

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

5.1.1. SOLVENTE

O solvente indicado pelo método USEPA 418.1 é o Freon-113, porém, este solvente tem sido regulado pelas agências ambientais por ser nocivo ao meio ambiente.

Vários solventes têm sido estudados para a substituição do na determinação de TPH em amostras ambientais. Segundo a Wuilks (empresa fabricante do equipamento Infracal TOG/TPH) alguns solventes podem ser indicados:

Tetracloroetileno - Esse solvente é incolor, não possui ligações C-H e tem moderada toxicidade, além de ter a capacidade de extrair desde os hidrocarbonetos mais leves aos mais pesados. Ele é aceito como substituto oficial de Freon no Reino Unido.

Ak-225 - Tem baixa eficiência, porém não tanto prejudicial a camada de ozônio quanto o Freon. Os testes indicaram que este deve ser um solvente adequado para a substituição do Freon-113. Entretanto, por causa da absorção na região de C-H, tem uma sensibilidade mais baixa do que Freon-113 mas é ainda usado para a análise por métodos da transmissão. Este solvente é mais pesado do que a água e, conseqüentemente, depois da extração, os hidrocarbonetos ficaram no fundo do recipiente, tendo que ser feita uma etapa de remoção de umidade, podendo ser aplicado sulfato de sódio para tal.

S-316 – Este solvente é ausente de hidrocarbonetos, portanto não apresenta absorção na região do C-H, sua manipulação é segura e oferece mínimos riscos ambientais. O S-316 também é mais pesado do que a água e por isso a etapa de remoção de umidade também deve ser aplicada.

O Quadro 3 apresenta algumas características dos solventes recomendados pela Wilks, para extração de TPH e aplicação nos equipamentos TOG/TPH modelos CVH e CVH-50.

Quadro 3. Características dos solventes recomendados pela Wilks, para extração de TPH e aplicação nos equipamentos TOG/TPH modelos CVH e CVH-50 (2002).

	Freon-113	Tetracloroetileno	Ak-225	S-316
Pureza recomendada	99+%	99+%	99+%	N/A
Eficiência de Extração	91%	87%	88%	98%
Ponto de ebulição (°C)	48	121	54	134
Custo Médio	\$205	\$85	\$140	\$480
Método de Extração	USEPA 413.2/418.1	USEPA 413.2/418.1	USEPA 413.2/418.1	USEPA 413.2/418.1

O solvente que foi efetivamente utilizado nos experimentos foi o tetracloroetileno. Este é um bom substituto e, mesmo sendo medianamente tóxico, é amplamente usado como uma solução de limpeza e conseqüentemente pode ser aceitável para uso em laboratório, além de apresentar um custo inferior aos outros substitutos. Todavia, a pureza recomendada para o tetracloroetileno era de 99% e a pureza do solvente utilizado era de 97,5%, ou seja, abaixo da recomendada, devido a disponibilidade no mercado.

Para ser um bom solvente para utilização em IR, deve apresentar poucas absorções, principalmente na região de interesse. A Figura 21 mostra o espectro do solvente usado (tetracloroetileo) extraído da literatura, e a Figura 22 apresenta o espectro do tetracloroetileo utilizado nos experimentos, feito no Departamento de Química da PUC-Rio, utilizando um equipamento FTIR System 200, da marca Perkin Elmer.

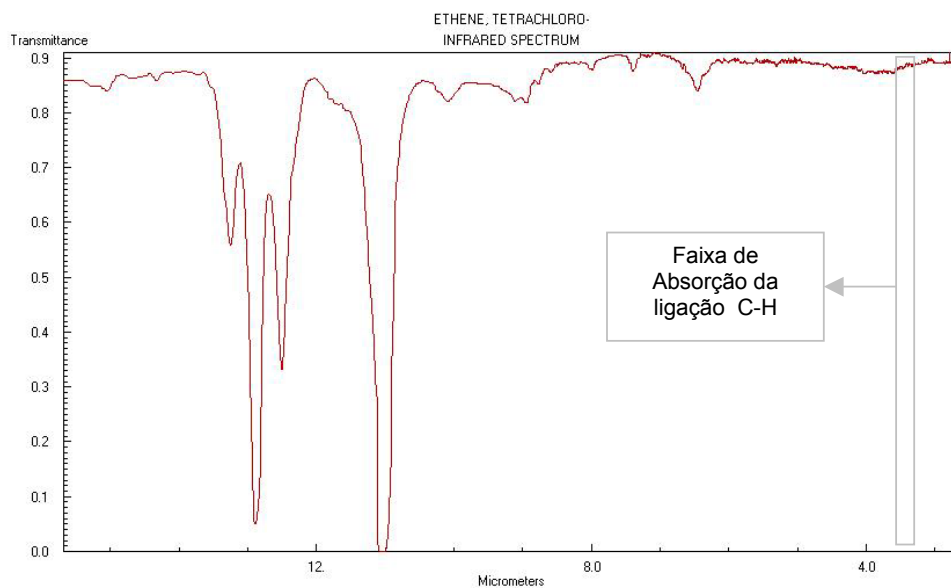


Figura 21. Espectro de Absorção do Tetracloretileno (C_2Cl_4). Fonte: NIST Chemistry WebBook (1985).

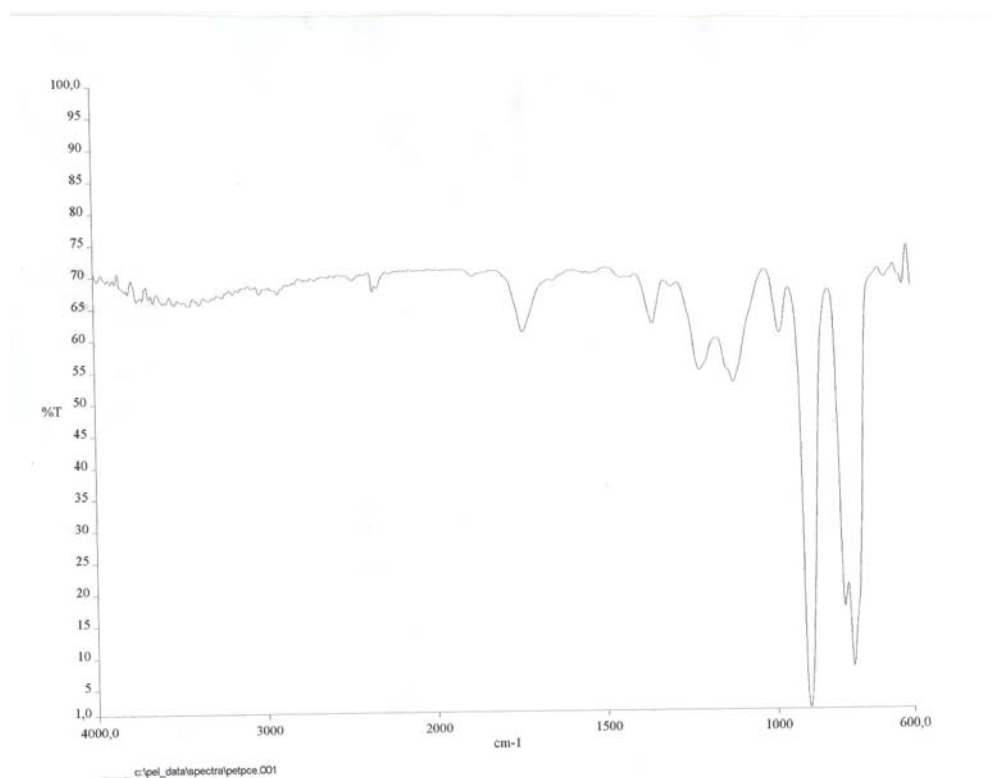


Figura 22. Espectro de Absorção do Tetracloretileno (C_2Cl_4) feito no Departamento de Química da PUC-Rio.

Verifica-se que a região entre 3,23 a 3,51 μm ($\pm 3095 \text{ cm}^{-1}$), que é a região de absorção da ligação C-H e portanto a região de interesse para as determinações de TPH por IR, não apresenta interferência quando se usa o tetracloroetileno como solvente.

O método USEPA 418.1 original recomenda apenas uma extração da amostra e, neste trabalho, a mesma amostra foi extraída duas vezes com menores porções de solvente, com o intuito de aumentar a eficiência da extração. A primeira extração foi feita com 30 ml de solvente e a segunda com mais 15 ml, somando 45 ml de solvente e restando ainda 5 ml para completar o volume aferindo no balão volumétrico, suficiente para a lavagem do frasco de vidro.

5.2.

RESULTADOS DAS AMOSTRAS REAIS

Pode-se observar na Tabela 6, que os resultados das determinações de TPH das amostras reais provenientes da Ilha de Paquetá, RJ estão dentro da faixa de trabalho estudada. Isso significa que a faixa de concentração escolhida para o ensaio de extração está correspondendo à realidade de vazamentos de petróleo no Brasil.

Tabela 6. Resultados obtidos nas análises das amostras reais.

Amostra	Concentração	
	<i>mg.kg⁻¹</i>	<i>g.kg⁻¹</i>
1.	1.220	12,20
2.	495,2	4,952
3.	1.143	11,43
4.	996,5	9,965
5.	2.046	20,46
6.	1.264	12,64
7.	1.724	17,24
8.	847,1	8,471
9.	2.210	22,10
10.	1.962	19,62
11.	1.154	11,54
12.	1.920	19,20
13.	927,9	9,279
14.	1.709	17,09
15.	1.333	13,33
16.	1.444	14,44
17.	2.690	26,90
18.	1.261	12,61
19.	1.868	18,68
20.	2.710	27,10
21.	1.713	17,13
22.	1.472	14,72
23.	1.411	14,11
24.	1.760	17,60
25.	2.870	28,70
26.	1.530	15,30
27.	2.867	28,67
28.	876,1	8,761
29.	1.106	11,06
30.	2.511	25,11
31.	1.439	14,39
32.	2.007	20,07
33.	1.241	12,41
34.	645,6	6,456
35.	1.510	15,10
36.	2.202	22,02

5.3. AVALIAÇÃO DO MÉTODO 418.1 DA EPA

O diagrama apresentado na Figura 23 mostra os possíveis erros (positivos e negativos) encontrados na aplicação do método de determinação de TPH por detecção IR utilizado neste trabalho.

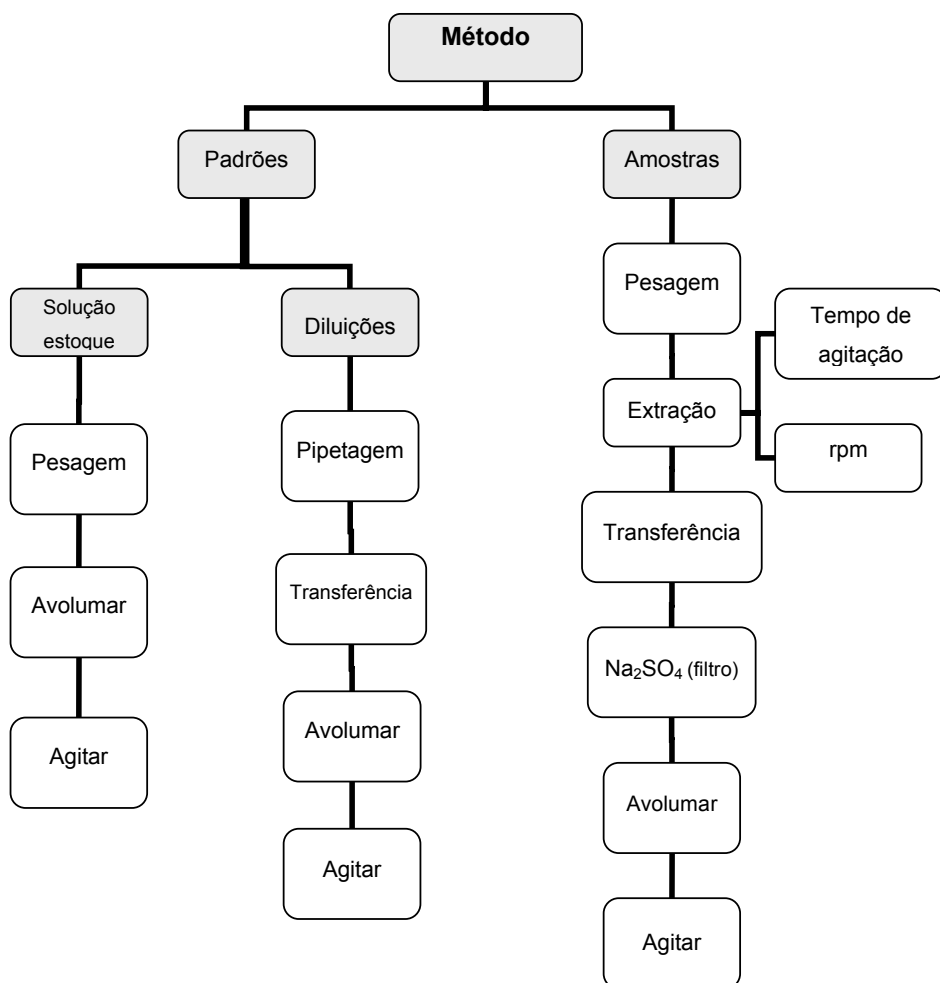


Figura 23. Diagrama com possíveis erros na aplicação do método 418.1 da EPA.

Como se pode perceber no diagrama, muitos erros podem ser provocados durante o desenvolvimento do método para a determinação de TPH por detecção IR, e a confiabilidade deste método depende da avaliação metrológica de cada um dos erros encontrados.

Embora ciente da existência de várias fontes de erros desde as etapas preliminares da metodologia, este trabalho limitou-se a fazer a avaliação de desempenho da parte da detecção por IR, parte instrumental utilizando o Infracal TOG/TPH.

5.4. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA METODOLOGIA DE DETECÇÃO

5.4.1. FAIXA DE TRABALHO (FT)

Segundo a *Wilks Enterprise*, fabricante do equipamento utilizado nas determinações de TPH por IR, a faixa linear de trabalho do equipamento é de 0 a 10.000 mg de TPH por litro de solução, conforme consta do manual do equipamento. A Tabela 7 mostra os resultados das médias dos valores de replicatas de três medidas de sinal das soluções padrão e seus respectivos valores de concentração.

Tabela 7. Média dos valores de replicatas de três medidas de sinal correspondentes a concentrações de TPH para a determinação da FT.

[] (mg.l ⁻¹)	Sinal	σ (variância)
0	1,1	0,77
10	5,6	0,3
50	27,4	1,3
100	55,0	0,5
200	101,8	0,2
300	138,2	0,7
400	168,0	1,5
500	193,4	0,3
1000	251,0	0,0
2000	322,6	0,3
3000	343,0	1,5
4000	352,6	0,3
5000	359,8	0,2
10000	362,6	0,3

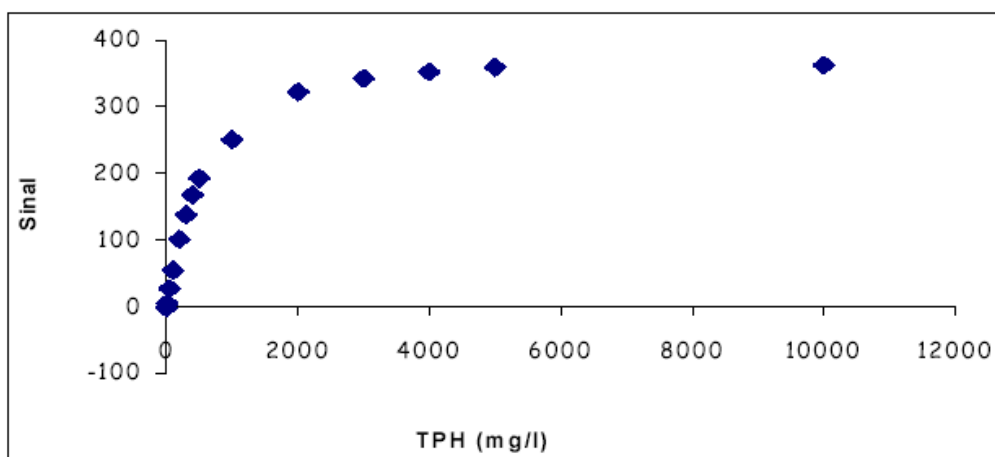


Figura 24 Relação entre absorvância e concentração.

Usando as equações 3.1 e 3.2 para correlacionar concentração de mistura analisada e concentração de amostra para a faixa de trabalho, obtêm-se os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Média dos valores de replicatas de três medidas de absorvância

Mistura (mg.l ⁻¹)	Amostra (mg.kg ⁻¹)
0	0
10	100
50	500
100	1.000
200	2.000
300	3.000
400	4.000
500	5.000
1.000	10.000
2.000	20.000
3.000	30.000
4.000	40.000
5.000	50.000
10.000	100.000

A ampla faixa de trabalho obtida, indica uma grande versatilidade no uso do Infracal nas determinações de TPH nas amostras de solos contaminados com petróleo, onde as concentrações chegam até 50.000 mg.kg⁻¹.

5.4.2. LINEARIDADE

Ainda na Figura 24, pode-se observar que não existe uma relação linear em toda a faixa de trabalho especificada pelo fabricante do equipamento. A linearidade, com um coeficiente de correlação linear de 0,9824, pode ser observada na faixa de concentração que vai de 0 a 500 mg.l⁻¹ na curva de calibração (Figura 25).

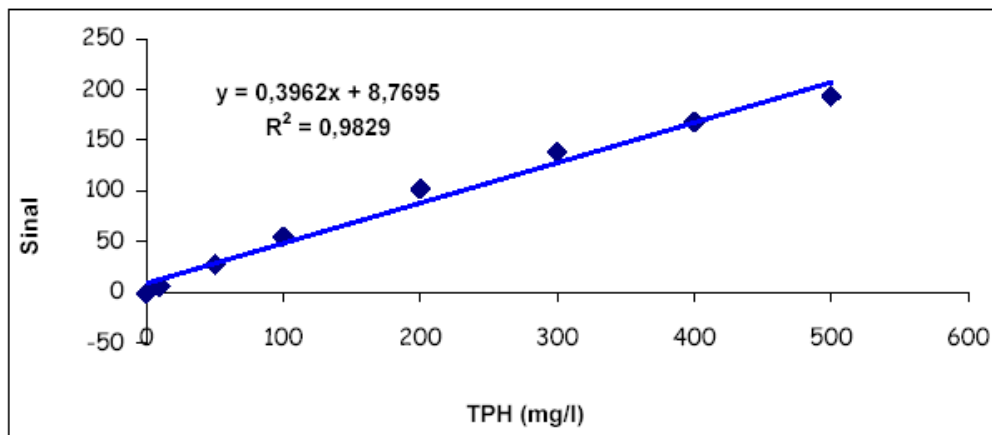


Figura 25. Parte Linear da curva de Faixa de Trabalho.

Com isso, pode-se sugerir que a faixa linear ou linearidade do método é de 0 a 500 mg.l⁻¹. E de posse do intervalo de concentração da faixa linear, pode-se ajustar a linearidade (Figura 26), minimizando possíveis erros de diluição no preparo das soluções padrão. Pois, ao invés de se preparar uma solução estoque de 10.000 mg.l⁻¹ de concentração, preparou-se uma solução estoque de 500 mg.l⁻¹ de concentração, e a partir dela fez-se as diluições para os outros padrões de concentração inferior.

Os resultados de sinal correspondentes a faixa de linear otimizada encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de sinais e concentração de TPH da faixa linear.

TPH (mg.l ⁻¹)	Sinal
0	0,00
10	5,00
50	23,12
100	45,12
200	88,45
300	128,37
400	189,32
500	235,00

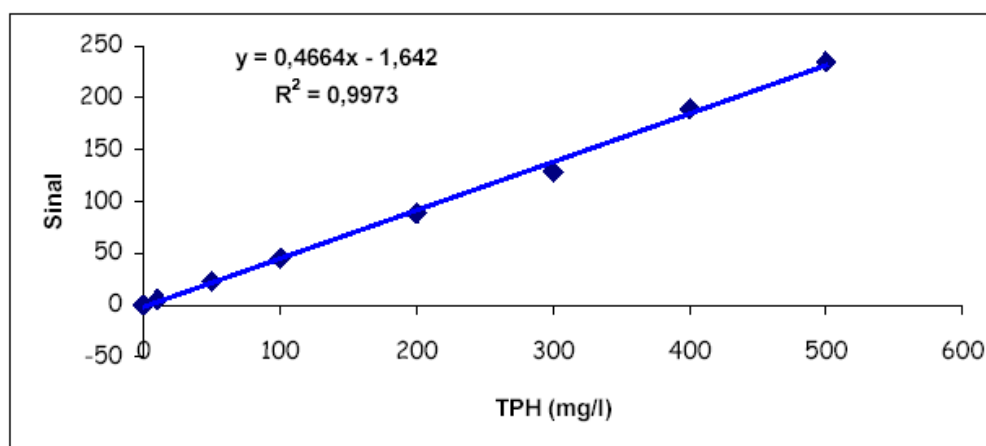


Figura 26. Faixa Linear da relação entre sinal e concentração.

Após a otimização do método, obteve-se um coeficiente de correlação linear de $R^2 = 0,997$, que mostra uma ótima correlação entre os dados obtidos.

5.4.3. SENSIBILIDADE

Segundo INMETRO (2000), pode-se observar a sensibilidade do método pela inclinação (coeficiente angular) da curva de regressão linear da calibração. Assim, através dos resultados apresentados na Figura 26, obtém-se 0,466 abs/mg.l⁻¹ para a sensibilidade do método na faixa de 0 a 500 mg.l⁻¹.

Embora a faixa de trabalho obtida pelo equipamento seja ampla, optou-se fazer a calibração apenas na faixa linear da curva de calibração, onde é maior a variação da resposta do instrumento de medição, obtendo-se melhor sensibilidade do método analítico. Além disso, se a curva de calibração não é linear, o valor da sensibilidade varia com a concentração do analito, enquanto

trabalhando na faixa linear, o valor da sensibilidade fica constante em toda a faixa de trabalho.

5.4.4. LIMITE DE DETECÇÃO

A Tabela 10 mostra os valores obtidos para 10 leituras do branco (solvente de extração, tetracloroetileno) e a média das leituras para o cálculo do limite de detecção.

Tabela 10. Valores correspondentes a leitura do branco para cálculo de LD.

Leitura	Sinal
1°	0
2°	0
3°	- 0,1
4°	- 0,1
5°	- 0,2
6°	- 0,2
7°	- 0,1
8°	- 0,2
9°	- 0,2
10°	0
Média	0,11
Desvio Padrão	0,08

A seguir, têm-se os cálculos para a determinação do LD, utilizando o valor de t unilateral (3,143), para 99% de confiança, admitindo uma distribuição normal dos resultados.

$$LD = \bar{X} + ts$$

$$LD = 0,11 + (3,143 * 0,08)$$

$$LD = 0,361$$

$$LDM = ts$$

$$LDM = 3,143 * 0,88$$

$$LDM = 2,76$$

Assim, em termos de concentração, temos que o limite de detecção é 4,29 mg.l⁻¹, e que o limite de detecção do método é 9,44 mg.l⁻¹.

O valor de LDM obtido é muito bom, pois as amostras normalmente analisadas no laboratório têm valores de concentração muito superiores ao LDM.

5.4.5. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Ainda com os dados da Tabela 11, pôde-se calcular o limite de quantificação de acordo com a Eq. 3.4:

$$LQ = \bar{X} + 5s$$

$$LQ = 0,11 + (5 * 0,08)$$

$$LQ = 0,51$$

Em termos de concentração o limite de quantificação é 4,61 mg.l⁻¹.

5.4.6. EXATIDÃO

A exatidão, ou erro, é a soma dos erros aleatórios e sistemáticos. Se uma medição é repetida, cada resultado individual tem associado o seu próprio erro. Calculou-se o erro como sendo a diferença entre o resultado de um ensaio e o resultado aceito como referência (concentração teórica).

Assim, preparou-se uma solução padrão com concentração de 102,88 mg.l⁻¹, concentração teórica usada como referência X_R , e efetuou-se 10 leituras desta solução. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de Leituras de amostra com concentração conhecida

X_R (mg.l ⁻¹)	X_{Lab} (mg.l ⁻¹)
102,88	131,74
	124,56
	117,39
	122,17
	119,78
	119,78
	122,17
Média	122,51
Desvio Padrão	4,32

$$ER = \frac{X_{lab} - X_R}{X_R} \cdot 100$$

$$ER = \frac{122,51 - 102,88}{102,88} \cdot 100$$

$$ER = 19,08\%$$

Devido à impossibilidade de se fazer os ensaios com padrão de referência, teve-se que usar soluções preparadas dentro das condições do laboratório. Embora o erro seja de 19%, deve-se levar em consideração, que outros erros estão associados a este resultado, tais como transferência de volume na pipetagem, aferição do balão e perda de material na agitação.

5.4.7. PRECISÃO

Repetitividade

A Tabela 12 mostra os valores de sinais obtidos para uma amostra de 300 ppm de TPH, o que pôde dar subsídio para o cálculo da repetitividade, que segundo INMETRO 2000, é expressa pelo desvio padrão de repetitividade (2,08).

Tabela 12. Valores de sinais correspondentes a 300 ppm de TPH para teste de repetitividade.

Amostra (ppm)	Sinal
	125
	126
	126
	127
300	122
	122
	122
	122
	122
	122
	125
Desvio Padrão	2,08

O limite de repetitividade (r) foi calculado para duplicatas num nível de confiança de 95% (valor: 2,08) segundo INMETRO 2000:

$$r = 2,8 * Sr$$

$$r = 2,8 * 2,08$$

$$r = 5,82$$

Reprodutibilidade

A Tabela 13 mostra valores de sinais correspondentes à concentração de 300 mg.l⁻¹ de TPH, analisados nas instalações do laboratório 280 do departamento de Química da PUC, respeitando os critérios para cálculo de reprodutibilidade.

Tabela 13. Valores de sinais correspondentes a 300 ppm de TPH para teste de reprodutibilidade.

Amostra (mg.l⁻¹)	Sinal
	128,13
	127,13
	130,13
	130,13
300	129,13
	126,12
	125,12
	125,12
	126,12
	127,13
Desvio Padrão	1,89

Segundo INMETRO 2000, a reprodutibilidade é expressa pelo desvio padrão obtido sob condições de reprodutibilidade associada aos resultados.

A partir do desvio padrão obtido sob condições de reprodutibilidade foi possível calcular a variância de reprodutibilidade (S_R^2) associada aos resultados, e o limite de reprodutibilidade “R”:

$$S_R^2 = (1,89)^2$$

$$S_R^2 = 3,57$$

$$R = 2,8 * \sqrt{S_R^2}$$

$$R = 2,8 * \sqrt{3,57}$$

$$R = 5,29$$

Outro Teste de Reprodutibilidade foi feito durante o desenvolvimento dos ensaios, porém, analisando uma amostra desde sua extração, até a detecção.

Dois operadores (A e B) analisaram a mesma amostra em duplicata. Os resultados estão apresentados em duplicata na Tabela 14.

Tabela 14. Valores das médias dos resultados obtidos por operadores A e B na análise da mesma amostra de solo contaminado com TPH.

Operador	Amostra	[] (mg.kg⁻¹)
A	A01	5.041,43
	A02	4.475,20
Desvio Padrão		400,38
B	W01	5.208,96
	W02	5.384,40
Desvio Padrão		124,05
Média		5.027,50
Desvio Padrão		393,93

O desvio padrão dos testes de reprodutibilidade mostram 98,55% de reprodutibilidade ao variar apenas ambiente, e 92,17% ao variar operador.

Entretanto, alguns erros como com transferência de material para outro frasco, filtração, agitação, estão envolvidos nessa etapa.

5.5. VERIFICAÇÃO DE PROBLEMAS

Alguns possíveis erros analíticos e desempenhos indesejados foram encontrados com o auxílio do diagrama de causa e efeito (Figura 27).

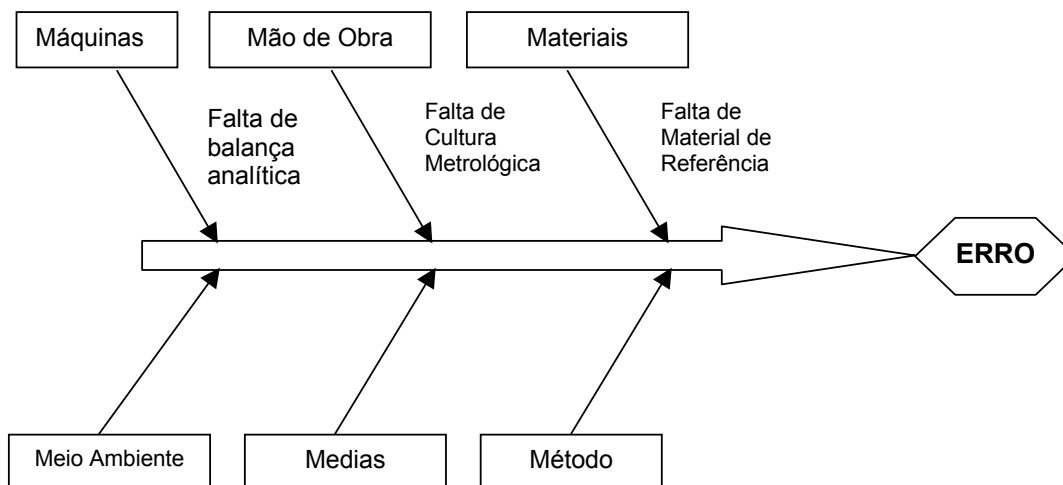


Figura 27. Diagrama de causa e efeito aplicado à quantificação de TPH.

Seguem algumas fontes de erro detectadas:

- **Falta de Balança Analítica:** O Laboratório de Estudos Ambientais da PUC-Rio não dispunha de balança analítica. A balança antes usada não possuía registros de calibração.
- **Falta de Cultura Metrológica:** O laboratório está em processo de implantação do Sistema de Garantia da Qualidade, segundo os requisitos da norma ISO/IEC 17025.
- **Falta de Material de Referência:** O laboratório não dispõe de padrões de referência de TPH.

5.6.

AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE QUALIDADE DO LABORATÓRIO

O sistema de qualidade do LEA - Laboratório de Estudos Ambientais da PUC-Rio é baseado nos requisitos estabelecidos na norma ISO/IEC 17025. O desenvolvimento desta dissertação de Mestrado em Metrologia dentro do LEA fez a cultura metrológica florescer, buscando um maior nível de organização.

Os usuários do laboratório até então não tinham conhecimento suficiente da ciência Metrologia. Porém, com o início desse trabalho, entre outros Seminários de Boas Práticas de Laboratórios foram praticados, além de inúmeras comunicações pessoais por parte dos alunos de iniciação científica e pós-graduação foram feitas para esclarecimentos de dúvidas com relação a Sistema de Qualidade como, por exemplo, postura em laboratório.

Os usuários do laboratório já têm consciência da importância do uso das Boas Práticas de Laboratório, que levam em consideração desde os procedimentos operacionais que devem estar ao lado de cada equipamento até o discernimento para escolha de metodologias analíticas confiáveis e adequadas para efetuar seus ensaios.

5.6.1.

A ORGANIZAÇÃO E O GERENCIAMENTO DO LABORATÓRIO

A estrutura organizacional do laboratório, as responsabilidades pelas atividades de gerenciamento do laboratório, bem como a interação com outras atividades ao laboratório são de responsabilidade da professora Roberta Ziulli que se enquadra como gerente do sistema de Qualidade do laboratório. Entretanto, devido ao recente processo de implantação do sistema de garantia da qualidade, as atribuições, funções, responsabilidades e inter-relações entre os usuários do laboratório ainda não estão devidamente documentados.

5.6.2. PESSOAL

Todos os usuários do laboratório são graduados em Química ou alunos de graduação em Química fazendo Iniciação Científica, com treinamento para a utilização e manipulação de todo o material necessário para seus trabalhos.

5.6.3. ACOMODAÇÕES E AMBIENTE

O laboratório está situado em local adequado, respeitando as condições de segurança nas instalações: possui chuveiro de emergência em cima da porta principal, conta com extintor de incêndio e capela com exaustão. A Luminosidade está dentro das necessidades exigidas e a temperatura é adequada para o bom andamento dos experimentos.

As amostras, os reagentes, os registros e os padrões são guardados no laboratório, de modo a assegurar sua integridade, evitando deterioração, contaminação e perda da identidade.