

DISPOSITIVO SENSOR BASEADO EM MOLÉCULAS DE 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL (PAN) INCORPORADOS NUM FILME FINO DE PVC PARA RECONHECIMENTO E CLASSIFICAÇÃO DE ÍONS PESADOS EM ÁGUA

SENSOR DEVICE BASED IN 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL (PAN) MOLECULES EMBEDDED IN PVC THIN FILM FOR HEAVY METAL RECOGNITION AND CLASSIFICATION IN WATER MEDIA

Edmilson Roberto Braga¹, Mauro Sérgio Braga², Walter Borysow³, Osmar F. Gomes⁴, Walter J. Salcedo⁵

Abstract – The present work reports a methodology of classification and recognition of metal ions of Zinc, Copper and Nickel respectively. For this purpose we used a solution of PAN in THF deposited on a polyester substrate as a sensitive system leveraging the photochrome property of this molecule when complexed with metal ions. The proposed classification method using principal component analysis of Fourier coefficients corresponding to the absorption curves fitting proved to be efficient. The read of the color shift of PAN in THF deposited on a polyester substrate, after the addition of different concentrations of metal ions, was obtained with the RGB sensor integrated into a mobile system smartphone, the results of RGB levels reading by this process showed the possibility of using this system for in situ analysis of the concentration of metal ions in rivers.

Index Terms — Heavy metal determination, Colorimetry, Optical sensors, Image processing, Mobile devices.

INTRODUÇÃO

A introdução de substâncias poluentes nos sistemas aquáticos tais como nos rios e lagoas, ao modificar as características do meio, altera a relação entre produtores e consumidores. Já que estes compostos tóxicos podem ser absorvidos pelos organismos vivos podendo causar sérios danos aos seres humanos. Pelo menos 2 milhões de pessoas, principalmente crianças com menos de 5 anos de idade, morrem por ano no mundo devido a doenças causadas pela água contaminada, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) [1]. As águas poluídas por efluentes líquidos podem causar contaminação por metais pesados e estes por

sua vez podem originar tumores hepáticos e de tireoide, alterações neurológicas, dermatoses, rinites alérgicas, disfunções gastrointestinais, pulmonares e hepáticas. [2-4]. Uma das principais fontes de contaminação por metais pesados são os efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22. Também podem ser definidos por sua singular propriedade de serem precipitados por sulfetos. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana. A detecção e controle dos níveis de concentração dos metais pesados em fontes de água são de fundamental importância devido a que estes íons apresentam elevada toxicidade constituindo-se um grande perigo ao meio ambiente. A literatura reporta diversos métodos de detecção entre as que podemos mencionar os processos analíticos executados em laboratórios utilizando técnicas espectrais tais como a fotometria de chama, a espectroscopia de absorção ou emissão atômica e por meio de métodos clássicos da química analítica, método de absorção óptica induzida por plasma [5-6]. Métodos de detecção por colorimetria também tem sido aplicados com êxito, neste caso são utilizados moléculas corantes como elementos sensíveis, por exemplo, a molécula de 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) tem sido utilizada com êxito na detecção de diferentes tipos de íons metálicos aproveitando a capacidade de complexação de metais que esta molécula apresenta [7]. Outro corante utilizado com sucesso foi a molécula 1-(2-

¹ Edmilson Roberto Braga, Mestre em Microeletrônica da Engenharia Elétrica da EP-USP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Avenida Luciano Gualberto, travessa 3, 931, Engenharia Elétrica, sala C2-62, 05.508-010, São Paulo, SP, Brasil, edbraga@yahoo.com.br

² Mauro S. Braga, Aluno de Doutorado em Microeletrônica da Engenharia Elétrica da EP-USP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Avenida Luciano Gualberto, travessa 3, 931, Engenharia Elétrica, sala C2-62, 05.508-010, São Paulo, SP, Brasil, msbraga@lme.usp.br

³ Walter Borysow, Mestre em Automação e Controle de Processos – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - Campus Cubatão. Rua Maria Cristina, n. 50, Cubatão, SP, Brasil, wborysow@yahoo.com.br

⁴ Osmar F. Gomes, Responsável pelos laboratórios analíticos do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA-USP), Rodovia Cônego Domênico Rangoni, 270, Cubatão, SP, Brasil, ofgomes@usp.br

⁵ Walter J. Salcedo, Professor Doutor e Livre Docente da Engenharia Elétrica da EP-USP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Avenida Luciano Gualberto, travessa 3, 931, Engenharia Elétrica, sala C2-62, 05.508-010, São Paulo, SP, Brasil, wsalcedo@lme.usp.br

pyridylazo)-2-naphthol (PAN) [7-10]. A seletividade dos sistemas de detecção de íons metálicos tem sido um desafio da comunidade científica, nesse sentido foram propostos biosensores já que estes sistemas apresentam elevada sensibilidade e seletividade [11]. No entanto os biosensores são sistemas que precisam de uma complexa preparação da amostra e são dispositivos não regenerativos. Nesse sentido o presente trabalho reporta de um sensor colorimétrico de filme fino (estado sólido) e uma metodologia de classificação de diferentes tipos de íons apenas utilizando-se um tipo de molécula sensível (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)). A detecção dos diferentes íons e sua classificação foi realizada através da análise de componentes principais dos espectros de absorção. Adicionalmente a detecção e classificação foram realizadas por meio do detector RGB de um dispositivo móvel comercial o que nos permitirá o desenvolvimento de um dispositivo colorimétrico portátil para análises de íons metálicos em ambientes de rios.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os materiais e a metodologia de fabricação do sensor colorimétrico de filme fino e os diferentes ensaios experimentais utilizados para a caracterização do sensor colorimétrico.

Para a fabricação do sensor, primeiro foi preparada uma solução de 3,0mg de PAN, 90mg de PVC, 198 μ l de DOS em 3,0ml de THF. A seguir a solução foi agitada mecanicamente a 1000rpm por cerca 10 minutos a fim de homogeneizar a mistura resultante. A solução assim preparada foi armazenada e condicionada em ambiente escuro a 5 °C de temperatura para evitar a fotodegradação. O Sensor foi fabricado utilizando-se uma membrana de poliéster (50mm x 9mm x 0,1mm) como matriz hospedeira das moléculas corantes de PAN. A inserção das moléculas de PAN na matriz hospedeira foi realizada submergindo a membrana de poliéster na solução previamente preparada. Finalmente o sensor assim fabricado foi submetido a um processo de recozimento a 60°C em ambiente de vácuo por 30 minutos para permitir a evaporação do solvente THF e fixação das moléculas corantes, em seguida os sensores foram armazenados em ambiente escuro até à sua utilização. A resposta do sensor baseado nas moléculas de PAN foi realizada através da espectroscopia UV-VIS de absorção e a técnica de detecção de indicadores RGB num sistema celular (Iphone). Para realizar os ensaios foram preparadas soluções com diferentes concentrações de íons de Cu, Ni e Zn (0 a 5 ppm) seguindo o seguinte protocolo [10]: primeiro foi preparado uma mistura de uma solução de HNO₃ (2%) com uma solução tampão (de água deionizada, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e bactericida) com pH 10, a seguir a mistura foi agitada mecanicamente a 1000 rpm por 5 minutos. Finalmente, as soluções teste foram preparadas com adição dos íons metálicos em concentrações variando de 0 a 5,0ppm. As soluções teste foram colocadas em cubetas de cristal de quartzo (46mm x 10mm x 4mm). Para o

ensaio experimental o sensor foi inserido na cubeta contendo a solução teste. Antes de realizar as medidas este sistema foi agitada mecanicamente por 5 min num agitador de soluções AP59, marca Phoenix, 1000rpm, à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção foram obtidos num espectrofotômetro UV-VIS – modelo UV-2450 – Shimadzu, na região de 300 nm a 700 nm correspondente à região de absorção das moléculas de PAN. Para tal fim, a membrana PAN foi colocada em uma cubeta de vidro, adicionados gradativamente diferentes concentrações dos íons metálicos de 0 a 5ppm, respectivamente. Após o ensaio, a membrana foi colocada em amostra de água deionizada de referência em pH 4,0 para verificação da recuperação do elemento sensor.

Os ensaios para a leitura de cores RGB do sistema móvel celular foram realizados com uma montagem experimental apresentada na fig. 1. Este sistema é composto por uma câmara de ensaio com iluminação de luz branca de intensidade constante de 300lux que está integrada no dispositivo móvel celular. As imagens da cubeta contendo o sensor e a solução teste foi adquirida pela câmara digital do dispositivo celular. O dispositivo móvel possui um aplicativo que fornece os valores RGB da imagem da cubeta. A cubeta transparente está localizada na frente de um anteparo branco como cor de referência e está a uma distância de 15 cm do dispositivo móvel. Neste processo, primeiramente obtém-se os valores RGB da membrana PAN pura utilizada posteriormente como referência, logo se obtém os valores RGB da membrana em solução que em adição contem os íons metálicos em análises.



FIGURA 1.

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A DETECÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO UM SISTEMA MÓVEL CELULAR SMARTPHONE.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como descrito no procedimento experimental foram obtidos espectros de absorção da membrana PAN na solução contendo diferentes concentrações de íons metálicos, tendo sido obtido um espectro para cada concentração. Na Figura 2 é apresentada os diferentes espectros de absorção do sensor de membrana PAN submerso em diferentes soluções contendo íons de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} (0-5,0 ppm), respectivamente.

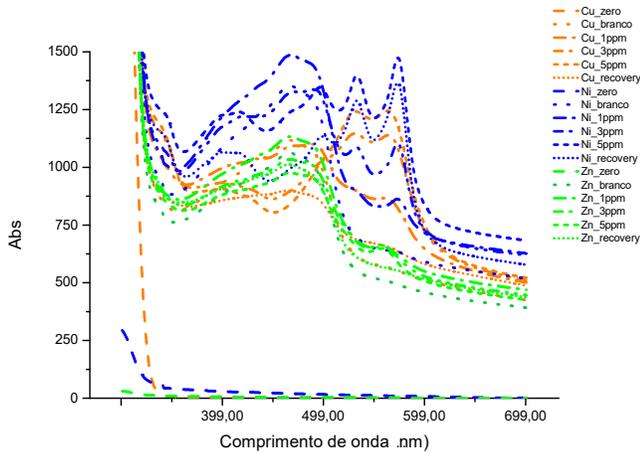


FIGURA 2.

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO DA MEMBRANA PAN EM ÁGUA CONTENDO DIFERENTES ÍONS METÁLICOS COM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE 0-5PPM.

Os espectros de absorção mostram qualitativamente que existem diferenças entre os espectros correspondentes aos diferentes íons analisados. Para obter uma análise quantitativa destes espectros foi realizada a análise de componentes principais. Para este fim, primeiro as curvas dos espectros foram ajustadas com uma série de Fourier contendo os sete primeiros harmônicos. Em todos os casos as curvas espectrais foram ajustadas com elevada precisão ($\chi^2 \approx 10^{-5}$). Seguidamente, foi realizada a análise de componentes principais [21] dos coeficientes da série de Fourier, tendo sido necessário apenas considerar as duas primeiras componentes principais. A Figura 3 apresenta a dispersão de pontos para cada tipo de íons corresponde às diferentes concentrações utilizadas no ensaio experimental (0-5,0ppm). Observa-se que as classes correspondentes aos diferentes íons são disjuntas mostrando que o método proposto para a classificação dos íons de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} utilizando membranas fabricadas de PAN como elemento sensível resultou completamente satisfatório.

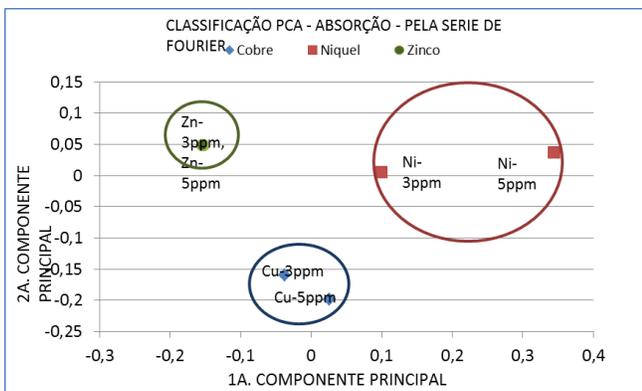


FIGURA 3.

COMPONENTES PRINCIPAIS DOS DADOS DE ABSORÇÃO ESPECTROMÉTRICA PELA SÉRIE DE FOURIER AJUSTADA.

Mudanças de cor das membranas sensíveis

Todas as membranas apresentaram alterações de cores diferentes na presença de diferentes metais. Esta mudança de cor foi monitorada por um sistema móvel celular (Iphone-5). Na Figura 4 são mostradas as leituras RGB da câmara do dispositivo móvel celular (*smartphone*) para os diferentes tipos de íons em diferentes concentrações contidas na solução de água deionizada, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e bactericida (pH 10,0). Uma análise qualitativa do comportamento destes níveis mostra que os padrões de níveis para cada tipo de íons são diferentes entre si. Este resultado sugere a possibilidade de utilização do sensor RGB na análise in situ de íons de metais pesados em rios e lagoas devido à sua portabilidade e conexão via internet com centros análise e controle ambiental.

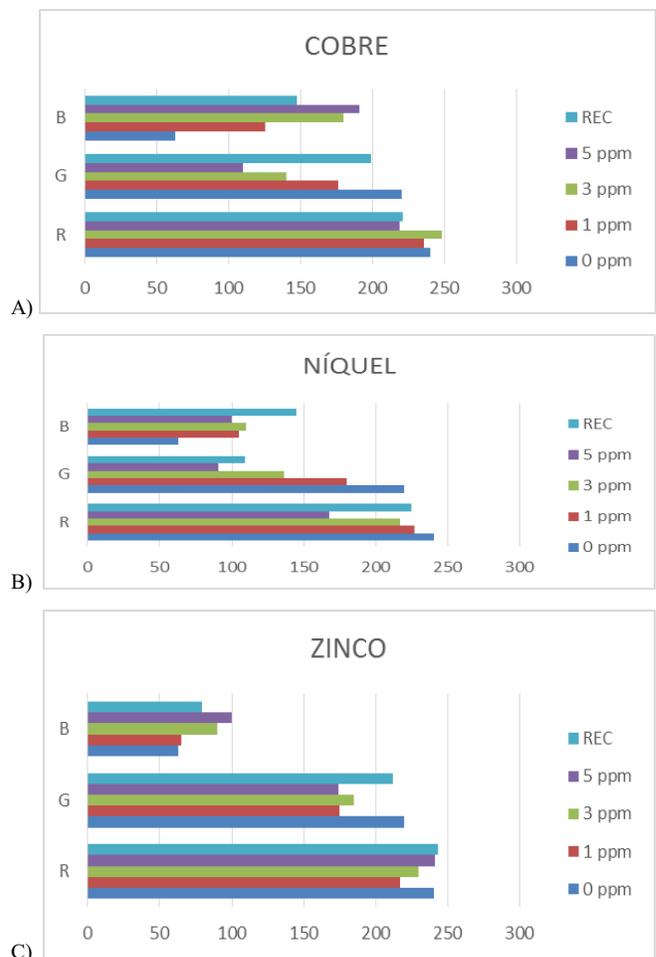


FIGURA 4.

HISTOGRAMA DOS NÍVEIS RBG DA SOLUÇÃO DE ÁGUA DEIONIZADA, BICARBONATO DE SÓDIO, CARBONATO DE SÓDIO E BACTERICIDA, CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÍONS DE A) COBRE B) NÍQUEL C) ZINCO, RESPECTIVAMENTE

Para o caso dos dados das componentes RGB foi realizada a análise de componentes principais utilizando como base de

dados todas as leituras RGB do sistema móvel celular. O gráfico dos pontos de dispersão para cada tipo de íon em função da primeira e segunda componente é mostrado na Figura 5. Nesta figura observa-se que os pontos para cada tipo de íons estão agrupados em regiões bem definidas e completamente separadas umas de outras, este resultado é similar ao mostrado na Figura 3, mostrando-se assim que a leitura RGB do sistema móvel celular como resposta do sensor permite a classificação dos íons de Zn, Ni e Cu em meios aquosos, respectivamente.

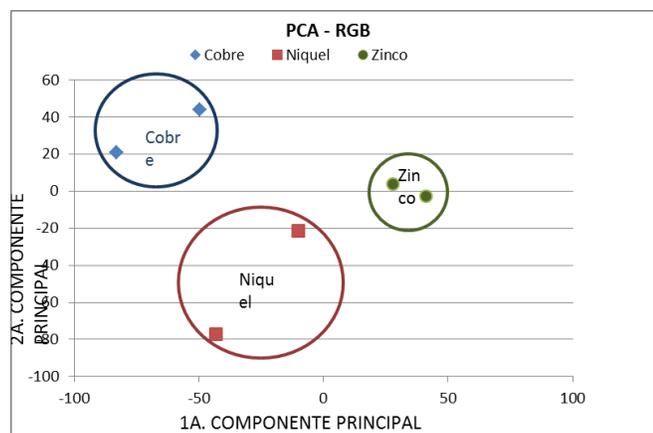


FIGURA 5.
COMPONENTES PRINCIPAIS DOS DADOS RGB

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram a possibilidade de reconhecimento e classificação dos íons de cobre, zinco e níquel respectivamente utilizando-se apenas membranas de PVC dopadas com moléculas de PAN como elemento sensível. O ajuste das curvas de absorção com uma série harmônica de sétima ordem foi satisfatório e as análises de componentes principais dos coeficientes das séries de Fourier mostraram-se eficazes no processo de classificação dos íons.

A leitura de níveis de RGB de um sistema móvel celular (smartphone) mostrou-se potencialmente promissor para o processo de classificação dos diferentes tipos de íons analisados. Isto sugere a possibilidade de utilização do sistema móvel celular na análise *in situ* do conteúdo de íons de metais em bacias e rios de tal forma que os dados possam ser enviados diretamente a uma central o órgão de controle ambiental.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao técnico de laboratório do CEPEMA-USP, o Sr. Nilson Roberto de Oliveira Roman por sua colaboração na preparação dos reagentes e ensaios; a administração da Prefeitura Municipal de Cubatão, ao INCT e ao IFSP campus Cubatão, por todo apoio para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] OMS: pelo menos 2 milhões de pessoas morrem por ano no mundo por causa de água contaminada | Agência Brasil agenciabrasil.ebc.com.br (2011). Visitado em 15 de fevereiro de 2015.
- [2] Ray K Linsley. Water-Resources Engineering (em Inglês). 4 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1992. ISBN 0-07-112689-9
- [3] Agência Europeia do Ambiente. Water pollution — overview (Web). Visitado em 07 de fevereiro de 2015.
- [4] EPA > Ground Water & Drinking Water > Drinking Water and Health > What are the health effects of contaminants in drinking water? www.epa.gov. Visitado em 10 de fevereiro de 2015.
- [5] Tasalev, D. L. e Zaprianov, Z. K. “Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice”, CRC Press, Boca Raton, Vol. 1 – 1985.
- [6] Christian, D. G., Analytical Chemistry, 5ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1994, pág. 484-504.
- [7] M.J. Ayora Canada, M.I. Pascual-Reguera, A. Molina-Diaz, Anal. Chim. Acta 375 (1998) 71–80.
- [8] M. Ahmad, R. Narayanaswamy, Anal. Chim. Acta 291 (1994) 255–260.
- [9] N. Malcik, O. Oktar, M.E. Ozser, P. Caglar, L. Bushby, A. Vaughan, B. Kuswandi,
- [10] Jadranka Vukovica, María Ariza Avidad, Luis Fermín Capitán-Vallvey - Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination Talanta 94 (2012) 123– 132 doi:10.1016/j.talanta. Visitado em 06 de março de 2012.
- [11] N. Malcik, O. Oktar, M.E. Ozser, P. Caglar, L. Bushby, A. Vaughan, B. Kuswandi, R. Narayanaswamy, Sens. Actuators B 153 (2000) 211–221.
- [12] J.R. Paddock, A.T. Maghasi, W.R. Heineman, C.J. Seliskar, J. Chem. Ed. 82 (2005) 1370–1371.
- [13] S.D. Kolev, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, L.d. Coe, Talanta 82 (2010) 1156–1163.
- [14] F. Lazaro, M.D.L. de Castro, M. Valcarcel, Anal. Chim. Acta 214 (1988) 217–227.
- [15] J.E. Madden, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, L.W. Deady, Anal. Chim. Acta 319 (1996) 129–134.
- [16] S.B. Savvin, L.M. Trutneva, O.P. Shvoeva, V.K. Belyaeva, I.N. Marov, Zh. Neorg. Khim. 36 (1991) 393–399.
- [17] N. Alizadeh, A. Moemeni, M. Shamsipur, Anal. Chim. Acta 464 (2003) 187–196.
- [18] I.M. Maksimova, E.I. Morosanova, A.A. Kukhto, N.M. Kuz'min, Y. Zolotov, Zh.Anal. Khim. 49 (1994) 1210–1214.
- [19] E. Morosanova, A. Velikorodnyi, Yu Zolotov, Fres. J. Anal. Chem. 361 (1998)305–308.
- [20] S.A. Morozko, V.M. Ivanov, J. Anal. Chem. 50 (1995) 572–578.
- [21] J. Shlens, “Tutorial on Principal Component Analysis” – shlens.wordpress.com (2014).