

## AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UMA FASE SENSORA DE POLIURETANO POR MEIO DA ENERGIA DE GIBBS DE SOLVATAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA DETERMINAÇÃO DE TOLUENO EM ÁGUA

Juliana D. C. Souza<sup>a#</sup>, Rogerio V. de Azevedo Júnior<sup>a</sup>, Glória M. Vinhas<sup>b</sup>, Nathalia B. D. Lima<sup>a</sup> e Andréa M. S. S. Brito<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50590-470, Recife – PE, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 50590-470, Recife – PE, Brasil

<sup>c</sup>Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 56909-535 Serra Talhada – PE, Brasil

Recebido em 14/09/2017; aceito em 13/12/2017; publicado na web em 01/02/2018

EVALUATION OF PERFORMANCE OF A POLYURETHANE SENSING PHASE BY GIBBS ENERGY OF SOLVATION AND INFRARED SPECTROSCOPY FOR DETERMINATION OF TOLUENE IN WATER. A novel sensing phase of polyurethane was predicted by quantum chemical calculations as capable of detecting toluene, with the experimental results revealing a limit of detection of 1.4 mg L<sup>-1</sup> in the determination of toluene in water samples. The quantum chemical computational strategy was validated by assessing the impact of the polymer matrix sensing phases polyvinyl chloride (PVC), polydimethylsiloxane (PDMS), and polyisobutylene (PIB), as solvents, on the Gibbs energy of solvation of the organic contaminants toluene, benzene, chlorobenzene and ethylbenzene. Computational results for the set studied indicate that the limit of detection of contaminants for each polymeric matrix correlated well with the Gibbs energy of solvation. As such, the computational methodology was employed to assess the potential applicability of polyurethane matrices on the determination of toluene as a contaminant in water, with positive results. Analyzes were then carried out experimentally by mid-infrared spectroscopy. Finally, experiments revealed good regenerative capacity of polyurethane, further adding to the usefulness of the technique here advanced.

Keywords: water contaminant; toluene; polyurethane; semiempirical methods; solvation energies.

### INTRODUÇÃO

Os sensores químicos podem ser definidos como dispositivos que respondem a estímulos físicos e químicos que provêm informações sobre a presença de compostos específicos em amostras.<sup>1</sup> Tais sistemas que se baseiam em medidas ópticas, por exemplo, com detecção na região do infravermelho, são classificados como sensores ópticos.<sup>2</sup> Estes possuem como componente principal um reagente imobilizado (fase sensora), através do qual ocorre a geração do sinal óptico proporcional à concentração do analito a ser determinado.<sup>2</sup> Assim, fases sensoras podem ser usadas, por exemplo, para a determinação de contaminantes presentes em amostras de água.

Dentre os contaminantes encontrados em água, é possível citar os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Estes compostos orgânicos apresentam sérios problemas ao meio ambiente, uma vez que são tóxicos ao ser humano e à vida aquática.<sup>3</sup> Em particular, o tolueno é um composto orgânico encontrado em combustíveis, tintas, colas e esmaltes.<sup>4</sup> Desta forma, a contaminação de água por tolueno pode ser considerada um problema ambiental frequente.

O desenvolvimento de métodos analíticos para a detecção de espécies orgânicas que contaminam a água é alvo de muito interesse de pesquisadores. Lima *et al.*<sup>5</sup> reportaram que, para o desenvolvimento de fases sensoras, buscam-se materiais de baixo custo, de fácil preparação e que possam interagir de maneira reversível com os contaminantes químicos investigados. Para isto, geralmente são usados materiais poliméricos, que podem ser avaliados quanto às propriedades físico-químicas, regiões espectrais que favoreçam ou não a detecção dos analitos, entre outras vantagens.<sup>5</sup>

Geralmente, a escolha de membranas poliméricas para a extração de contaminantes exige a realização de testes experimentais preliminares para descobrir do ponto de vista analítico qual é a melhor fase sensora. Desta forma, existe um custo associado ao tempo e aos materiais usados nestes testes. Visando minimizar essa dificuldade, a utilização de ferramentas computacionais para obter informações a respeito de propriedades que podem estar relacionadas ao desempenho analítico dos sistemas envolvendo fases sensoras e contaminantes orgânicos pode ser considerada, a princípio, uma alternativa às avaliações experimentais preliminares. Desta forma, vários métodos computacionais podem ser empregados, por exemplo, os métodos semiempíricos AM1,<sup>6</sup> RM1,<sup>7</sup> PM6,<sup>8</sup> PM7<sup>9</sup> e PM3.<sup>10</sup> Foi reportado que o método semiempírico PM3 pode ser utilizado na análise conformacional da estrutura do carvão,<sup>11</sup> em que, de forma complementar aos cálculos computacionais, também foram avaliadas as adsorções de substâncias poluentes BTX (benzeno, tolueno e p-xileno) na superfície do carvão.<sup>11</sup>

Neste presente artigo foi avaliado o desempenho de uma nova fase sensora composta por poliuretano (PU) para a determinação do contaminante tolueno em água, a partir de uma perspectiva teórica e experimental. A Figura 1 apresenta a estrutura química do monômero uretano.

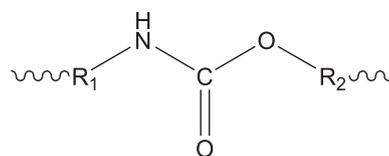


Figura 1. Estrutura química do monômero uretano, os grupos  $R_1$  e  $R_2$  correspondem a segmentos aromáticos ou alifáticos

Uma vantagem da utilização do polímero poliuretano como fase sensora é que o mesmo pode ser considerado tanto rígido quanto

\*e-mail: andrea.monteiros@ufrpe.br

<sup>#</sup>Pós-Graduação em Ciência de Materiais. Universidade Federal de Pernambuco, CEP 50740-560, Recife - PE, Brasil

flexível.<sup>12</sup> Estas características ocorrem devido aos seguimentos presentes em sua estrutura. A partir desta versatilidade do PU, é possível obter filmes transparentes e de pouca afinidade com a água. Tais características são critérios importantes que afetam a escolha de uma fase sensora.

Desta forma, o estudo realizado consistiu, inicialmente, em validar o uso de um conjunto de ferramentas computacionais para a predição da energia de Gibbs de solvatação de polímeros em relação a sua interação com contaminantes orgânicos. A escolha pela energia de Gibbs de solvatação se deu pelo fato desta propriedade estar relacionada à espontaneidade de uma reação química ou de uma interação entre sistemas, como foram os casos considerados neste artigo. Nesta validação, foram escolhidas as seguintes matrizes poliméricas já reportadas na literatura: poli(cloreto de vinila) (PVC)<sup>2</sup>; poli(dimetilsiloxano) (PDMS)<sup>13</sup> e poli(isobutileno) (PIB).<sup>14</sup> As matrizes de PVC, PDMS e PIB apresentaram limites de detecção em baixas concentrações ao serem usadas na determinação de contaminantes orgânicos em amostras de água.<sup>2,13,14</sup> Por sua vez, os contaminantes orgânicos escolhidos neste trabalho foram: tolueno; benzeno; clorobenzeno e etilbenzeno. A partir dos resultados desta validação do conjunto de métodos escolhidos, calculou-se a energia de solvatação de Gibbs para uma nova fase sensora de PU em relação ao contaminante tolueno. Em seguida, foi avaliada a relação entre a energia de Gibbs de solvatação preditas e as respostas analíticas das fases sensoras já investigadas.<sup>2,13,14</sup> Para confirmar a estratégia computacional, foram avaliados aspectos experimentais do uso da nova fase sensora de PU. Neste estudo experimental, foram realizadas análises por meio da espectroscopia na região do infravermelho médio para a determinação do contaminante tolueno em meio aquoso pela fase sensora de PU. A partir dos dados espectroscópicos, foi realizada uma avaliação das figuras de mérito (coeficiente de correlação, R, sensibilidade da curva de calibração obtida como a inclinação da curva, I, e o limite de detecção, LD).

## METODOLOGIA

### Cálculos computacionais

Inicialmente, foi utilizado um conjunto de métodos semiempíricos (AM1<sup>6</sup>, RM1<sup>7</sup>, PM6<sup>8</sup> e PM7<sup>9</sup>) para a realização da otimização completa de geometria do contaminante orgânico, em que foi utilizada a seguinte linha de comando: método semiempírico (AM1,<sup>6</sup> RM1,<sup>7</sup> PM6<sup>8</sup> ou PM7<sup>9</sup>) GNORM=0.00 BFGS PRECISE XYZ SCFCRT=1.D-10 T=10D. Em seguida, foram realizados cálculos dos modos vibracionais com o objetivo de constatar que as geometrias otimizadas se tratavam de pontos de mínimo na curva de energia potencial. Para isto, foi utilizada a linha de comando: método semiempírico (AM1,<sup>6</sup> RM1,<sup>7</sup> PM6<sup>8</sup> ou PM7<sup>9</sup>) FORCE THERMO XYZ SCFCRT=1.D-10 AUX T=10D. Uma vez verificado que todas as geometrias otimizadas correspondiam a pontos de mínimo na curva de energia potencial, ou seja, todos os modos vibracionais calculados apresentaram valores reais, foram realizados cálculos das energias de Gibbs associadas ao efeito solvente pelo modelo COSMO.<sup>15</sup> Portanto, foi utilizada a seguinte linha de comando: método semiempírico (AM1,<sup>6</sup> RM1,<sup>7</sup> PM6<sup>8</sup> ou PM7<sup>9</sup>) FORCE THERMO XYZ EPS=Constante dielétrica do solvente SCFCRT=1.D-10 AUX T=10D. Foram utilizadas nos cálculos de efeito solvente as seguintes constantes dielétricas dos solventes poliméricos: 3,4; 2,9; 2,3 e 2,2 para os polímeros PVC, PU, PDMS e PIB, respectivamente.<sup>2,16-18</sup> Os valores de energia de Gibbs de solvatação,  $\Delta G_{\text{solv}}$ , foram calculados a partir da diferença entre a energia de Gibbs de formação do contaminante orgânico com o efeito solvente,  $\Delta_f G_{\text{em solvente}}$  e a energia de Gibbs de

formação do contaminante orgânico na fase gás,  $\Delta_f G_{\text{em fase gás}}$ . No caso:  $\Delta G_{\text{solv}} = \Delta_f G_{\text{em solvente}} - \Delta_f G_{\text{em fase gás}}$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e reagentes

Foram utilizados filmes finos comerciais de poliuretano (PU) com espessura de 0,08 mm, fabricados por 3M/USA e distribuídos por Brasil Ltda, tolueno P.A (Química Moderna), metanol P.A (Dinâmica) e cloreto de sódio P.A (Dinâmica).

### Preparo das soluções

A solução de referência do tolueno foi preparada em metanol P.A, para uma concentração de 50.000 mg L<sup>-1</sup>. Na preparação das soluções de concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg L<sup>-1</sup> para construção da curva de calibração, a solução de referência foi diluída com água destilada, em que foi mantida uma percentagem final de metanol de 1%. Também foram preparadas soluções do branco, feitas apenas com água destilada e 1% de metanol.

### Espectroscopia de infravermelho

Os experimentos na região do infravermelho médio foram realizados a partir de medidas de transmitância, em um espectrofotômetro FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Frontier, na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, unidade da ordenada em absorbância (A) e unidade da abscissa em número de onda (cm<sup>-1</sup>). As condições utilizadas para a obtenção dos dados foram uma resolução de 8 cm<sup>-1</sup> e a utilização de 8 varreduras. Essas condições foram selecionadas por terem sido usadas na detecção de compostos BTEX.<sup>19</sup> Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (22 ± 2 °C).

Os filmes de poliuretano foram cortados nas dimensões de 1 cm x 1,3 cm e anexados em um suporte de garrafa PET nas mesmas dimensões e com um orifício circular de diâmetro 0,8 cm, garantindo que a radiação atravessasse apenas o PU. Inicialmente, um espectro de infravermelho de cada filme de PU foi adquirido para servir como referência e, após isto, um branco foi realizado no filme. Este sistema foi introduzido em uma solução em determinada concentração do analito contendo 1% de metanol, 1,5 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e uma barra magnética, e mantido livremente dentro do frasco, sob agitação constante e igual para todas as medidas, durante o tempo determinado para cada experimento.

Em seguida, a fase sensora anexada ao suporte de PET foi retirada da solução, seca com papel absorvente e inserida imediatamente em um suporte no percurso óptico do espectrofotômetro, de forma a se obter o espectro do analito investigado. Este procedimento pode ser visto na Figura 2. O mesmo procedimento foi realizado para as análises do “branco”.

### Figuras de mérito

Para a estimativa das figuras de mérito foram considerados o coeficiente de correlação linear, R, a sensibilidade da curva analítica estimada como a inclinação da curva, I e o limite de detecção, LD, com fator k igual a 3. O desvio padrão do branco (SDbranco) foi calculado para os dados referentes a cinco extrações de soluções sem o analito (branco) nas fases sensoras de poliuretano.

Para a construção da curva analítica, foram utilizadas soluções aquosas de tolueno nas concentrações 20, 40, 60, 80 e 100 mg L<sup>-1</sup> e soluções sem o analito, ambos com adição de cloreto de sódio e metanol, em quantidades já descritas. Os resultados foram avaliados



**Figura 2.** Esquema das medidas no infravermelho: a) suporte do filme polimérico; b) extração do contaminante em água; c) acoplamento no suporte do espectrofotômetro e d) aquisição dos espectros

em diferentes comprimentos de onda, com os dados sem tratamento, dados derivados (1ª derivada com suavização Savitzky-Golay com janelas de 7 pontos), dados normalizados e com correção de linha de base, utilizando para isto o programa The Unscrambler X versão 10.2 (CAMO S.A.).

### Aspectos cinéticos

Para a investigação sobre o tempo de extração da fase sensora, construiu-se uma curva do sinal analítico versus o tempo de exposição a uma solução de 80 mg L<sup>-1</sup> de tolueno. Esta concentração foi indicada nos estudos cinéticos do BTEX em PVC,<sup>19</sup> podendo comparar a fase de poliuretano. Os tempos investigados foram de 10, 30, 60 e 90 minutos. É importante destacar que para cada análise uma nova fase sensora foi utilizada.

### Regeneração da fase sensora

Para o estudo da possibilidade de regeneração da fase sensora, um filme de PU foi inserido em uma solução de 80 mg L<sup>-1</sup> de tolueno e mantido sob agitação durante 60 minutos. Após este tempo, a fase sensora foi removida da solução, seca com papel absorvente e levada para o espectrofotômetro de infravermelho onde foram obtidos espectros durante 20 minutos. Após 20 horas, a mesma fase sensora foi colocada em uma nova solução de 80 mg L<sup>-1</sup> de tolueno, num tempo de 60 minutos de extração e foram adquiridos os espectros por 20 minutos, sob as mesmas condições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Validação dos métodos computacionais e a escolha de uma nova fase sensora

Com o objetivo de auxiliar na predição de aspectos de interação entre uma fase sensora de matriz polimérica e contaminantes orgânicos, foram realizados cálculos de efeito solvente por um conjunto de métodos semiempíricos. Foi escolhida a propriedade termodinâmica de energia de Gibbs de solvatação,  $\Delta G_{\text{solv}}$ , de forma a verificar se cada matriz agindo como solvente poderia afetar a energia de Gibbs de formação do contaminante orgânico em diferentes intensidades. A Tabela 1 apresenta os valores de energia de Gibbs de solvatação das matrizes poliméricas, PVC, PDMS e PIB, em relação aos contaminantes orgânicos: tolueno, benzeno, clorobenzeno e etilbenzeno.

Os resultados mostrados na Tabela 1 indicam que em todos os casos os solventes poliméricos contribuem para a energia de Gibbs de formação dos contaminantes orgânicos, uma vez que todos os valores de  $\Delta G_{\text{solv}}$  calculados foram negativos. Por exemplo, os valores de  $\Delta G_{\text{solv}}$  calculados pelo RM1 considerando o contaminante tolueno são -3,37 kJ mol<sup>-1</sup>, -2,50 kJ mol<sup>-1</sup> e -2,38 kJ mol<sup>-1</sup> para as matrizes poliméricas PVC, PDMS e PIB respectivamente.

**Tabela 1.** Valores calculados pelos métodos semiempíricos das energias de Gibbs de solvatação,  $\Delta G_{\text{solv}}$ , dos polímeros em relação aos contaminantes orgânicos: tolueno; benzeno; clorobenzeno e etilbenzeno. A temperatura considerada foi 298K

Sistema (soluto + solvente)	$\Delta G_{\text{solv}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			
	AM1	RM1	PM6	PM7
Tolueno + PVC	-5,15	-3,37	-6,53	-6,85
Tolueno + PDMS	-3,76	-2,50	-4,86	-5,07
Tolueno + PIB	-3,59	-2,38	-4,62	-4,84
Benzeno + PVC	-4,71	-3,00	-5,06	-5,09
Benzeno + PDMS	-3,47	-2,23	-3,75	-3,79
Benzeno + PIB	-3,32	-2,13	-3,58	-3,62
Clorobenzeno + PVC	-5,39	-5,24	-6,37	-6,64
Clorobenzeno + PDMS	-3,98	-3,87	-4,71	-4,91
Clorobenzeno + PIB	-3,80	-3,69	-4,50	-4,68
Etilbenzeno + PVC	-6,27	-3,42	-5,96	-6,59
Etilbenzeno + PDMS	-3,85	-2,57	-4,45	-4,94
Etilbenzeno + PIB	-3,67	-2,44	-4,18	-4,76

A partir da Tabela 1 é possível constatar que os valores de  $\Delta G_{\text{solv}}$  para os sistemas envolvendo as matrizes PDMS e PIB são muito similares, por exemplo, considerando o método PM7 e o contaminante benzeno, os valores de  $\Delta G_{\text{solv}}$  são -3,79 kJ mol<sup>-1</sup> e -3,62 kJ mol<sup>-1</sup> para as matrizes PDMS e PIB respectivamente. Esta similaridade foi verificada para qualquer que seja o método semiempírico usado. Isto pode ser explicado em termos da constante dielétrica destas matrizes, no caso, os valores das constantes são 2,2 para PIB e 2,3 para PDMS. A semelhança dos efeitos das matrizes de PDMS e de PIB na energia de Gibbs de formação dos contaminantes também foi verificada pelo método PM6, por exemplo, os valores  $\Delta G_{\text{solv}}$  das matrizes de PDMS e de PIB em relação ao contaminante clorobenzeno são -4,71 kJ mol<sup>-1</sup> e -4,50 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Por outro lado, os métodos semiempíricos conseguiram diferenciar o efeito da solvatação da matriz de PVC em relação às matrizes de PDMS e PIB. Por exemplo, os valores de  $\Delta G_{\text{solv}}$  calculados pelo método PM7 considerando o contaminante etilbenzeno são -6,59 kJ mol<sup>-1</sup>, -4,94 kJ mol<sup>-1</sup> e -4,76 kJ mol<sup>-1</sup>, para as matrizes PVC, PDMS e PIB respectivamente. O maior efeito da matriz polimérica de PVC pode ser interpretado em termos de sua maior constante dielétrica (3,4) em relação aos valores das constantes dielétricas do PDMS (2,3) e PIB (2,2). A constante dielétrica da matriz polimérica de uma fase sensora é uma propriedade importante na capacidade desta matriz polimérica determinar contaminantes orgânicos em amostras de água.

No sentido de aplicar a estratégia teórica/computacional de usar o efeito da solvatação de polímeros na energia de Gibbs de formação de

contaminantes orgânicos, foi escolhida uma nova fase sensora baseada em uma matriz polimérica de poliuretano, PU. Para isto, foi calculada a energia de Gibbs de solvatação do PU em relação ao tolueno.

Os valores de  $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{v}}$  considerando o contaminante tolueno e o polímero PU são  $-4,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-3,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-5,91 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-6,17 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os métodos AM1, RM1, PM6 e PM7. A partir destes resultados foi verificado que os valores calculados pelos métodos semiempíricos são mais negativos para a matriz de PU quando comparados aos valores obtidos para as matrizes de PIB e PDMS. Isto pode ser explicado pela constante dielétrica do PU (2,9) ser maior do que as constantes dielétricas das matrizes PIB (2,2) e PDMS (2,3). No entanto, os valores obtidos para a matriz polimérica PVC são mais negativos do que os valores obtidos para a matriz de PU, a qual apresenta constante dielétrica mais elevada (3,4). Os valores  $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{v}}$  calculados pelo método PM6 considerando o contaminante tolueno são  $-6,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-5,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-4,86 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-4,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ , para as matrizes PVC, PU, PDMS e PIB, respectivamente. Estes resultados indicam que a fase sensora de PU é predita para apresentar uma maior potencialidade do que os polímeros PDMS e PIB para a determinação do contaminante tolueno em água.

### Energia de Gibbs de solvatação e a resposta analítica do sensor

Foi verificado se os valores calculados de energia de Gibbs de solvatação de polímeros orgânicos presentes em fases sensoras de fato podem estar relacionados com a extração e detecção de analitos orgânicos. Assim, foi relacionada a energia de Gibbs de solvatação calculada ao limite de detecção de cada uma das fases sensoras estudadas neste trabalho, considerando o tolueno como contaminante teste. Os valores de  $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{v}}$  calculados pelos métodos AM1, RM1, PM6 e PM7 (Tabela 1) para o sistema PVC-tolueno são:  $-5,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-3,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-6,53 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-6,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Já os valores correspondentes para o sistema PU-tolueno são:  $-4,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-3,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $-5,91 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-6,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, para os métodos AM1, RM1, PM6 e PM7. Os valores de  $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{v}}$  mais negativos para o caso em que o polímero é o PVC, em relação ao polímero PU, indicam uma maior espontaneidade na interação matriz-contaminante. desta forma, seria esperado uma interação mais forte para o sistema PVC-tolueno em relação ao sistema PU-tolueno. Este resultado foi verificado experimentalmente, uma vez que o sistema PVC-tolueno apresentou uma melhor resposta, em que, para a detecção na região do infravermelho médio utilizando medidas de transmitância, foi reportado um limite de detecção de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>2</sup> Comparativamente, o sistema PU-tolueno investigado neste trabalho apresentou o limite de detecção de  $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ , em que também foi utilizada a detecção na região do infravermelho médio com medidas de transmitância.

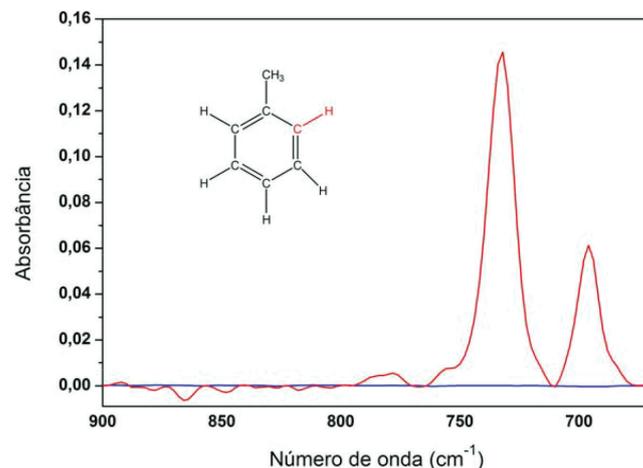
Por sua vez, foram reportados resultados experimentais baseados na espectroscopia no infravermelho médio utilizando o acessório ATR<sup>13,14</sup> para os sistemas PDMS-tolueno e PIB-tolueno. Estes resultados mostraram que a melhor resposta de detecção foi obtida para a matriz polimérica PDMS, cujo o limite de detecção é de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>13</sup> O valor correspondente para o sistema envolvendo a matriz PIB foi de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>14</sup> Estes dados estão em concordância com os valores de  $\Delta G_{\text{sol}}^{\text{v}}$  calculados pelos métodos semiempíricos (Tabela 1). Embora a escolha de uma matriz polimérica não possa ser baseada unicamente em valores calculados de energias de Gibbs de solvatação, estes podem ser considerados um fator determinante, e, portanto, uma estratégia limpa e economicamente viável que pode poupar tempo e custos em termos de realização de etapas experimentais preliminares. Também é importante ressaltar que, embora o limite de detecção seja um fator importante na avaliação de uma fase sensora, alguns parâmetros precisam ser controlados experimentalmente para que

exista uma avaliação correta do sistema. Por exemplo, a composição (tipo e quantidade de plastificante, se for o caso),<sup>20</sup> a espessura e dimensão da fase sensora, o tempo de extração, agitação, método de detecção e a temperatura do experimento. Tais parâmetros foram controlados neste artigo.

Na verificação da aplicabilidade da estratégia teórica de predizer a eficácia de uma fase sensora polimérica na detecção de contaminantes orgânicos a partir da energia de Gibbs de solvatação, é importante considerar os aspectos da determinação do contaminante tolueno, utilizando, para isto, a nova fase sensora de PU, a partir de experimentos, por exemplo, por meio da espectroscopia de infravermelho médio.

### Figuras de mérito da aplicação experimental da fase sensora de PU para a determinação de tolueno em amostras de água

A Figura 3 apresenta o espectro de infravermelho tanto na fase sensora de poliuretano após extração por 60 minutos em água contendo tolueno quanto do branco. A curva destacada em vermelho corresponde ao espectro do tolueno extraído na fase sensora de PU, em que é possível observar a presença de bandas na região de detecção do tolueno ( $735 - 695 \text{ cm}^{-1}$ ), características de deformações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático presente na estrutura do tolueno. Isto é uma evidência de que houve a extração do analito e de que os resultados experimentais aqui realizados condizem com os resultados teóricos investigados inicialmente. A linha (em azul) representa o espectro do branco que era realizado no filme de poliuretano, dessa forma, as bandas do PU não estão presentes.



**Figura 3.** Espectro de infravermelho obtido na fase sensora de poliuretano (em vermelho) após extração por 60 minutos em água contendo  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de tolueno e do branco do filme de PU (em azul). Os dados foram obtidos com correção de linha de base

A Tabela 2 apresenta os valores das figuras de mérito para a utilização do filme polimérico de poliuretano após extração de tolueno.

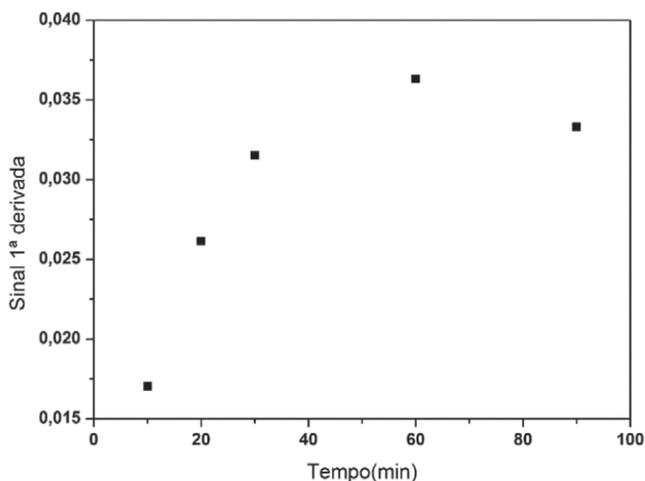
**Tabela 2.** Figuras de mérito para o filme de poliuretano após extração de tolueno, em que os dados foram derivados e suavizados via Savitzky-Golay com 1ª derivada e janela de 7 pontos

Banda analítica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Inclinação da curva I ( $\text{L mg}^{-1}$ )	Limite de detecção LD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Coefficiente de correlação R
728	2,3E-04	1,4	0,99
1502	5,0E-05	6,4	0,99
3022	3,0E-05	6,8	0,98

As curvas analíticas foram construídas a partir de extrações em fases sensoras de poliuretano, de soluções de tolueno nas concentrações 20, 40, 60, 80, 100 mg L<sup>-1</sup> e soluções sem o analito. Por sua vez, os limites de detecção encontrados para as extrações de tolueno nas fases sensoras de PU indicam que estas fases são promissoras para serem utilizadas nas investigações de contaminações em diferentes tipos de águas, sendo que para a região analítica de 728 cm<sup>-1</sup>, o limite de detecção se aproxima do valor máximo estabelecido para o tolueno (1,2 mg L<sup>-1</sup>), de acordo com a resolução CONAMA, nº 430, de 13 de maio de 2011, para o lançamento de efluentes em águas.

Para a obtenção de informações sobre a cinética da determinação do contaminante tolueno em água, foi monitorado o sinal analítico obtido das extrações nos tempos de 10, 30, 60 e 90 minutos em soluções de tolueno de 80 mg L<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 4. Este estudo foi realizado fixando o número de onda de 728 cm<sup>-1</sup>. A escolha por fixar este número de onda se deu pelo fato da principal banda de detecção do tolueno aparecer nesta região do espectro e apresentar maior intensidade do sinal.

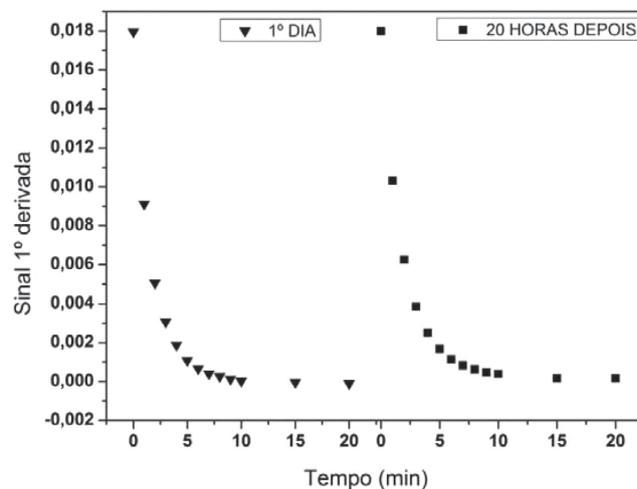
A partir da Figura 4 foi verificado que o tempo de equilíbrio para a fase sensora de poliuretano foi cerca de 60 minutos quando a extração ocorreu uma solução de 80 mg L<sup>-1</sup> de tolueno, portanto, este passou a ser o tempo escolhido para agitação do sistema. Silva *et al.*<sup>19</sup> encontraram no estudo com a fase sensora de PVC um tempo superior (cerca de 120 minutos) ao tempo de equilíbrio obtido neste trabalho para o PU frente à mesma concentração do tolueno.



**Figura 4.** Perfil do sinal da 1ª derivada em função do tempo de exposição de fases sensoras de poliuretano em contato com soluções de 80 mg L<sup>-1</sup> de tolueno. Banda 728 cm<sup>-1</sup>

Além dos fatores cinéticos associados a utilização de uma determinada fase sensora, é importante avaliar a possibilidade de regeneração da mesma. Assim, foi constatado que para as fases sensoras poliméricas de poliuretano utilizadas neste artigo, as interações com o contaminante tolueno mostraram-se reversíveis à temperatura ambiente (22 ± 2 °C), como pode ser visto a partir da Figura 5.

Finalmente, a partir dos resultados experimentais, foi constatado que a energia de Gibbs de solvatação calculada por métodos computacionais de química quântica pode ser considerada, pelo menos para o conjunto de sistemas estudados, uma alternativa a testes preliminares para a escolha de fases sensoras poliméricas de contaminantes orgânicos em amostras de água, como é o caso da matriz de PU na determinação de tolueno em água.



**Figura 5.** Curva de regeneração da fase sensora de poliuretano após agitação durante 60 minutos em uma solução de 80 mg L<sup>-1</sup> de tolueno. Sinal da 1ª derivada, banda 728 cm<sup>-1</sup>

## CONCLUSÃO

Foi avaliado o uso de ferramentas de química quântica como uma alternativa a testes experimentais preliminares para a escolha de fases sensoras poliméricas de contaminantes orgânicos em amostras de água. Tal estratégia consistiu em calcular os valores da energia de Gibbs de solvatação de sistemas entre polímeros e contaminantes orgânicos por métodos semiempíricos e usando o modelo COSMO. Foi constatado para o conjunto de sistemas trabalhados, que o efeito da solvatação de cada matriz polimérica na energia de Gibbs dos contaminantes está relacionado com a capacidade de interação desta matriz em relação ao contaminante orgânico. Também foi verificado que os valores calculados da energia de Gibbs de solvatação dos sistemas entre contaminante orgânico e matriz polimérica estão relacionados ao limite de detecção destas matrizes.

Em seguida, foi proposta uma nova fase sensora composta pela matriz de poliuretano, em que os resultados teóricos/computacionais indicaram que esta matriz apresenta potencialidade na determinação do contaminante tolueno. Assim, foi avaliada experimentalmente a determinação deste contaminante orgânico pelo uso da fase sensora de PU, em que foram realizadas análises via espectroscopia de infravermelho. A partir dos resultados experimentais das figuras de mérito foram obtidos limites de detecção que variaram de 1,4 a 6,8 mg L<sup>-1</sup> e coeficientes de correlação linear que variaram de 0,98 a 0,99 nos diferentes comprimentos de onda estudados para tolueno extraído nas fases sensoras de PU. Além disto, foi verificado pelo estudo de regeneração que a fase sensora pode ser reutilizada sem perdas no desempenho analítico. Finalmente, os resultados indicam que o sensor de PU pode ser considerado promissor para detectar tolueno em meio aquoso.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à FACEPE (NUQAAPE/PRONEX APQ-0346-1.06/14, PRONEX APQ-0792-1.06/14 e bolsa PNP/Processo BCT-0213-1.06/17), à Capes (Bolsa de Mestrado/Processo 1548346 e bolsa PNP/Processo APQ-0702-1.06/16, ao Grupo de Instrumentação e Análise Química (Unidade Acadêmica de Serra Talhada / UFRPE) e à professora Maria Fernanda Pimentel Avelar do Departamento de Engenharia Química da UFPE pelo uso dos softwares *The Unscrambler X*, versão 10.2 (CAMO S.A.) e MATLAB® R2010a 7.10.0.499, MathWorks.

## REFERÊNCIAS

1. McDonagh, C.; Burke, C. S.; MacCraith, B. D.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 400.
2. Silva, A. M. S.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2008.
3. Fernandes, M. B.; Brickus, L. S. R.; Moreira, J. C.; Cardoso, J. N.; *Chemosphere* **2002**, *47*, 417.
4. Ford, J. B.; Sutter, M. E.; Owen, K. P.; Albertson, T. E.; *Clin. Rev. Allergy Immunol.* **2014**, *46*, 19.
5. Lima, K. M. G.; Raimundo, I. M.; Silva, A. M. S.; Pimentel, M. F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1635.
6. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
7. Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1101.
8. Stewart, J. J. P.; *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173.
9. Stewart, J. J. P.; *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1.
10. Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
11. da Costa, W. A.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2014.
12. Oliveira, V. M. S.; *Dissertação de mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
13. Flavin, K.; Hughes, H.; Dobbyn, V.; Kirwan, P.; Murphy, K.; Steiner, H.; Mizaikoff, B.; McLoughlin, P.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2006**, *86*, 401.
14. Yang, J.; Ramesh, A.; *Analyst* **2005**, *130*, 397.
15. Klamt, A.; Schüürmann, G.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
16. Velayutham, T. S.; Abd Majid, W. H.; Gan, W. C.; Khorsand Zak, A.; Gan, S. N.; *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 054106.
17. Bondesson, D.; Deo, A.; Faculty of Engineering, LTH, 2014.
18. Willenbacher, N.; Lebedeva, O. V.; *Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and products*; Benedek, I.; Feldstein, M. M., eds.; Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products, 2008.
19. Silva, A. M. S.; Pimentel, M. F.; Raimundo, I. M.; Almeida, Y. M. B.; *Vib. Spectrosc.* **2008**, *46*, 39.
20. Silva, A. M. S.; Pimentel, M. F.; Raimundo, I. M.; Almeida, Y. M. B.; *Sensors Actuators, B Chem.* **2009**, *139*, 222.