer alteração.
- Pouca disponibilidade de componentes ópticos na região UV-VIS.

## 6.2 TRABALHOS FUTUROS

Fazer levantamento das curvas de transmitância e determinar pontos de avaliação para outros combustíveis.

Utilização de uma (RNA) para a modelagem das curvas de de transmitância em uma faixa larga do espectro para a flexibilidade da fonte de radiação e um maior índice de acerto (SIECZKA et al., 2012).

Adicionar outras grandezas ópticas em uma RNA supervisionada como o índice de refração que apresenta alteração no meio hídrico (KAMIKAWACHI, 2004).

Utilizar mais de uma fonte de radiação, em pontos distintos do espectro, para aumentar o nível de acerto do tipo e da concentração do poluente.

Desenvolver o circuito eletrônico com LEDs e fotossensores e implementar uma estrutura mecânica para viabilizar a aplicação da técnica no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

ABRAMOWITZ, M., DAVIDSON, M. W. Full-Frame CCD Architecture, **Hamamatsu Educational**. Disponível em: <<http://learn.hamamatsu.com/articles/fullframe.html>>, Acesso em maio de 2013.

ATVARS, T. D. Z., MARTELLI C. Espectroscopia Eletrônica de Emissão. 2002. **Chemkeys.**, Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2002/02/18/espectroscopia-eletronica-de-absorcao>>, Acesso em maio de 2013.

ATVARS, T. D. Z., MARTELLI C. Espectroscopia de Luminescência. 2002. **Chemkeys.**, Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2002/02/18/espectroscopia-de-luminescencia>>, Acesso em maio de 2013.

BANWELL, C.N., MCCASH, E.M. **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**, Nova York: McGraw-Hill, 1994.

BARROSO, H. S. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Organismos Marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica**, 2010. 142f. Tese (Doutorado em Ciências) – Área de Oceanografia Química e Geológica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BASSI, A. B. M. S. Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. 2001. **Chemkeys.**, Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2001/09/18/conceitos-fundamentais-em-espectroscopia>>, Acesso em maio de 2013.

BHATIA, V., VENGSARKAR, A. M. Optical Fiber Long-Period Grating Sensors. **Optical Letters**, v. 21, p. 692 – 694, 1996.

BÍCEGO, M. C., ZANARDI-LAMARDO, E., WEBER, R. R. Four-year survey of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica, **Revista Brasileira de Oceanografia**, São Paulo, v. 51, p. 33 – 38, jun. 2003.

BOYLESTAD, R., NASHELSKY. L. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos**. 8ª Ed, São Paulo: Prentice Hall, 2004.

CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 3ª Ed, Nova York: McGraw-Hill, 1999.

CEDRE, CENTRE OF DOCUMENTATION, RESEARCH AND EXPERIMENTATION ON ACCIDENTAL WATER. **Chronological Classification of Oil Pills**, Disponível em: <<http://www.cedre.fr/en/spill/chronological-classification.php>>, Acesso em maio de 2013.

CEDRE, CENTRE OF DOCUMENTATION, RESEARCH AND EXPERIMENTATION ON ACCIDENTAL WATER. **Oil Spill Waste Management**. Operational Guide, Zieberna, Port of Bilbao, Spain, Março 2003.

CHASE, C. R., BIBBER, S. V., MUNIZ, T. P. Development of a Non-Contact Oil Spill Detection System, **Oceans**, MTS/IEEE Washington, v. 2 p. 1352 – 1357, set. 2005.

CHASE, C. R., MAHR, R. Oil Spill Detection Technology For Early Warning Spill Prevention, **Oceans**, MTS/IEEE Biloxi, p. 1 – 8, 2009.

CIEFUEGOS, F., VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CÔCCO, L. C. **Previsão de Propriedades Físico-Químicas e Composição Química da Gasolina a Partir de Espectros no Infravermelho**. 2008. 212f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**, Vol. I. 8ª Ed, São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

FERRÃO, C. M. **Derramamentos de Óleo no Mar por Navios Petroleiros**. 2005. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso (Pós Graduação Executiva Em Meio Ambiente), Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

FUNDÃO, A., ASSMAR, D., DONDONI, F., SANTANA, F., FALQUETE R. **Impactos Ambientais do Derramamento de Petróleo**. 2010. 18f. (Projeto de Pesquisa), São Mateus: Instituto Federal do Espírito Santo, 2010.

GREGORIG, S. I. N., PARRY, J. O. USPTO. United States Patent. **Detecting Oil in Water**, USA Pat. Number. US4674879 A, Jun. 1987, Jul. 2002.

GUÉRIOS, B. J. **Estimativa das Propriedades Físico-Químicas da Gasolina Utilizando um Modelo Termodinâmico**. 2007. 55f. Monografia (Especialização em Petróleo e Gás Natural), Curitiba: Agencia Nacional de Petróleo e Gás Natural (ANP), 2007.

HANNA, M.W. **Quantum Mechanics in chemistry**. 2<sup>a</sup> Ed, Nova York: W.A. Benjamin, 1969.

ITOPF, THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION. **About Marine Spills**. Disponível em: <<http://www.itopf.com/marine-spills/>>, Acesso em maio de 2013.

KAMIKAWACHI, R. C. **Estudo de Redes de Período Longo como Elemento Sensor de Hidrocarbonetos**, 2003. 43f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2004.

KARPLUS, M., PORTER, R. N. **Atoms and Molecules – An introduction for Students of Physical Chemistry**, Londres: The Benjamin, 1970.

KHAN, A. A bug-beating diode, **Nature**, v.144, n. 7091, p. 299, 17 Mai. 2006.

KHAN, A., BALAKRISHNAN, B., KATONA, T. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides, **Nature Photonics**, v. 2, p. 77 – 84, 17 Mai, 2008.

KLEIN, C.; HURBULT JR, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21<sup>a</sup> Ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1993.

KOULAKEZIAN, A., OHANNESSIAN, R., DENKILKIAN, H., CHALFOUN, M., JOUJOU, M.K., CHEHAB, A., ELHAJJ, I. H. Wireless Sensor Node for Real-Time Thickness Measurement and Localization of Oil Spills, **IEEE Transactions On Instrumentation And Measurement**, v. 58, n. 12, p. 4001 – 4011, Dec. 2009.

LOPES, D. E. C. **Espectroscopia Óptica: Histórico, Conceitos Físicos e Aplicações**, 2007. 36f. Monografia (Licenciatura em Física), Dourados: Física Ambiental da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Out. 2007.

MARTINS, E. M. O. Direito Marítimo Ambiental: a poluição do meio ambiente marinho sob a égide da Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar. **Revista Âmbito Jurídico**, Rio Grande, v. 14, n. 85, fev. 2011

MEHROTRA, K., MOHAN, C.K., RANKA, S.: **Elements of Artificial Neural Networks**, Massachusetts: MIT Press, 1997

MORAES, P. L. **Derramamento de Petróleo**, disponível em: <<http://www.alunosonline.com.br/biologia/derramamento-petroleo.html>>, Alunos Online, Acesso em maio de 2013.

NATIONAL SEMICONDUCTOR CORP., **Datasheet LM324**, Houston: National, 2000. 20 p.

NUNES, P. G. A. **Uma Nova Técnica para Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada Aplicada às Espectrofotometrias UV-VIS E NIR**, 2008. 106f. Tese (Doutorado em Química), João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, Mar. 2008.

PEDROSA, I. **Da Cor à Cor Inexistente**, 10<sup>a</sup> Ed, São Paulo: SESC, 2009.

PESSOA JR, O. **Conceito de Física Quântica**, 2<sup>a</sup> Ed, São Paulo: Livraria da Física, 2010.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Composição da Gasolina Básica**. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina>>, Acesso em maio de 2013.

PEZESHKI S. R., HESTER M. W., LIN Q., NYMAN J. A. The effects of oil spill and clean-up on dominant US Gulf coast marsh macrophytes: a review, **ELSEVIER**, Environmental Pollution 108, p.129 – 139, Aug. 2000.

POSSETTI, G. R. C. **Sensor Inteligente à Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira**, 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Fev. 2009.

PROENÇA, S.A., PETINATI, R. P. **Sistema de Detecção de Gasolina Adulterada**, 2008. 51f. Monografia (Graduação em Engenharia), Curitiba: Universidade Positivo - Núcleo de Ciências Exatas e Tecnológicas, Mai. 2008.

QILIAN L., BAOJU Z., XIAORONG W. Gulf of Mexico Oil Spill Impact on Beach Soil: UWB Radars-Based Approach, **GC'12 Workshop: Radar and Sonar Networks**, Anaheim, p. 1445 – 1449, 07 Dec. 2012.

RINTOUL, S. Portable IR Analyzers: The Ideal Measurement Solution for Biofuels Blend Quality and Wastewater Testing, **American Laboratory**, v. 41, n. 8, P. 1 – 4, 01 Jul. 2009.

ROQUE, N. F. **Substâncias Orgânicas: Estruturas e Propriedades**, São Paulo: EDUSP, 2011.

SHENZHEN WEILI OPTICAL, **Ultra Violet High Power LED**. Disponível em <<http://zhweili.en.china.cn/selling-leads/1139749400,1.html>>, Acesso em maio de 2013.

SAKMA GROUP. **The Led**. Disponível em <<http://www.sakma.com/index.php?page=el-led&hl=en>>, Acesso em maio de 2013.



SIECZKA JR, E. L., PICHORIM, S. F. Alteração na Absorção da luz Monocromática como Parâmetro de Contaminação do Mar por Hidrocarbonetos, **Mostra de Pesquisa e Pós-Graduação MOPP 2012**, Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dez. 2012.

SIECZKA JR, E. L., PICHORIM, S. F., ARRUDA, L. V. R. Utilização de uma RNA para Modelagem de 4 Curvas de Transmitância Obtidas da mistura da Água do Mar com Gasolina, **Mostra de Pesquisa e Pós-Graduação MOPP 2012**, Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dez. 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed, Porto Alegre: Bookman, 2002.

WEBSTER, J. G. **Medical Instrumentation: application and design**. 3ª Ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1998.

ZKI, CENTER FOR SATELLITE BASED CRISIS INFORMATION. **Oil Spill at the Lebanese Coast**. Disponível em: < <http://www.zki.dlr.de/map/499> >, Acesso em maio de 2013.

ZHENGYAO L., WANG L., CHUNBAO S., CUNYI S. Research on Biodegradation of Daqing Crude Oil in Seawater by Zoogloea sp. Strain SY1, **ICBBE - Bioinformatics and Biomedical Engineering**, Beijing, p. 1 – 4, 13 Jun. 2009.

ZHELUDEV N. The life and times of the LED — a 100-year history, **Nature Photonics**, v.1, p. 189 – 192, Abr. 2007.

## ANEXO

## LEVANTAMENTO DA CURVA CARACTERÍSTICA, ÁGUA X QUEROSENE

Como a gasolina, o querosene é um hidrocarboneto derivado do petróleo. O refino do óleo produz uma grande variedade de produtos distintos. Como discutido nos capítulos anteriores, diferentes substâncias absorvem a radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda do espectro. Com o mesmo método de análise utilizado nos testes com gasolina, foram levantadas as curvas de transmitância da mistura de água do mar com querosene.

A curva de contaminação da água por querosene foi levantada apenas para ter-se a comparação e visualização. Os testes mais específicos foram realizados utilizando a gasolina como contaminante. O gráfico da figura 49 apresenta seis curvas referentes às misturas de água e querosene nos percentuais de 0%, 15%, 20%, 50%, 66% e 100%.

A tomada de dados para estas curvas foi realizada em um espectro de 300 nm a 360 nm, isso evidencia a diferença entre tipos distintos de derivados de hidrocarbonetos quanto à faixa de absorção da radiação eletromagnética. Desta maneira, o desenvolvimento de um circuito para detectar querosene na água do mar necessitará de uma fonte de luz (LED) com comprimento de onda menor que 315 nm. O que é completamente distinto do sensor de gasolina em 400 nm.

Este experimento foi realizado para a visualização da diferença no comportamento da absorção da radiação eletromagnética para diferentes derivados de petróleo. Isto demonstra a característica seletiva da espectrofotometria.

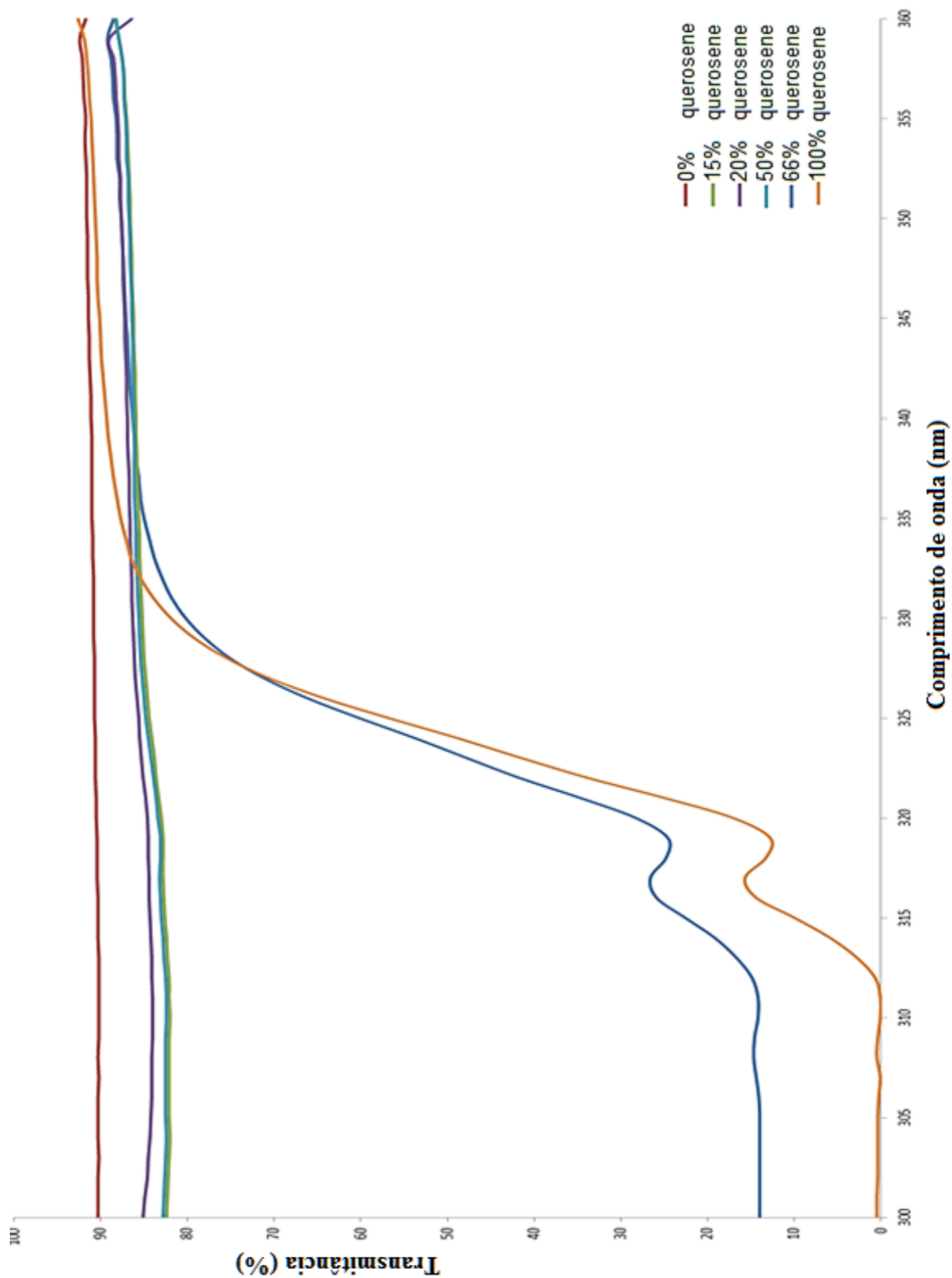


Figura 49: Curvas da transmitância em função do comprimento de onda de seis amostras de água do mar contaminada com querosene nas proporções de 0%, 15%, 20%, 50%, 66% e 100%.

Fonte: Autoria própria.