UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

José Ricardo da Silva

**Desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo
visando ao monitoramento da qualidade
e da potabilidade de águas**

Versão original da Tese corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

26 de setembro de 2018

José Ricardo da Silva

**Desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo
visando ao monitoramento da qualidade
e da potabilidade de águas**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Ciências
(Química)*

Orientador: Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S586d	Silva, José Ricardo da Desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo visando ao monitoramento da qualidade e da potabilidade de águas / José Ricardo da Silva. - São Paulo, 2018. 137 p.
	Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Paixao, Thiago Regis Longo Cesar da
	1. Dispositivos analíticos em papel. 2. Línguas eletrônicas. 3. Sensores eletroquímicos. 4. Sensores colorimétricos. 5. Análise de qualidade de águas. I. T. II. Paixao, Thiago Regis Longo Cesar da, orientador.

Aos meus pais Alfredo (In Memoriam) e Luiza, que
sempre acreditaram e me incentivaram nos estudos,

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, autor de todas as coisas e dono de toda sabedoria, que me amou primeiro e aceitou como filho.

Aos meus pais, Alfredo José e Luiza Maria, e à minha irmã, Maria Laura, pelo amor, apoio e incentivo durante todos esses anos.

Ao professor Thiago Paixão, pela paciência, amizade e por ter sido um exemplo de professor, pesquisador, orientador.

Ao William Reis, pela amizade, apoio e prontidão para cooperar diuturnamente com este trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Thiago Selva, Lígia Bueno, Vanessa Ataíde, Akira Ameku, Felipe Augusto, Thalita Guedes, Carolina Maria, Letícia Francine, Luiza Pereira, João Junqueira, Rafael Silva, e demais integrantes do L₂ESQ que acompanharam, auxiliaram e sofreram com desenvolvimento deste trabalho.

Aos discípulos de Jesus em São Paulo, que me receberam como família e cuidaram de mim durante os últimos anos, em especial a Sidney, Maria Eugênia, Sérgio, Lumi, Leonard e Diogo.

À Ethel Fialho, por toda atenção, força e incentivo para superar as dificuldades.

A todos os funcionários do IQ-USP pela disposição em cooperar, em especial à Cristina Rodrigues, técnica do laboratório, por toda atenção e carinho.

Aos colegas Maurício Vitorino, Fernando Lopes e Raquel Rocha que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus professores, que atuaram de forma decisiva na minha formação pessoal e profissional.

Ao Instituto de Química da USP pela infraestrutura disponibilizada.

Ao CNPq, FAPESP e CAPES pelo auxílio financeiro oferecido durante o doutorado.

*Quem pensa conhecer alguma coisa,
ainda não conhece como deveria.
Mas quem ama a Deus,
este é conhecido por Ele.*

1 Coríntios 8:2,3

RESUMO

Silva, J.R. **Desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo visando ao monitoramento da qualidade e da potabilidade de águas**. 2018. 137p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A falta de acesso à água potável ainda é um problema de saúde pública no Brasil. O desenvolvimento de novos métodos analíticos de baixo custo para o reconhecimento de amostras contaminadas é uma necessidade, pois análises laboratoriais estão fora da realidade socioeconômica da população mais vulnerável. Visando contribuir para a resolução deste problema, esta tese apresenta esforços para o desenvolvimento de métodos de baixo custo para a análise de qualidade de águas ambientais. Foi estudada a associação de ferramentas quimiométricas com sensores voltamétricos para tentar discriminar amostras de águas contaminadas com espécies eletroativas. O modelo desenvolvido foi capaz de discriminar de forma satisfatória amostras contaminadas contendo chumbo(II), cobre(II), zinco(II) e nitrito. Os esforços para a redução do custo das análises também focaram no desenvolvimento de sensores com materiais de baixo custo. Um dos dispositivos voltamétricos propostos foi capaz de quantificar metais tóxicos e pesticidas, utilizando papel, grafite e cera. Foi desenvolvido também um sistema de agitação por som que resultou em um aumento significativo da sensibilidade dos dispositivos voltamétricos portáteis permitindo a quantificação de chumbo(II) até 48 nmol L^{-1} , cádmio(II) até 370 nmol L^{-1} e zinco(II) até 340 nmol L^{-1} . Outro sensor voltamétrico foi confeccionado utilizando apenas papelão como matéria prima, para o qual um laser de CO_2 foi utilizado pela primeira vez com o intuito de pirolisar a superfície do papelão gerando estruturas de carbono condutoras. Sensores colorimétricos em papel foram testados com sucesso para a quantificação de fluoreto até $500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em amostras de água mineral utilizando fotografias retiradas por um telefone celular para a construção de modelos

de calibração. Com outro sistema colorimétrico em papel foi possível medir o pH de amostras utilizando um método de calibração multivariada. Como mostrado neste trabalho, o desenvolvimento e a integração dos dispositivos analíticos em papel é uma alternativa abrangente, confiável e de baixo custo para a análise da qualidade de águas ambientais.

Palavras-chave: dispositivos analíticos em papel, Línguas eletrônicas, sensores eletroquímicos, sensores colorimétricos, análise de qualidade de águas.

ABSTRACT

Silva, J.R. **Development of low-cost chemical sensors aiming at monitoring water quality and potability.** 2018. 137p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The lack of access to safe water remains as a public health problem in Brazil. The development of new analytical methods for low cost contaminated samples recognition is necessary since the complete laboratorial procedures are away from the reality of the most socioeconomic vulnerable population. In order to contribute to solve this problem, this thesis shows our efforts to develop new low-cost analytical methods to evaluate environmental waters quality. The combination of chemometric tools with voltammetric sensors was studied to discriminate contaminated water samples with electroactive species. The proposed model was able to discriminate potable and contaminated samples containing lead(II), copper(II), zinc(II) and nitrite species. Efforts to reduce the analysis cost have also focused on the development of sensors using low-cost materials. A proposed voltammetric device fabricated with paper, graphite and wax was able to quantify heavy metals and pesticides. The use of a sound agitation system for the portable voltammetric devices resulted in a significant increase in the sensitivity allowing the quantification of lead(II) above 48 nmol L^{-1} , cadmium(II) above 370 nmol L^{-1} and zinc(II) above 340 nmol L^{-1} . Another voltammetric sensor was made for the first time using only cardboard as material and a CO_2 laser to pyrolyze the cardboard surface generating conductive carbon structures. Paper colorimetric sensors were successfully tested for fluoride quantification in spring water samples based on photographs taken by a smartphone with a LOQ of $500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Another paper colorimetric system was capable to measure the pH of samples using a multivariate calibration method. As shown in this thesis, the development and integration of analytical paper-based devices is a reliable and low-cost alternative for water quality analysis.

Keywords: Paper-based analytical devices, electronic tongues, electrochemical sensors, colorimetric sensors, water quality analysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. (A) Gráfico da largura pelo comprimento das pétalas de duas espécies de flores: (□) Iris setosa e (●) Iris virginica. As setas indicam componentes principais geradas pela ACP (B) Gráfico de escores utilizando ACP dos dados apresentados em A. As informações sobre o tamanho das pétalas foram extraídas de (FISHER, 1936). 42
- Figura 2. Dispositivos manuais fabricados usando (A) desenho com cera, (B) desenho ou estampagem com tinta polimérica, ou (C) estampagem com cera. Máscaras foram utilizadas para proteger regiões para (D) banho com cera, (E) fotolitografia e (F) serigrafia com cera. Técnicas de fabricação com impressoras foram utilizadas para (G) impressão de cera, (H) desgaste por jato de tinta, (I) impressão por jato de tinta, ou (J) impressão flexográfica. Cortes para delimitar regiões ou criar canais foram realizados por (K) impressão por corte ou por (L) impressão a laser. Adaptado de (CATE *et al.*, 2015). 47
- Figura 3. Representação do circuito utilizado no acionador. 56
- Figura 4. Voltamogramas de onda quadrada registrados após 300 s de acumulação em soluções desaeradas contendo cobre, chumbo e zinco nas concentrações especificadas para as amostras A04 (—) e A10 (—) de acordo com a Tabela 3; e (---) varredura realizada em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5 como eletrólito de suporte. Parâmetros: potencial de deposição: -0,8V, tempo: 120 s, degrau de potencial: 5 mV, amplitude: 50 mV e frequência: 60 Hz. 59
- Figura 5. Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica utilizando eletrodo de ouro para as 13 amostras de água sintética (Tabela 3). Os valores de corrente apresentados estão com linha de base corrigida pelo branco analítico. As cores das linhas representam a classificação em amostras do tipo 1 (—), do tipo 2 (—) e do tipo 3 (—). Parâmetros: potencial

aplicado de -1,2V, tempo de acumulação de 300 s, degrau de potencial de 5 mV, amplitude de 50 mV e frequência de 60 Hz. 60

Figura 6. Gráfico de escores utilizando todos os valores de corrente dos voltamogramas obtidos com eletrodos de ouro (Figura 5). Amostras do tipo 1 (■), amostras do tipo 2 (●) e amostras do tipo 3 (▲). Os pontos semipreenchidos representam as amostras A04 e A09, que continham todos os analitos na concentração limite das águas tipo 1 e tipo 2, respectivamente.61

Figura 7. A – Voltamogramas de onda quadrada utilizando diferentes tempo de deposição com o EFM registrados em uma solução A09 (Tabela 3) em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, pH = 5,5. Parâmetros da VOQRA: degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz. B – Gráfico das correntes de pico em função do tempo de deposição para os três metais: ■ = Zn²⁺; ● = Pb²⁺; ▲ = Cu²⁺..... 63

Figura 8. Voltamogramas de Onda Quadrada das treze amostras analisadas utilizando o EFM em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5, após 10 s de pré-concentração. Os valores de corrente apresentados estão com linha de base corrigida pelo branco analítico. As cores representam (—) amostras do tipo 1, (—) do tipo 2; e do tipo 3 (—). Parâmetros da VOQRA: degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz. 64

Figura 9. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo de carbono vítreo em meio de (---) tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5 e (—) após a adição de nitrito para uma concentração de 100 ppm. Parâmetros da voltametria: degrau de potencial = 2,5 mV; velocidade de varredura = 100 mv s⁻¹. 65

Figura 10. Voltamogramas de Onda Quadrada registrados com o EFM em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5 contendo 5 ppm de zinco e 50 ppb de chumbo na

presença (—) e na ausência (---) de 1 ppm de nitrito. Parâmetros da VOQRA: tempo de deposição: 10 s; degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz..... 66

Figura 11. Gráfico de escores utilizando os valores de corrente dos voltamogramas completos obtidos com o EFM (Figura 8). ■ = Amostras do tipo 1; ● = amostras do tipo 2; e ▲ = amostras do tipo 3. Os pontos semipreenchidos representam as amostras A04 e A09, que continham todos os analitos na concentração limite das águas tipo 1 e tipo 2, respectivamente.67

Figura 12. Voltamogramas de onda quadrada utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5. (—) Amostras do tipo 1, (—) amostras do tipo 2 e (—) amostras do tipo 3 de acordo com a Tabela 3. Parâmetros da voltametria de onda quadrada: degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz. 68

Figura 13. Gráfico de escores utilizando os voltamogramas completos obtidos com o EFM (Figura 8) e o eletrodo de carbono vítreo (Figura 9). ■ = Amostras do tipo 1; ● = amostras do tipo 2; e ▲ = amostras do tipo 3. Os pontos semipreenchidos representam as amostras A04 e A09, que continham todos os analitos na concentração limite das águas tipo 1 e tipo 2, respectivamente. 69

Figura 14. Gráfico de pesos da ACP. A contribuição de cada variável oriunda dos voltamogramas com o MFE (□) ou com o eletrodo de carbono vítreo (●) é dada pela projeção da variável no eixo de cada CP..... 70

Figura 15. Representação esquemática do padrão de cera impresso nos dispositivos eletroquímicos em papel. As linhas pontilhadas indicam o local para o posicionamento dos grafites utilizados como eletrodos de trabalho e auxiliar e a área tracejada na esquerda o local onde era pintado o pseudoeletrodo de referência de prata..... 74

Figura 16. Fotografia real do dispositivo analítico em papel com as respectivas dimensões, na qual pode-se observar o pseudoeletródo de referência de prata (R), o eletródo de trabalho (T) e o eletródo Auxiliar (A)..... 76

Figura 17. Imagem da configuração utilizada com o dispositivo eletroquímico em papel sobre a caixa de som. Duas minas de grafite foram utilizadas como eletródo auxiliar (CE) e eletródo de trabalho (WE). O pseudo-eletródo de referência foi confeccionado com uma cola condutiva de prata. 79

Figura 18. Representação do processo de fabricação dos eletrodos gravados por laser. A – O laser de CO₂ é utilizado para queimar superficialmente a região a ser utilizada como eletrodos e para destacar os dispositivos; B – Remoção de um eletródo; C – Código QR do vídeo que mostra a fabricação dos eletrodos em papelão; D – Dimensões dos eletrodos: ER = eletródo de referência, ET = eletródo de trabalho e EA = eletródo auxiliar; E – Fotografia real do dispositivo com uma barreira para delimitar soluções. 84

Figura 19. Voltamogramas de onda quadrada em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 4,5 utilizando o DEP para analisar: A – Zn²⁺; B – Cd²⁺; C – Pb²⁺; e D – Cu²⁺. Para cada figura estão inseridos os gráficos das correntes de pico em função da concentração dos analitos. Parâmetros da VOQRA: potencial de deposição: -1,5 V; tempo de deposição: 30 s; degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz. 86

Figura 20. Voltamogramas de Onda Quadrada medidos após adições sucessivas de 10 µL de uma solução contendo 0,8 mmol L⁻¹ de Cd²⁺, 0,8 mmol L⁻¹ de Cu²⁺ e 0,4 mmol L⁻¹ de Pb²⁺ em 200 µL de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 4,5 utilizando o sensor em papel com eletrodos de grafite. A linha tracejada corresponde ao sinal do branco analítico (tampão acetato). Parâmetros: deposição por 30s a -1,4 V, f: 20 Hz; amp.: 10 mV; step: 10 mV. 88

Figura 21. Voltamogramas de onda quadrada medidos após adições sucessivas de 1 μL de uma solução contendo 0,2 mmol L^{-1} de Cd^{2+} , 0,4 mmol L^{-1} de Zn^{2+} e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} em 200 μL de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} utilizando o sensor em papel com eletrodos de grafite. A linha tracejada corresponde ao sinal do tampão acetato. Parâmetros: deposição por 120s a -1,5V, f: 60 Hz; amp.: 30 mV; step: 10 mV..... 90

Figura 22. Curvas analíticas para: (A) Zn^{2+} – sensibilidade = 5,314 A/mol L^{-1} , $R^2 = 0,994$; (B) Cd^{2+} – sensibilidade = 15,11 A/mol L^{-1} , $R^2 = 0,986$; e (C) Pb^{2+} – sensibilidade = 467,8 A/mol L^{-1} , $R^2 = 0,996$. Parâmetros: deposição por 120s a -1,5V, f: 60 Hz; amp.: 30 mV; step: 10 mV. O efeito da diluição causado pelas adições foi corrigido para cada medida. 91

Figura 23. (A) Imagem ilustrando a influência das ondas sonoras em um líquido posicionado sobre uma caixa de som (B) Código QR com link para um vídeo no qual o efeito do som em um líquido é observado frente a uma variação de frequências do som entre 100 e 700 Hz..... 92

Figura 24. Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada de uma solução contendo 0,24 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} , 0,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e 0,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,5 utilizando o DEP-Bi: (---) Branco analítico; (—) Voltamograma na ausência do sistema de agitação acústica; (—) Voltamograma na presença do sistema de agitação acústica emitindo um som de 1000 Hz durante a etapa de deposição. Parâmetros da deposição: E = -1,6 V vs Ag durante 300 s..... 93

Figura 25. Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados mostrando a correlação de cada variável com as correntes de pico dos cátions estudados. “Conc. Bi” = concentração de bismuto(II) no meio; “Pot. dep.” = potencial de deposição; “Tempo de dep.” = tempo de deposição; “Freq. som” = frequência acústica. O valor-p ou o nível de significância de um conjunto de dados. 94

Figura 26. Superfície de resposta ajustada para estudar a influência da frequência acústica e do potencial de deposição com relação à corrente de pico do zinco(II).	95
Figura 27. Superfícies de resposta ajustadas para estudar a influência da frequência acústica e do tempo de deposição com relação às correntes de picos de cádmio e chumbo durante as análises utilizando os dispositivos em papel.	96
Figura 28. Gráfico das correntes de pico normalizadas em função do número de varreduras de VOQRA em uma solução contendo chumbo $0,148 \mu\text{mol L}^{-1}$, cádmio $2,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e zinco $5,91 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 1 ppm de Bi utilizando DEP: ■ – Zn^{2+} ; ● – Cd^{2+} ; ▲ – Pb^{2+} . Foi utilizado um tempo de deposição de 300s e a normalização foi realizada com base nos valores da primeira varredura.	97
Figura 29. Gráfico apresentando variação da corrente de pico entre diferentes DEPs para os três cátions: ■ – Zn^{2+} ; ● – Cd^{2+} ; ▲ – Pb^{2+} . As VOQRA foram realizadas em uma solução contendo chumbo $0,148 \mu\text{mol L}^{-1}$, cádmio $2,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e zinco $5,91 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 1 ppm de Bi utilizando um tempo de deposição de 300s.	98
Figura 30. (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo 1 ppm de bismuto(III) usando o dispositivo analítico em papel de filtro com agitação sonora e as curvas analíticas para: (B) Zn^{2+} – sensibilidade = $100,2 \text{ A/mol L}^{-1}$, $R^2 = 0,992$; (C) Cd^{2+} – sensibilidade = $98,86 \text{ A/mol L}^{-1}$, $R^2 = 0,989$; e (D) Pb^{2+} – sensibilidade = $129,0 \text{ A/mol L}^{-1}$, $R^2 = 0,997$. Na etapa de acumulação: $E = -1,6 \text{ V vs Ag}$; $t = 450 \text{ s}$; frequência acústica = 950 Hz . Na Voltametria de onda quadrada: varredura: $-1,5 \text{ V}$ a $0,5 \text{ V}$; frequência: 60 Hz ; amplitude: 30 mV ; degrau: 10 mV .	102
Figura 31. Estrutura química do metil-paration	104

Figura 32. (A) Voltamogramas de onda quadrada de soluções de metil-paration $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes pHs. Condições: degrau de potencial = 5 mV, amplitude = 20 mV e frequência = 30Hz; (B) estudo da variação dos potenciais de pico com relação ao pH do meio: ■ – Processo descrito na Equação 1 (sensibilidade = -56,0 mV/pH), ● – Processo descrito na Equação 2 (sensibilidade = -45,2 mV/pH). 104

Figura 33. (A) Voltamogramas de onda quadrada de soluções de metil-paration em diferentes concentrações. Condições: degrau de potencial = 5 mV, amplitude de potencial = 20 mV, frequência = 30Hz e pH = 2,0; (B) Curva analítica: sensibilidade = $-0,52 \text{ A / mol L}^{-1}$; $R^2 = 0,991$ 105

Figura 34. (A) Voltamogramas de onda quadrada de soluções de chumbo(II) em diferentes concentrações. degrau de potencial = 5 mV, amplitude de potencial = 20 mV e frequência = 30Hz; tempo de deposição = 120 s; potencial de deposição = -1,6 V. (B) Curva analítica: sensibilidade = $95,8 \text{ mA / mol L}^{-1}$; $R^2 = 0,996$ 106

Figura 35. Representação esquemática do padrão de cera impresso nos dispositivos para a análise colorimétrica em papel. 110

Figura 36. Histogramas comparando a influência do meio reacional na intensidade de cor segundo os parâmetros HSV e RGB antes (□) e após (■) a adição de fluoreto. Condições: concentração dos ácidos no meio: $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; concentração de tiocianato de ferro(III): 18 mmol L^{-1} ; concentração de fluoreto de sódio: 5 mmol L^{-1} 115

Figura 37. Teste colorimétrico mostrando a relação entre a concentração do fluoreto e os parâmetros de cor. Em (A) uma imagem do sistema com as zonas de análise; em (B) a relação da concentração de fluoreto com a informação de cor, segundo o parâmetro HSV: matiz (■), saturação (■) e valor (■); e (C) a relação da concentração de fluoreto com a informação de cor

segundo o parâmetro RGB: vermelho (■), verde (■) e azul (■). A intensidade da solução de tiocianato de ferro(III) (branco analítico) foi subtraída de todos os valores em (B) e (C). Condições: tiocianato de ferro(III) 9 mmol L⁻¹ em HCl 10 mmol L⁻¹. 117

Figura 38. Histogramas comparando a influência das espécies interferentes na intensidade de cor do parâmetro matiz antes (□) e após (■) a adição de fluoreto. As intensidades de cor após a adição dos interferentes em uma concentração de 1,75 mmol L⁻¹ são representadas pelas barras hachuradas branca e cinza, respectivamente para a solução de tiocianato de ferro(III) antes e após a adição do fluoreto. Para o sulfato foi testada também uma concentração 100 inferior, ou seja, 10,75 μmol L⁻¹. Condições: tiocianato de ferro(III) 9 mmol L⁻¹ e 1,75 mmol L⁻¹ de fluoreto de sódio..... 119

Figura 39. Curvas de adição de padrão para as duas amostras de água mineral. Em (A) curva de adição de padrão para a Amostra 01 considerando os parâmetros verde (■, R² = 0,986) e matiz (■, R² = 0,997); Em (B) curva de adição de padrão para a Amostra 02 considerando os parâmetros verde (■, R² = 0,958) e matiz (■, R² = 0,986). A intensidade da solução de tiocianato de ferro(III) (branco analítico) foi subtraída de todos os valores em (A) e (B). Condições: tiocianato de ferro(III) 9 mmol L⁻¹ em HCl 10 mmol L⁻¹. 122

Figura 40. Resultados da cromatografia de íons para a quantificação das duas amostras de água mineral. Em (A) são apresentados os cromatogramas dos padrões utilizados para a confecção da curva analítica; Em (B) e (C) são apresentados os cromatogramas das amostras 1 e 2, respectivamente. As amostras foram diluídas em 50% antes da análise; Em (D) é apresentada a curva analítica (R² = 0,995). 123

Figura 41. Teste colorimétrico mostrando comportamento da intensidade dos parâmetros de cor com relação ao pH. Em (A) uma imagem do sistema com as zonas de análise; em (B) a variação da intensidade de cor pelo pH segundo o sistema de cor RGB: vermelho (■), verde

(■) e azul (■); e em (C) a variação da intensidade de cor pelo pH segundo o sistema de cor
HSV: matiz (■), saturação (■) e valor (■). 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação da qualidade de águas segundo o IAP.	36
Tabela 2. Concentrações de chumbo(II), cobre(II), zinco(II) e nitrito segundo a classificação de águas(CONAMA, 1986).	53
Tabela 3. Concentrações de nitrito, Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} nas amostras de águas sintéticas utilizadas. As amostras A04 e A09 possuem as concentrações dos quatro analitos nos limites para as águas de tipo 1 e 2.	54
Tabela 4. Concentrações dos padrões utilizados para a calibração pelo método de Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais.	77
Tabela 5. Parâmetros utilizados na VOQRA para a análise de metais utilizando o DEP-Bi. ..	80
Tabela 6. Valores mínimos e máximos para cada um dos parâmetros estudados.	81
Tabela 7. Comparação entre as concentrações máximas dos poluentes estipuladas pela Resolução CONAMA 20/86 para águas do tipo 1 e os limites de quantificação obtidos com os DEPs.	87
Tabela 8. Comparação da concentração real das amostras (C_R) e dos valores preditos (C_P) pelo modelo multivariado da regressão pelo método dos mínimos quadrados parciais.	89
Tabela 9. Variações das correntes de pico de uma VOQRA em soluções contendo chumbo(II) 0,148 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cádmio 2,96 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e zinco 5,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após a adição de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de nitrato, fosfato ou oxalato ou 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cobre(II) ou 0,3 mg L^{-1} de ácido húmico.	99

Tabela 10. Efeito do tipo de papel no pH de soluções tamponadas. Os experimentos utilizaram 4,0 g de papel e 25 mL de tampão os quais foram mantidos sob agitação a temperatura ambiente.	101
Tabela 11. Valores de cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II) adicionados e recuperados na amostra de água da raia olímpica.	103
Tabela 12. Constantes de formação dos complexos com o ferro(III) à 25 °C e força iônica igual a 0 mol L ⁻¹ (SMITH e MARTELL, 1976).....	109
Tabela 13. Constantes de formação de complexos utilizando tiocianato como ligante, considerando uma temperatura de 25 °C e força iônica igual a 0 mol L ⁻¹ (SMITH e MARTELL, 1976).....	118
Tabela 14. Constantes de formação de complexos utilizando fluoreto como ligante, considerando uma temperatura de 25 °C e força iônica igual a 0 mol L ⁻¹ (SMITH e MARTELL, 1976).....	120
Tabela 15. Concentrações das amostras de água no rótulo, pela cromatografia de íons e pelo método colorimétrico.....	123
Tabela 16. Valores de pH experimentais e preditos pelo modelo de calibração multivariada.	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de Componentes Principais (ou PCA do inglês – <i>Principal Component Analysis</i>)
AuE	Eletrodo de disco de ouro
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CMYK	Sistema de cor baseado nas cores ciano, magenta, amarelo e preto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componente Principal gerada na ACP
DAP	Dispositivos Analíticos baseados em Papel (ou μ PADs, do inglês <i>Microfluidic Paper-based Analytical Devices</i>)
DCP	Dispositivos Colorimétricos baseados em Papel
DEP	Dispositivos Eletroquímicos baseados em Papel com eletrodo de grafite
DEP-Bi	Dispositivos Eletroquímicos baseados em Papel com eletrodo de grafite modificado com filme de bismuto
DIO	Porta de entrada/saída de dados digitais dos potenciostatos da Metrohm (<i>Digital Input/Output</i>)
EFM	Eletrodo de carbono vítreo modificado com de filme de mercúrio
HSV	Sistema de cor baseado em matiz, saturação e valor
IAP	Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público

IQA	Índice de Qualidade de Águas
ISTO	Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas
NCC	Número de Células de Cianobactérias
NSF	Fundação Nacional de Saneamento dos EUA (<i>National Sanitation Foundation</i>)
PFTHM	Potencial de Formação de Trihalometanos
POCT	<i>Point-of-care tests</i> , testes portáteis para diagnósticos
RCP	Regressão pelas Componentes Principais
RGB	Sistema de cor baseado nas cores vermelho, verde e azul
RMMQP	Regressão pelo Método dos Mínimos Quadrados Parciais (ou PLS-R do inglês – <i>Partial Least Squares Regression</i>)
VOQRA	Técnica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	33
1. O problema da qualidade de água.....	33
2. A complexidade das análises e a tomada de decisão	34
3. O desenvolvimento de novos sensores	37
3.1. Línguas e narizes eletrônicos	39
3.2. O reconhecimento de padrões utilizando línguas e narizes eletrônicos.....	41
3.3. Quantificação utilizando línguas eletrônicas	43
4. Desenvolvimento de sensores de baixo custo.....	44
4.1. Sensores colorimétricos e eletroquímicos em papel	48
OBJETIVOS.....	50
CAPÍTULO I: Desenvolvimento de línguas eletrônicas.....	51
1. JUSTIFICATIVA	51
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	52
2.1. Materiais e Reagentes	52
2.2. Aparato eletroquímico	52
2.3. Utilização de Análise dos Componentes Principais (ACP) para discriminação da qualidade de águas	52
2.3.1. Célula eletroquímica	55

2.3.2.	Acionador eletrônico	55
2.3.3.	Eletrodo de Ouro	56
2.3.4.	Eletrodo de Filme de Mercúrio (EFM)	57
2.3.5.	Análise dos Componentes Principais	58
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
3.1.	Discriminação quimiométrica das amostras de água sintéticas	58
3.1.1.	Eletrodo de Ouro	58
3.1.2.	Eletrodo de Filme de Mercúrio	62
3.1.3.	Análise do nitrito e Análise dos Componentes Principais	64
CAPÍTULO II: Desenvolvimento de sensores eletroquímicos portáteis para a análise em campo		72
1.	JUSTIFICATIVA	72
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	73
2.1.	Materiais e Métodos.....	73
2.2.	Dispositivos eletroquímicos baseados em papel (DEP).....	74
2.3.	Análises de metais utilizando dispositivo analítico em papel com minas de grafite	76
2.3.1.	Análises multivariadas com os eletrodos de papel.....	77
2.4.	Dispositivos eletroquímicos em papel modificados com filme de bismuto (DEP-Bi)	78
2.5.	Dispositivo sonoeletroquímico	78

2.6.	Estudo das condições experimentais.....	80
2.7.	Estudo de interferência	81
2.8.	Avaliação do tipo de papel no desempenho analítico	82
2.9.	Adição e recuperação em uma amostra real	82
2.10.	Análises de pesticidas com o dispositivo analítico em papel	82
2.11.	Dispositivos eletroquímicos em papelão gravados a laser.....	83
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
3.1.	Aplicação do DEP para a análise de metais	85
3.2.	Regressão multivariada com os DEPs	88
3.3.	DEPs modificados com bismuto (DEP-Bi)	89
3.4.	Sistema sonoeletroquímico	91
3.5.	Otimização do sistema	93
3.6.	Repetibilidade e reprodutibilidade	97
3.7.	Testes de interferência.....	99
3.8.	Papel sulfite x papel de filtro	100
3.9.	Curvas analíticas	101
3.10.	Análise de Pesticida	103
3.11.	Aplicação dos dispositivos eletroquímicos em papelão gravados a laser.....	106
 CAPÍTULO III: Desenvolvimento de sensores colorimétricos portáteis para a análise de águas ambientais		 107
1.	JUSTIFICATIVA	107

2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	108
2.1.	Materiais	108
2.2.	Método colorimétrico para a análise de fluoreto	108
2.3.	Dispositivos colorimétricos baseados em papel (DCP).....	109
2.4.	Análises colorimétricas.....	110
2.5.	Análise de amostras de água mineral.....	111
2.6.	Método comparativo	112
2.7.	Sensor colorimétrico para quantificação do pH.....	112
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
3.1.	Método para detecção de fluoreto: escolha do meio reacional.....	114
3.2.	Escolha dos parâmetros de cor.....	116
3.3.	Interferentes	118
3.4.	Análises de amostras de água mineral	121
3.5.	Dispositivo colorimétrico para a análise de pH	124
	CONCLUSÕES.....	127
	REFERÊNCIAS.....	128
	ANEXOS.....	137

INTRODUÇÃO

1. O problema da qualidade de água

A água é um bem natural indispensável a todas as formas de vida terrestre. Embora abundante na superfície da Terra, menos de 1% da água total está disponível para o consumo humano. O Brasil é um país rico em recursos hídricos possuindo 14% da água doce superficial do planeta, dos quais 3/4 está concentrada na Bacia Amazônica (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2009). Apesar disso, boa parte da água disponível na natureza não se encontra em condições de uso imediato e necessita ser tratada. Adicionalmente, é importante salientar que o controle da qualidade da água não se restringe apenas às destinadas à ingestão, mas a toda água envolvida na rotina urbana e rural de uma sociedade.

Infelizmente, ainda há um grande déficit de políticas públicas para a universalização do saneamento básico no Brasil. De acordo com dados do Governo Federal, mais de 1/6 da população brasileira não tinha acesso à água tratada em 2016 e 55 % do esgoto era descartado na natureza (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018). O uso de água contaminada está diretamente ligado à manifestação de doenças infecciosas, que aumentam as taxas de mortalidade principalmente entre grupos populacionais socioeconomicamente vulneráveis (CAMPELO *et al.*, 2005; GEROLOMO *et al.*, 2004; VILELA *et al.*, 2008).

No Brasil, as normas para o controle e vigilância da qualidade da água e os padrões de potabilidades são definidos pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). Contudo, o acesso à informação acerca da qualidade da água ainda é muito restrito, uma vez que a complexidade de uma análise completa da qualidade de águas impacta no custo do processo e no tempo para a tomada de decisão.

Com relação à qualidade da água tratada, nos últimos anos as leis que parametrizam a qualidade da água no Brasil tem se tornado mais rígidas quanto aos limites dos contaminantes (CONAMA, 2005; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), apesar de ainda existirem vários pontos questionáveis. Um deles é a permissividade quanto ao limite de pesticidas em amostras de águas. O limite para o agrotóxico glifosato, por exemplo, que no Brasil é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ nos Estados Unidos é de apenas $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e na União Europeia de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Por isso, muito ainda se discute sobre a segurança dos limites existentes e sobre o limite dos contaminantes emergentes (CE, 1998; EPA, 2013; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Outro ponto questionável na legislação brasileira é quanto à frequência preconizada para a execução de análises de alguns contaminantes. Agrotóxicos e metais tóxicos, por exemplo, apesar do alto risco à saúde e da possibilidade de contaminações pontuais por falhas em processos agrícolas e industriais, têm a sua análise exigida apenas semestralmente, como indica a Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). É provável que o problema resida no grande volume de amostras a serem analisadas pelas técnicas certificadas, as quais em sua maioria apresentam baixas frequências analíticas e são muito dispendiosas. Sendo assim, fica evidente a necessidade de um investimento maior no desenvolvimento de ferramentas analíticas que possibilitem a análise rápida e com baixo custo da qualidade da água.

2. A complexidade das análises e a tomada de decisão

A portaria MS nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011) recomenda que a qualidade de uma amostra seja definida com base em variáveis físicas, químicas e microbiológicas:

- Físicas: cor, turbidez, temperatura e radioatividade;
- Químicas: pH, cloraminas, dióxido de cloro, cloro residual livre, fluoreto e produtos secundários da desinfecção, gosto e odor;
- Microbiológicas: coliformes totais, *Escherichia coli*, cianobactérias e cianotoxinas.

Para sistematizar as análises da qualidade das águas brutas e tratadas e facilitar a interpretação dos dados, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), passou a utilizar índices criados pelo *National Sanitation Foundation* (NSF) dos Estados Unidos: o Índice de Qualidade de Águas (IQA) e o Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas (ISTO) (CETESB, 2018; LUMB *et al.*, 2011). Estes índices convertem a informação das variáveis em um valor numérico, facilitando a classificação das amostras de água em categorias.

O IQA leva em conta o chamado grupo de variáveis básicas (temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez) e é calculado pelo produtório ponderado da qualidade da água relativa a cada variável:

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i}$$

sendo: IQA é um número entre 0 e 100; q_i é a qualidade com relação ao i -ésimo parâmetro (um número entre 0 e 100 que varia em função de cada concentração ou medida) e, w_i é o peso correspondente ao i -ésimo parâmetro (um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade) (CETESB, 2018).

O ISTO é calculado a partir das variáveis que indicam a presença de substâncias tóxicas (potencial de formação de trihalometanos - PFTHM, número de células de cianobactérias, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e níquel) junto com as variáveis que afetam a qualidade organoléptica (ferro, manganês, alumínio, cobre e zinco dissolvidos). O ISTO é um número entre 0 e 1 e quanto maior o seu valor melhor é a qualidade da amostra.

O produto entre IQA e o ISTO resulta no Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público (IAP), utilizado para classificar cada amostra de acordo com os valores da Tabela 1 (CETESB, 2018).

$$IAP = IQA \times ISTO$$

Tabela 1. Classificação da qualidade de águas segundo o IAP.

CATEGORIA	PONDERAÇÃO
ÓTIMA	$79 < IAP \leq 100$
BOA	$51 < IAP \leq 79$
REGULAR	$36 < IAP \leq 51$
RUIM	$19 < IAP \leq 36$
PÉSSIMA	$IAP \leq 19$

A grande quantidade de parâmetros envolvidos na classificação de águas e as ponderações necessárias para definir o grau de potabilidade de uma amostra tornam as análises muito morosas. Nas últimas décadas, um novo campo de pesquisa surgiu e tem se destacado no uso de sensores não seletivos para extrair informações globais de uma amostra de forma rápida. O desenvolvimento desse tipo de dispositivo para a análise da qualidade de

águas pode contribuir tanto para ampliar e simplificar o acesso à informação, quanto para reduzir o custo.

3. O desenvolvimento de novos sensores

A pesquisa por novos sensores químicos sempre esteve voltada para o desenvolvimento de dispositivos com alta sensibilidade e seletividade. Desenvolver dispositivos totalmente seletivos é uma tarefa bastante complexa em virtude, principalmente, da baixa especificidade apresentada por muitos sensores químicos. Além disso, algumas vezes o parâmetro que se necessita medir não é algo que pode ser quantificado pela concentração de uma espécie química ou de uma propriedade de física de uma amostra, mas por um conjunto de variáveis. As análises da qualidade de alimentos, por exemplo, exigem muito mais do que a identificação de um contaminante, mas de uma série de fatores que implicarão desde a segurança alimentar até a degustação do produto. Se considerarmos apenas o cheiro e o sabor de um alimento (propriedades organolépticas) teremos que essas características dependerão da composição da amostra como um todo e as concentrações individuais de cada componente não serão suficientes para atestar a qualidade da amostra.

Na década de 1980, Persaud e Dodd (PERSAUD e DODD, 1982) desenvolveram os primeiros sistemas analíticos baseados no funcionamento do olfato dos mamíferos, inicialmente empregados para a análise de odores. Embora várias tentativas para discriminar odores já tivessem sido reportadas desde 1960 (CHERRY *et al.*, 1970; DRAVMEKS e TROTTER, 1965; WILKENS e HARTMAN, 1964), o trabalho de Persaud e Dodd foi o primeiro a utilizar um arranjo planejado de sensores químicos para mimetizar o sistema olfativo humano.

O nosso sistema olfativo possui aproximadamente de 100 milhões de células sensitivas sendo que apenas cerca de 100 diferentes receptores químicos são utilizados para a diferenciação dos cheiros. Esses receptores, por sua vez, possuem baixa seletividade e respondem de formas distintas para diferentes compostos. A grande sobreposição de sinais devido à baixa seletividade e a amplificação do sinal causado pela grande quantidade de unidades receptoras resulta em uma boa sensibilidade que permite que o nosso olfato detecte concentrações na faixa de ppm (GARDNER e BARTLETT, 1994) e possa discriminar qualitativamente uma grande quantidade de odores.

O funcionamento dos sensores eletrônicos denominados narizes e línguas eletrônicas (definidos adiante) utiliza o conceito apresentado pelos receptores do nariz e da boca, conhecido como seletividade global (TOKO, 1996), através do qual não há a identificação de uma substância específica, mas as informações com baixa seletividade são agrupadas em padrões que o cérebro decodifica. Assim, o ser humano reconhece o sabor do café, mas não compreende que ele é composto por mais de mil substâncias diferentes (SPILLER, 1998). As línguas e narizes eletrônicos trabalham da mesma forma, fornecendo uma resposta global, uma “impressão digital” para caracterizar e reconhecer determinada amostra qualitativamente e, em alguns casos, quantitativamente (CETÓ *et al.*, 2015; MATTOSO, 2001). Uma vez que não existe a necessidade de identificação seletiva de uma dada substância, para fins de reconhecimento, a seletividade deixa de ser um requisito fundamental, o que não impede o dispositivo de diferenciar concentrações abaixo do limite de detecção humano, e diferenciar entre duas amostras, como por exemplo, tipos de vinhos, qualidade da água e refrigerantes (CETÓ *et al.*, 2015; GARCIA-BREIJO *et al.*, 2011; LEGIN *et al.*, 1999; LVOVA *et al.*, 2002; RIUL *et al.*, 2004; RUDNITSKAYA *et al.*, 2002).

3.1. Línguas e narizes eletrônicos

Baseados no funcionamento do nariz e da língua humana, sensores que apresentam sobreposição de sinais para diferentes espécies (baixa seletividade), mas alta sensibilidade, têm sido utilizados para extrair informações quantitativas ou qualitativas de uma determinada amostra. Os nomes usualmente atribuídos a esses dispositivos são línguas eletrônicas (APETREI *et al.*, 2007; LVOVA *et al.*, 2006; MARTINA *et al.*, 2007; PARRA *et al.*, 2006; PIOGGIA *et al.*, 2007; WINQUIST *et al.*, 1997) para medidas em fase líquida, ou narizes eletrônicos (GARDNER e BARTLETT, 1994; KRAMER *et al.*, 2007; MICONE e GUY, 2007) para análises em fase gasosa. O termo “sensor gustativo” foi inicialmente introduzido por Toko e colaboradores (HAYASHI *et al.*, 1990), uma vez que o primeiro dispositivo desenvolvido pelo grupo foi utilizado para diferenciar entre os cinco sabores básicos: doce, ácido, amargo, salgado e o unami (que vêm do japonês e está relacionado ao glutamato de sódio). Já o termo “língua eletrônica” foi introduzido posteriormente, em 1995, por Vlasov e colaboradores (VLASOV *et al.*, 1996), com uma definição mais genérica: um dispositivo capaz de diferenciar amostras líquidas.

O desenvolvimento de línguas eletrônicas para a análise da qualidade de águas é importante, pois podem evitar a exposição direta dos seres humanos a substâncias tóxicas e desagradáveis, fornecendo informações em um curto espaço de tempo e sem necessidade de pré-tratamento da amostra (DYMINSKI *et al.*, 2005). Outro ponto de destaque é o baixo custo quando comparada com equipamentos de grande porte, como por exemplo, cromatógrafos e espectrômetros, apesar de normalmente não possuírem robustez analítica comparável a estas.

A aplicação de línguas eletrônicas vem ganhando espaço para a análise multicomponente de água visando ao controle de qualidade. Um crescente número de trabalhos tem atestado a eficiência das línguas eletrônicas para tal fim (GARCIA-BREIJO *et*

al., 2011; GIL *et al.*, 2006; KRANTZ-RÜLCKER *et al.*, 2001; NATALE, DI *et al.*, 1997; WILSON *et al.*, 2011). A maior parte desses dispositivos tem como base sensores eletroanalíticos e sensores colorimétricos, que permitem a análise de uma grande gama de contaminantes (CAMPOS *et al.*, 2012; MONTES-NAVAJAS *et al.*, 2009; WINQUIST *et al.*, 2011).

Os métodos eletroanalíticos, que são de alta sensibilidade, versatilidade e de simples confecção e manuseio, consistem em uma ótima opção para o desenvolvimento de línguas eletrônicas. A maior parte das línguas eletrônicas eletroquímicas utilizam sensores potenciométricos (IIYAMA *et al.*, 1995; LEGIN *et al.*, 1996; LVOVA *et al.*, 2003; NATALE, DI *et al.*, 1996), e voltamétricos (BAGNASCO *et al.*, 2014; CETÓ *et al.*, 2015; PALIT *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2013), mas também foram desenvolvidos sensores impedimétricos (CORTINA-PUIG *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2005; PIOGGIA *et al.*, 2007; RIUL *et al.*, 2003), amperométricos (BURATTI *et al.*, 2004; SCAMPICCHIO *et al.*, 2006, 2008) e condutométricos (HUNG-WEI CHEN *et al.*, 2005).

As técnicas voltamétricas somente passaram a ser adotadas para aquisição dos dados em línguas eletrônicas a partir de 1997, sete anos após os métodos potenciométricos (WINQUIST *et al.*, 1997). Desde então a voltametria tem sido extensamente utilizada, devido à grande variedade de modos de detecção (voltametria cíclica, redissolução, pulso diferencial, onda quadrada, etc.) (BARD e FAULKNER, 2000). A modificação deliberada da superfície de eletrodos por espécies químicas de interesse é um campo bem desenvolvido e estudado na área de eletroanalítica. Dessa forma, as possibilidades de alteração dos tipos de eletrodos são inúmeras, o que pode ajudar no desenvolvimento de novos dispositivos.

Em resumo, o número de possibilidades disponíveis para a obtenção de informações sobre uma determinada amostra por voltametria inclui as configurações dos potenciais

aplicados (janela de potencial, velocidade de varredura, pulso e etc.), o tipo do eletrodo de trabalho e a técnica eletroquímica.

3.2. O reconhecimento de padrões utilizando línguas e narizes eletrônicos

A Análise de Componentes Principais (ACP, ou PCA do inglês – *Principal Component Analysis*) tem sido amplamente utilizada para tratamento dos dados oriundos de diversos tipos de sensores (WOLD *et al.*, 1987). O algoritmo da ACP visa reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados inicial, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (CPs) (FERREIRA *et al.*, 1999).

A ACP pode ser expressa de forma simplificada através da equação:

$$[X]_{(i \times j)} = [T]_{(i \times f)} \cdot [P]_{(f \times j)} + [E]_{(i \times j)}$$

onde o conjunto original de dados (matriz X com i amostras e j variáveis) é decomposto em duas novas matrizes: T e P, chamadas de escores e pesos, respectivamente. A matriz P reúne a contribuição de cada variável j em cada componente principal f , enquanto a matriz T expressa a projeção de cada amostra i em cada componente principal f . A matriz E representa o resíduo da variância do conjunto original de dados descrito pelas f CPs (MILLER e MILLER, 2010).

A importância de cada CP é expressa em termos de sua respectiva variância, indicando a quantidade de informação extraída dos dados por cada componente principal. A primeira CP (CP1) é definida pela direção que descreve máxima variância dos dados originais. A segunda CP (CP2) tem a direção de máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à CP1, e as

CPs subsequentes são ortogonais entre si e orientadas de tal maneira que descrevam sempre a máxima variância restante. Sendo assim as primeiras CPs concentram mais informação e são, portanto, mais relevantes (FERREIRA *et al.*, 1999). Normalmente, ao menos 70 % da variância é expressa nas três primeiras CPs. Isso permite que conjuntos de dados grandes e complexos possam ser analisados por meio de gráficos bi ou tridimensionais.

Para exemplificar, uma ACP com os dados de 100 flores pertencentes a duas espécies (FISHER, 1936) com informações sobre o tamanho da pétala é apresentada na Figura 1.

Figura 1. (A) Gráfico da largura pelo comprimento das pétalas de duas espécies de flores: (□) *Iris setosa* e (●) *Iris virginica*. As setas indicam componentes principais geradas pela ACP (B) Gráfico de escores utilizando ACP dos dados apresentados em A. As informações sobre o tamanho das pétalas foram extraídas de (FISHER, 1936).

Os dados utilizados na ACP, apresentados na Figura 1A, já permitem diferenciar as amostras das duas espécies de flores. No entanto, é possível observar que os novos eixos (CPs) foram criados de forma que 99% da variância anteriormente distribuída entre o comprimento e a largura das pétalas fossem agrupadas na CP1. Com isso, o segundo eixo (y)

não é mais necessário para discriminar entre as espécies de flores, ou seja, só bastaria saber se a CP1 é negativa ou positiva para discriminar entre as espécies.

A redução da dimensionalidade dos dados pela ACP permite que amostras possam ser comparadas através do gráfico de escores utilizando poucas CPs. A avaliação das CPs pode auxiliar no estabelecimento de uma assinatura química particular para cada grupo de amostras. Sendo assim, o principal objetivo da ACP é facilitar o reconhecimento de padrões, de forma similar à função realizada pelo cérebro com as informações das células sensitivas do nariz e da língua.

3.3. Quantificação utilizando línguas eletrônicas

Além dos métodos que podem ser utilizados para discriminar amostras, é possível utilizar métodos de análise multivariada de forma quantitativa, como a RCP (Regressão pelas Componentes Principais) e a RMMQP (Regressão pelo Método dos Mínimos Quadrados Parciais). Apesar da manipulação matemática das matrizes de dados pela RCP e RMMQP tomarem como base a projeção de novas variáveis (variáveis latentes), estes métodos são diferentes da ACP, pois necessitam de etapa prévia de calibração (MILLER e MILLER, 2010).

A calibração pela RMMQP, por exemplo, pode ser compreendida considerando as decomposições lineares das matrizes X (com j variáveis) e Y (com k propriedades de interesse):

$$[X]_{(i \times j)} = [T]_{(i \times f)} \cdot [P]_{(f \times j)} + [E]_{(i \times j)}$$

$$[Y]_{(i \times k)} = [U]_{(i \times f)} \cdot [Q]_{(f \times k)} + [F]_{(i \times k)}$$

onde T e U são as matrizes dos escores; P e Q as matrizes dos pesos e E e F as matrizes dos resíduos. As novas variáveis latentes em P, no entanto, ao invés de expressarem a maior variância dos dados, são descritas de forma a apresentar uma alta covariância com a matriz Q, ou seja, de forma a correlacionar P e Q. (MILLER e MILLER, 2010).

O uso da RMMQP é válido quando a variação de uma propriedade de interesse não é acompanhada por uma resposta linear de nenhuma variável em um grande conjunto de dados. Sendo assim, a decomposição linear dos dados originais em variáveis latentes que se correlacionem com a(s) propriedade(s) de interesse permite a obtenção de informações quantitativas de amostras (FERREIRA *et al.*, 1999).

A calibração multivariada também é vantajosa para lidar com situações em que há espécies que causem interferência no valor de algumas variáveis. O efeito de espécies interferentes pode ser automaticamente eliminado, uma vez que as variáveis latentes são criadas de forma a aumentar a correlação entre a propriedade medida e a informação desejada, como, por exemplo, a concentração de espécies químicas.

Antes da aplicação do modelo de calibração multivariada desenvolvido, sua capacidade preditiva pode, e deve, ser testada através de validação cruzada, separando os dados em subconjuntos para a calibração e teste (FERREIRA *et al.*, 1999).

4. Desenvolvimento de sensores de baixo custo

A redução de custos proporcionada pelo uso de línguas e narizes eletrônicos pode ser ainda maior se, no desenvolvimento de novos dispositivos, os componentes puderem ser substituídos por materiais mais simples. Nos últimos anos, a comunidade científica tem buscado o desenvolvimento de métodos de baixo custo, completamente autônomos e portáteis

para aplicação em áreas remotas ou em regiões subdesenvolvidas (BHAMLA *et al.*, 2017; MABEY *et al.*, 2004; MARTINEZ *et al.*, 2010).

Este movimento para desenvolver sensores que pudessem ser levados até o local de interesse teve início na década de 50, com os primeiros testes que analisavam urina em fitas de papel (COMER, 1956). A partir de então diversos sensores, chamados *point-of-care tests* (POCT), começaram ser desenvolvidos visando ao diagnóstico e ao acompanhamento de doenças sem a necessidade de exames laboratoriais mais complexos. Vários POCTs, como o glicosímetro, o etilômetro e o teste de gravidez, se tornaram amplamente utilizados em todo o planeta e deram origem a um mercado que já movimenta mais de 15 bilhões de dólares anualmente (ST JOHN e PRICE, 2014). Enquanto isso, novos dispositivos portáteis em desenvolvimento permitirão em breve o diagnóstico de doenças como tuberculose, febre amarela, ebola, dengue, tipos de câncer, detecção do HIV, etc. (CHENG *et al.*, 2009; CHIN *et al.*, 2012; LAWN *et al.*, 2013; WANG, 2006; YEN *et al.*, 2015).

Para serem funcionais, os POCTs necessitam ser acessíveis, sensíveis, seletivos, fáceis de usar, rápidos, robustos e não precisar de equipamentos complexos (ST JOHN e PRICE, 2014). Como estas características são desejáveis, não apenas para as análises clínicas, os POCTs inspiraram o desenvolvimento de sensores para análises ambientais, forenses e para o controle de qualidade de diversos produtos (ARAÚJO, DE *et al.*, 2018; BUSA *et al.*, 2016; RATTANARAT *et al.*, 2014).

Apesar dos POCTs existirem em diversas formas, configurações, e composições (SAMIEI *et al.*, 2016; SRINIVASAN *et al.*, 2004; TÛDOS *et al.*, 2001), grande parte dos dispositivos que vêm sendo desenvolvidos utilizam papel como substrato em função de suas características singulares. Além do baixo custo e da grande abundância e diversidade, papéis destacam-se por:

- Serem biodegradáveis, o que os tornam adequados para a confecção de dispositivos descartáveis (HU *et al.*, 2014; VASHIST *et al.*, 2015);
- Apresentarem estabilidade e resistência a diversos ambientes químicos (HU *et al.*, 2014);
- Serem biocompatíveis, permitindo a imobilização de biomoléculas e bioestruturas (CREDOU e BERTHELOT, 2014; KONG e HU, 2012; YAMADA *et al.*, 2015);
- Tornarem possível a imobilização química ou física de uma grande quantidade de espécies na matriz celulósica, permitindo modular propriedades como a hidrofobicidade, a permeabilidade e a reatividade (LIANA *et al.*, 2012; MARTINEZ *et al.*, 2010);
- Possuírem microfluidez, uma vez que a capilaridade permite aos papéis exercerem uma função ativa no sistema: transportando soluções, promovendo misturas ou realizando separações sem a necessidade de componentes externos (CATE *et al.*, 2015; MARTINEZ *et al.*, 2010).

A modificação do papel, incorporando diversos agentes químicos, físicos e biológicos, atribui a esses dispositivos uma vasta gama de funcionalidades. A criação de padrões, por exemplo, permite projetar no papel regiões que propicie o controle da microfluídica em microcanais delimitados por barreiras físicas e químicas (LIU e CROOKS, 2011; OLIVEIRA, DE *et al.*, 2017). A Figura 2 apresenta um esquema adaptado da literatura com diversas formas para criar padrões no papel (CATE *et al.*, 2015).

Figura 2. Dispositivos manuais fabricados usando (A) desenho com cera, (B) desenho ou estampagem com tinta polimérica, ou (C) estampagem com cera. Máscaras foram utilizadas para proteger regiões para (D) banho com cera, (E) fotolitografia e (F) serigrafia com cera. Técnicas de fabricação com impressoras foram utilizadas para (G) impressão de cera, (H) desgaste por jato de tinta, (I) impressão por jato de tinta, ou (J) impressão flexográfica. Cortes para delimitar regiões ou criar canais foram realizados por (K) impressão por corte ou por (L) impressão a laser. Adaptado de (CATE *et al.*, 2015).

É importante salientar que cada método de padronização do papel possui as suas vantagens e desvantagens. Os métodos manuais e os que utilizam máscaras são mais acessíveis, porém não são precisos quanto os métodos que utilizam impressão. Já o uso de

cera deve levar em conta o seu espalhamento na etapa de cura, enquanto que o uso de polímeros emprega solventes que podem deixar resíduos no papel (CARRILHO *et al.*, 2009; CATE *et al.*, 2015).

4.1. Sensores colorimétricos e eletroquímicos em papel

Um desafio com relação ao desenvolvimento de dispositivos analíticos baseados em papel (DAPs ou μ PADs, do inglês *Microfluidic Paper-based Analytical Devices*) é a escolha do sistema de detecção, uma vez que a portabilidade e baixo custo dos PADs exigem métodos e instrumentação simples. Uma das formas de detecção mais comuns consiste no uso de reações que causam uma alteração de cor que pode ser monitorada a olho nu. Este tipo de detecção é ideal para testes qualitativos ou semiquantitativos, mas também pode ser utilizado para análises quantitativas com o auxílio de algum instrumento que registre a variação de cor durante a reação, como scanners ou câmeras (CATE *et al.*, 2015; LIANA *et al.*, 2012). A informação de cor referente à variação causada pela reação pode ser utilizada para a realização de curvas analíticas. Existem diversos sistemas de cor que podem ser utilizados, como o RGB (vermelho, verde e azul), CMYK (ciano, magenta, amarelo e preto) ou o HSV (matiz, saturação e valor).

Apesar dos testes de cor serem os mais simples, a detecção de espécies em baixas concentrações ($< \mu\text{mol L}^{-1}$) normalmente não é possível. Para estes casos, é mais vantajoso o uso de detectores eletroanalíticos, que apresentam alta sensibilidade e instrumentação simples e portátil. Embora potenciostatos comerciais portáteis não sejam tão acessíveis, o desenvolvimento de circuitos dedicados à aplicação e medição de correntes ou potenciais já é uma tecnologia bem estabelecida (MELONI, 2016).

A estratégia mais difundida para a produção de dispositivos eletroquímicos baseados em papel (DEP) é através da aplicação de soluções de partículas condutivas por: gotejamento (AMOR-GUTIÉRREZ *et al.*, 2017), impressão por jato de tinta (COSTA, DA *et al.*, 2015) ou procedimentos de serigrafia (ARAUJO, DE e PAIXÃO, 2014; DUNGCHAI *et al.*, 2009; RATTANARAT *et al.*, 2014), embora essas abordagens possam deixar resíduos no papel após a evaporação do solvente. Outros métodos de fabricação envolvem a associação de minas de grafite, desenho com lápis (grafite) (LI *et al.*, 2016), utilização direta de fios ou fibras condutoras (FOSDICK *et al.*, 2014) ou a combinação de eletrodos comerciais no papel (SILVA *et al.*, 2016).

A associação de detecção colorimétrica e eletroquímica em DAPs consiste em uma poderosa ferramenta para análises de qualidade de águas, pois uma grande quantidade de espécies pode ser analisada simultaneamente por sensores hifenados (LI *et al.*, 2016). Além disso, diversas interações são possíveis, como, por exemplo, o uso de eletrodos para gerar reagentes ou remover interferentes em análises colorimétricas (SILVA *et al.*, 2016).

OBJETIVOS

- Desenvolver dispositivos portáteis e de baixo custo que permitissem a análise eletroquímica de contaminantes eletroativos em águas ambientais, como metais tóxicos e pesticidas, visando à confecção de uma língua eletrônica;
- Desenvolver dispositivos colorimétricos de baixo custo que permitisse quantificar espécies não eletroativas em amostras de águas ambientais;
- Iniciar o desenvolvimento de uma língua eletrônica capaz de mensurar ou estimar o grau de potabilidade de amostras de águas.

CAPÍTULO I: Desenvolvimento de línguas eletrônicas

1. JUSTIFICATIVA

Ao longo dos anos, o desenvolvimento de línguas eletrônicas utilizando sensores não seletivos tem se mostrado eficiente para análises qualitativas e semiquantitativas. Contudo, entender e relacionar a resposta dos sensores com os componentes da amostra é importante para controlar e ajustar o sistema de detecção, principalmente com relação ao número de sensores utilizados no arranjo experimental (adição ou remoção de variáveis).

As línguas eletrônicas podem ser utilizadas como ferramenta de análise primária, detectando amostras contaminadas, ou visando à triagem para análises mais detalhadas. O uso desses dispositivos para monitorar propriedades que dependem de vários componentes pode permitir tanto a economia de recursos quanto de tempo.

O desenvolvimento planejado de línguas eletrônicas utilizando sensores voltamétricos para classificação da qualidade de águas é promissor em função da alta sensibilidade, variedade e portabilidade dos sistemas eletroanalíticos. Considerando que muitos dos parâmetros de qualidade podem ser medidos direta ou indiretamente através de processos faradâicos, o desenvolvimento desses arranjos de sensores pode originar sistemas simples e capazes de reconhecer amostras fora do padrão de forma muito abrangente, podendo também quantificar de alguns parâmetros relacionados à amostra avaliada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não passaram por tratamento prévio. Foram utilizados ferricianeto de potássio, nitrito de sódio, ácido acético, acetato de sódio, nitrato de bismuto e fosfato de potássio monobásico, adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Soluções padrão de cobre(II), chumbo(II) e zinco(II) 1000 mg L⁻¹ em HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ foram adquiridas da Merck (Darmstadt, Alemanha). Uma solução padrão de nitrato de mercúrio (II) 1000 mg L⁻¹ foi adquirida da Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA). As soluções necessárias foram preparadas com água desionizada purificada através de um sistema Barnstead® da Nanopure.

2.2. Aparato eletroquímico

Os estudos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT204 utilizando eletrodos de referência de Ag/AgCl_{sat} fabricados no laboratório (PEDROTTI *et al.*, 1996) e eletrodos auxiliares de platina adquiridos comercialmente. Como eletrodos de trabalho foram utilizados: eletrodo de disco de ouro (d = 1 mm), eletrodo de disco carbono vítreo (d = 1 mm) e eletrodo de filme de mercúrio, depositados sobre eletrodo de carbono vítreo (SUTEERAPATARANON *et al.*, 2002). O processamento gráfico dos dados foi realizado através do software Origin 9.5 proveniente da OriginLab (Northampton, Massachusetts, EUA).

2.3. Utilização de Análise dos Componentes Principais (ACP) para discriminação da qualidade de águas

A classificação de águas definida pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 20/86 (CONAMA, 1986), que serviu como base para legislações posteriores de regulação da qualidade de águas, foi utilizada neste estudo como métrica para a construção de um modelo multivariado que pretendeu demonstrar a possibilidade de qualificar amostras sintéticas de águas adulteradas com chumbo(II), cobre (II), zinco (II) e nitrito, assim como quantificar cada um dos contaminantes. De acordo com a CONAMA 20/86, as águas naturais podem ser classificadas como potáveis (Tipo 1), potáveis mediante tratamento simples, (Tipo 2) e potáveis mediante tratamentos avançados (Tipo 3)¹. As concentrações dos analitos avaliados neste estudo para cada uma das classes estão sumarizadas na Tabela 2.

Neste estudo foram consideradas apenas amostras sintéticas de água preparadas em um meio controlado de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5 e classificadas de acordo com as concentrações na Tabela 2. As quantidades de cada contaminante adicionado às águas sintéticas visaram a produção de amostras distribuídas nas 3 categorias de classificação do CONAMA e estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2. Concentrações de chumbo(II), cobre(II), zinco(II) e nitrito segundo a classificação de águas(CONAMA, 1986).

	TIPO 1	TIPO 2	TIPO 3
C_{chumbo} / mg L⁻¹	≤ 0,03	0,03 - 0,05	> 0,05
C_{cobre} / mg L⁻¹	≤ 0,02	0,02 - 0,50	> 0,50
C_{zinco} / mg L⁻¹	≤ 0,18	0,18 - 5,00	> 5,00
C_{nitrito} / mg L⁻¹	≤ 0,05	0,05 - 1,00	> 1,00

¹ A classificação do CONAMA compreende 4 classes, mas como neste estudo foram utilizadas apenas amostras de águas doces, os tipos de águas naturais foram renomeados para fins didáticos.

Tabela 3. Concentrações de nitrito, Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} nas amostras de águas sintéticas utilizadas. As amostras A04 e A09 possuem as concentrações dos quatro analitos nos limites para as águas de tipo 1 e 2.

		Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Nitrito	Classificação segundo o CONAMA
		Concentração / mg L ⁻¹				
Amostras Sintéticas	A01	0,015	0,01	0,09	0,025	Tipo 1
	A02	0,03	0,01	0,09	0,05	Tipo 1
	A03	0,015	0,02	0,18	0,025	Tipo 1
	A04	0,03	0,02	0,18	0,05	Tipo 1(limite)
	A05	0,03	0,02	0,18	1	Tipo 2
	A06	0,05	0,02	0,18	0,05	Tipo 2
	A07	0,03	0,5	0,18	0,05	Tipo 2
	A08	0,03	0,02	5	0,05	Tipo 2
	A09	0,05	0,5	5	1	Tipo 2 (limite)
	A10	0,05	0,5	5	2	Tipo 3
	A11	0,1	0,5	5	1	Tipo 3
	A12	0,05	1	5	1	Tipo 3
	A13	0,05	0,5	10	1	Tipo 3

A técnica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica (VOQRA) foi escolhida para a medição do sinal analítico das espécies metálicas por permitir maiores sensibilidades devido à possibilidade de pré-concentração das espécies, sendo as medidas inicialmente realizadas em eletrodos de disco de ouro (AuE). Contudo, eletrodos de carbono

vítreo modificados com filme de mercúrio (EFM) foram testados com o intuito de reduzir a formação de compostos intermetálicos. A modificação da superfície será detalhada adiante.

2.3.1. Célula eletroquímica

O sistema de análise consistia de uma célula eletroquímica de vidro com capacidade para 10 mL de solução e uma tampa confeccionada em teflon com cinco orifícios: três com 8 mm de diâmetro para o posicionamento dos eletrodos e dois com 1 mm de diâmetro para a entrada e saída de gases. Para minimizar a influência do O₂ dissolvido nas medidas, argônio foi borbulhado nas soluções.

2.3.2. Acionador eletrônico

Um dispositivo eletrônico foi desenvolvido para controlar o acionamento de equipamentos durante as análises eletroquímicas. O dispositivo, esquematizado na Figura 3, utilizava um relé para ligar o fornecimento de energia elétrica em uma tomada na qual podiam ser ligados diversos equipamentos. O acionamento era realizado pela porta DIO do Autolab PGSTAT204 e o controle era realizado através do software NOVA 2.0, o que permitia a sincronização com o procedimento de análise.

Neste estudo o acionador desenvolvido foi utilizado para ligar um agitador magnético durante o procedimento analítico nas etapas de remoção do O₂ dissolvido, deposição e limpeza da superfície do eletrodo visando aumentar o transporte de massa.

Figura 3. Representação do circuito utilizado no acionador.

2.3.3. Eletrodo de Ouro

Os experimentos iniciais foram realizados com um eletrodo de disco de ouro com 1 mm de diâmetro visando extrair sinais voltamétricos dos quatro analitos estudados. O procedimento analítico envolvia uma etapa para a pré-concentração dos cátions aplicando -0,8 V versus um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat} por 300 s e em seguida era realizada a voltametria de onda quadrada de -0,8 V até 1,0 V para obtenção do sinal de oxidação dos metais e do nitrito. A otimização do degrau de potencial, amplitude de potencial e frequência para a VOQRA foi realizada estudando individualmente cada parâmetro.

Após cada medida voltamétrica era realizada uma limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo de ouro utilizando um potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat} por 120 s. Ao final do ciclo de análise a superfície do eletrodo era polida com alumina com granulometria de 1 µm. A limpeza superficial do eletrodo de ouro era verificada por voltametrias cíclicas em uma solução de ferricianeto de potássio 5 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹. Novos ciclos de

polimento eram realizados quando necessário e, em último caso, o eletrodo era submetido à limpeza com uma lixa de granulometria 4000.

2.3.4. Eletrodo de Filme de Mercúrio (EFM)

Um filme de mercúrio foi eletrodepositado sobre um eletrodo de disco de carbono vítreo ($d = 1\text{mm}$) aplicando um potencial de $-0,8\text{V}$ versus um eletrodo de Ag/AgCl por 180 segundos em uma solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 500 mg L^{-1} em meio de HNO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ sob agitação (SUTEERAPATARANON *et al.*, 2002). Após a deposição do filme, a superfície do eletrodo modificado foi cuidadosamente lavada e utilizada para a análise das amostras de águas.

A pré-concentração dos metais nas amostras de água foi realizada utilizando um potencial de $-1,2\text{ V}$ versus um eletrodo de Ag/AgCl durante 10 s. O sinal de oxidação dos analitos foi registrado utilizando a técnica de VOQRA utilizando janela de potencial de $-1,2\text{ V}$ até $0,1\text{ V}$. A otimização do degrau de potencial, amplitude de potencial e frequência para a VOQRA foi realizada estudando individualmente cada parâmetro.

Para evitar a remoção do filme de mercúrio entre os registros voltamétricos, uma etapa de limpeza eletroquímica foi realizada aplicando um potencial de $0,2\text{ V vs Ag/AgCl}$ por 120 s. Ao final do ciclo de análise, o filme de mercúrio era removido através de polimento com alumina com granulometria de $1\text{ }\mu\text{m}$ e a limpeza superficial do eletrodo era verificada por voltametria cíclica em uma solução de ferricianeto de potássio 5 mmol L^{-1} em meio de KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

2.3.5. Análise dos Componentes Principais

A Análise dos Componentes Principais (ACP) foi utilizada para tentar identificar padrões que permitissem discriminar as amostras de água sintéticas de acordo com a resolução do CONAMA. Para isso, os valores de corrente obtidos dos voltamogramas com o eletrodo de ouro e o EFM foram agrupados em uma única matriz, e utilizados como variáveis na análise não supervisionada da ACP. É importante salientar que apesar da ordem das amostragens de corrente nos voltamogramas serem preservadas na matriz de dados utilizada na ACP, a informação de potencial na qual cada amostragem é realizada não é utilizada no desenvolvimento do modelo. A matriz foi inserida no software Statistica 11, no qual os dados de corrente foram transpostos e processados pelo algoritmo da ACP gerando uma nova matriz de dados.

Com base no gráfico de escores, a capacidade de discriminação de ACPs utilizando secções dos voltamogramas foi avaliada e comparada com as ACPs dos voltamogramas não processados, isto é, voltamogramas brutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Discriminação quimiométrica das amostras de água sintéticas

3.1.1. Eletrodo de Ouro

Inicialmente, voltamogramas exploratórios utilizando o eletrodo de ouro foram registrados visando estudar o perfil de resposta eletroquímica do zinco, cádmio, chumbo e nitrito. Com relação aos cátions foi observado que apesar de apresentarem sinais bem definidos quando analisados individualmente, os voltamogramas de misturas dessas espécies

apresentaram uma sobreposição dos picos devido à formação de compostos intermetálicos. A Figura 4 apresenta voltamogramas de duas soluções contendo quantidades diferentes de zinco(II), chumbo(II) e cobre(II).

Figura 4. Voltamogramas de onda quadrada registrados após 300 s de acumulação em soluções desaeradas contendo cobre, chumbo e zinco nas concentrações especificadas para as amostras A04 (—) e A10 (—) de acordo com a Tabela 3; e (---) varredura realizada em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5 como eletrólito de suporte. Parâmetros: potencial de deposição: -0,8V, tempo: 120 s, degrau de potencial: 5 mV, amplitude: 50 mV e frequência: 60 Hz.

Como esperado, o efeito da formação dos compostos intermetálicos é mais fortemente evidenciado com o aumento da concentração dos metais no meio, de acordo com a Figura 4 que mostra que o voltamograma com concentrações menores (linha preta) apresenta os sinais dos três metais definidos, mas em concentrações mais altas os sinais de oxidação começam a perder o caráter individual. É possível observar também que o próprio branco analítico (linha tracejada na Figura 4) apresentou sinais de fundo provenientes de impurezas no eletrodo, os quais persistiram mesmo após polimento exaustivo e até mesmo após limpeza com uma lixa

final. A Figura 5 mostra os voltamogramas com o eletrodo de ouro para as 13 amostras de água sintética descritas na Tabela 3.

Figura 5. Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica utilizando eletrodo de ouro para as 13 amostras de água sintética (Tabela 3). Os valores de corrente apresentados estão com linha de base corrigida pelo branco analítico. As cores das linhas representam a classificação em amostras do tipo 1 (—), do tipo 2 (—) e do tipo 3 (—). Parâmetros: potencial aplicado de -1,2V, tempo de acumulação de 300 s, degrau de potencial de 5 mV, amplitude de 50 mV e frequência de 60 Hz.

Os voltamogramas obtidos com o eletrodo de ouro foram utilizados como dados de entrada do algoritmo de ACP apesar de não haver indício de correlação linear entre os picos e as concentrações devido ao efeito dos intermetálicos e do problema com o sinal analítico do branco. O algoritmo da ACP não leva em consideração apenas uma variável (como a corrente

em um determinado potencial), mas a contribuição do voltamograma como um todo, o que talvez permitisse discriminar a contribuição de cada analito. A Figura 6 apresenta o gráfico de escores da ACP utilizando os voltamogramas reportados na Figura 5 como dados de entrada.

Figura 6. Gráfico de escores utilizando todos os valores de corrente dos voltamogramas obtidos com eletrodos de ouro (Figura 5). Amostras do tipo 1 (■), amostras do tipo 2 (●) e amostras do tipo 3 (▲). Os pontos semipreenchidos representam as amostras A04 e A09, que continham todos os analitos na concentração limite das águas tipo 1 e tipo 2, respectivamente.

O gráfico de escores apresentado na Figura 6 mostra que utilizando apenas o eletrodo de ouro não foi possível discriminar amostras segundo a classificação do CONAMA adotada. Apesar do objetivo desse estudo não ter sido o de quantificar cada espécie individualmente, os resultados com o eletrodo de ouro apontaram para a necessidade de resolver o sinal das espécies, haja vista que a formação dos compostos intermetálicos foi uma das principais causas de erro desse modelo. Em virtude disso, optou-se por utilizar eletrodos com filmes de

metais, como mercúrio, que apresentam boa permeabilidade para os metais estudados e reduzem a interação entre os analitos metálicos, isto é, formação de intermetálicos.

3.1.2. Eletrodo de Filme de Mercúrio

O eletrodo de filme de mercúrio (EFM) foi inicialmente escolhido para resolver o problema dos intermetálicos em função da maior acessibilidade e domínio desse tipo de modificação eletródica. Os EFMs permitem a utilização de todas as notáveis características do eletrodo de mercúrio associadas com o descarte de mínimas quantidades de mercúrio no ambiente, haja vista que o filme de mercúrio apresenta boa estabilidade e pode ser utilizado para várias medições.

Quanto à escolha do tempo de deposição do filme de mercúrio constatou-se que filmes muito espessos apresentam maior propensão para se desprender parcial ou totalmente da superfície do carbono vítreo. Por outro lado, a utilização de tempos de deposição curtos levou à formação de filmes que saturavam rapidamente na faixa de concentração apresentada na Tabela 3, mesmo quando eram utilizados pequenos tempos de acumulação dos analitos. Sendo assim, a condição que melhor se adequou às necessidades foi a utilização de um tempo de deposição de 180 s aplicando um potencial de -0,8V versus um eletrodo de Ag/AgCl_{sat}.

A otimização do tempo de acumulação dos metais foi realizada utilizando as concentrações de zinco, chumbo e cobre da amostra A09 (Tabela 3), variando o tempo de deposição de 5 a 50 segundos. A Figura 7 mostra os voltamogramas e o gráfico das correntes de pico em função do tempo de deposição para os três metais analisados.

Figura 7. A – Voltamogramas de onda quadrada utilizando diferentes tempo de deposição com o EFM registrados em uma solução A09 (Tabela 3) em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 5,5. Parâmetros da VOQRA: degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz. B – Gráfico das correntes de pico em função do tempo de deposição para os três metais: ■ = Zn^{2+} ; ● = Pb^{2+} ; ▲ = Cu^{2+} .

É possível observar na Figura 7A que os sinais de oxidação dos metais apresentaram boa resolução até mesmo quando foram realizadas acumulações que saturaram o filme de mercúrio. Apesar das maiores correntes de pico terem sido observadas em tempos de deposição próximos a 40 s, o uso de tal condição implicava na saturação do filme se concentrações mais altas necessitassem ser analisadas. Além disso, foi observada que a utilização do EFM próximo à região de saturação também reduzia a vida útil do filme. Dessa forma, foi preferida a utilização de 10 segundos para a etapa de acumulação, visando garantir uma faixa linear que compreendesse concentrações acima dos limites permitidos na legislação. A Figura 8 apresenta os voltamogramas de redissolução anódica das 13 amostras descritas na Tabela 3 utilizando o EFM.

Figura 8. Voltamogramas de Onda Quadrada das treze amostras analisadas utilizando o EFM em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 5,5, após 10 s de pré-concentração. Os valores de corrente apresentados estão com linha de base corrigida pelo branco analítico. As cores representam (—) amostras do tipo 1, (—) do tipo 2; e do tipo 3 (—). Parâmetros da VOQRA: degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz.

3.1.3. Análise do nitrito e Análise dos Componentes Principais

Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado para estudar o perfil voltamétrico do nitrito, como apresentado na Figura 09.

Figura 9. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo de carbono vítreo em meio de (---) tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5 e (—) após a adição de nitrito par a uma concentração de 100 ppm. Parâmetros da voltametria: degrau de potencial = 2,5 mV; velocidade de varredura = 100 mv s⁻¹.

Uma vez que o sinal da oxidação do nitrito pode ser observado em aproximadamente 0,8 V vs. Ag/AgCl_{sat} em eletrodos de disco convencionais, não foi possível medi-lo diretamente com o EFM em função da oxidação do mercúrio do filme em potenciais acima de 0,2 V. Contudo, ao realizar experimentos variando a concentração do nitrito, percebeu-se que o nitrito alterava o sinal de redissolução dos metais depositados no eletrodo, como visto na Figura 10.

Figura 10. Voltamogramas de Onda Quadrada registrados com o EFM em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 5,5 contendo 5 ppm de zinco e 50 ppb de chumbo na presença (—) e na ausência (•••) de 1 ppm de nitrito. Parâmetros da VOQRA: tempo de deposição: 10 s; degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz.

O efeito de interferência causado pelo nitrito observado na Figura 10 pode, num primeiro momento não ser bem visto, pois mascara parcialmente as espécies metálicas no meio. Porém, como o nitrito interage de forma diferente com cada metal, a supressão dos sinais poderia ser utilizada para identificar a presença do nitrito em uma amostra. Em função disto, uma ACP foi realizada utilizando apenas os dados obtidos com o EFM para averiguar se seria possível discriminar as amostras de águas contaminadas com nitrito de forma indireta através da atenuação do sinal dos metais, de acordo com o apresentado na Figura 11.

Figura 11. Gráfico de escores utilizando os valores de corrente dos voltamogramas completos obtidos com o EFM (Figura 8). ■ = Amostras do tipo 1; ● = amostras do tipo 2; e ▲ = amostras do tipo 3. Os pontos semipreenchidos representam as amostras A04 e A09, que continham todos os analitos na concentração limite das águas tipo 1 e tipo 2, respectivamente.

Por causa da similaridade entre os voltamogramas apresentados na Figura 8, nota-se que na ACP as amostras de água do tipo 1 foram posicionadas quase que exclusivamente no primeiro quadrante do gráfico de escores, ao lado da amostra A05. O voltamograma da amostra A05, que possuía a mesma concentração de metais da amostra A04 (quadrado semipreenchido na Figura 11) e uma quantidade maior de nitrito, ficou próxima das águas do tipo 1 devido à variação da concentração de nitrito não alterar o sinal dos metais de forma efetiva. A mesma consideração é válida para a amostra A10 que, apesar de ser uma água de tipo 3, foi posicionada entre as amostras do tipo 2 (representadas pelos círculos na Figura 11). Dessa forma, um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado para extrair a informação voltamétrica do nitrito presente nas amostras, uma vez que foi possível medir o sinal de

oxidação na faixa de concentração necessária. Os voltamogramas de onda quadrada são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Voltamogramas de onda quadrada utilizando eletrodo de carbono vítreo em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 5,5$. (—) Amostras do tipo 1, (—) amostras do tipo 2 e (—) amostras do tipo 3 de acordo com a Tabela 3. Parâmetros da voltametria de onda quadrada: degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz.

Todos os voltamogramas das amostras apresentaram um perfil similar, no qual o processo de oxidação do nitrito é observado por volta de 0,7 V. As correntes de pico apresentaram uma aparente correlação com a concentração de nitrito nas amostras. Os voltamogramas registrados com o eletrodo de carbono vítreo foram associados aos dados

obtidos com o EFM (Figura 8) e utilizadas para confecção de um novo gráfico de escores utilizando a ACP, o qual é apresentado na Figura 13.

Figura 13. Gráfico de escores utilizando os voltamogramas completos obtidos com o EFM (Figura 8) e o eletrodo de carbono vítreo (Figura 9). ■ = Amostras do tipo 1; ● = amostras do tipo 2; e ▲ = amostras do tipo 3. Os pontos semipreenchidos representam as amostras A04 e A09, que continham todos os analitos na concentração limite das águas tipo 1 e tipo 2, respectivamente.

Nota-se que os grupos não foram bem separados entre si, apresentando amostras com grande similaridade às amostras de outros grupos. Isto já era esperado, haja vista que a concentração dos contaminantes é contínua em torno dos limites estabelecidos pela lei, não havendo interrupção ou intervalos entre dois grupos vizinhos. A amostra A9, por exemplo, que continha as concentrações limites das águas do tipo 2, se aproximou mais das amostras de águas do tipo 3. É importante salientar que as amostra do tipo 3 possuíam apenas um dos

contaminantes com o dobro da concentração limite justamente para testar a capacidade de distinção do modelo. As amostras do tipo 1, por outro, lado ficaram agrupadas no canto inferior direito. Verifica-se, portanto, uma tendência na qual o aumento da concentração dos poluentes faz as amostras na ACP se deslocarem longe do quadrante em que foram agrupadas as águas do tipo 1. Isso permite que o sistema testado possa ser utilizado para a discriminação de águas com relação aos analitos previamente determinados.

O impacto da adição das variáveis do eletrodo de carbono vítreo na ACP também foi avaliado. A Figura 14 apresenta a contribuição das variáveis provenientes dos dois eletrodos nas CPs apresentadas na Figura 13.

Figura 14. Gráfico de pesos da ACP. A contribuição de cada variável oriunda dos voltamogramas com o MFE (□) ou com o eletrodo de carbono vítreo (●) é dada pela projeção da variável no eixo de cada CP.

É possível observar que as variáveis provenientes do eletrodo de carbono vítreo, auxiliaram na discriminação das amostras, pois contribuíram com mais variância para a CP2 enquanto que as variáveis do MFE contribuíram mais para a CP1.

CAPÍTULO II: Desenvolvimento de sensores eletroquímicos portáteis para a análise em campo

1. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos baseados em papel teve início cerca de 10 anos atrás (DUNGCHAI *et al.*, 2009) e, desde então, o interesse por este tipo de sistema tem aumentado, devido à capacidade do mesmo de, em muitos casos substituir os tradicionais eletrodos comerciais. Quando se trata de análises em locais remotos ou pouco desenvolvidos, esse tipo de sensor ganha destaque, pois permite a obtenção de pareceres utilizando materiais domésticos e de escritório, como papel sulfite, papelão, fita adesiva, minas de grafite, parafina, etc.

A busca por novos métodos que utilizem materiais de fácil acesso, baixo custo e estáveis para a confecção de dispositivos analíticos tem crescido nos últimos anos. Neste capítulo papel sulfite, papelão, parafina e minas de grafite foram utilizados como matéria prima, pois, além das características já citadas, estes podem ser descartados com impacto ambiental mínimo. Adicionalmente, esses dispositivos têm apresentado potencial para substituir os sistemas eletroquímicos convencionais em análise de amostras ambientais. Além disso, a facilidade de produção e o baixo custo associados permitem que esses dispositivos sejam descartados, eliminando assim etapas de limpeza que podem diminuir a frequência analítica e a reprodutibilidade das análises.

Dessa forma, o desenvolvimento de sensores voltamétricos baseados em papel consiste em uma proposta interessante para avaliar a qualidade de águas. Com a grande variedade de eletrodos modificados já desenvolvidos, é possível criar sensores tanto para análises de parâmetros individuais, como para aplicações como línguas eletrônicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não passaram por tratamento prévio. Foram utilizados ferricianeto de potássio, nitrito de sódio, nitrato básico de bismuto(III) ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$), ácido perclórico, ácido acético, acetato de sódio, nitrato de bismuto e fosfato de potássio monobásico, todos adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Soluções padrão de cobre(II), cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II) 1000 mg L⁻¹ em HNO_3 0,5 mol L⁻¹ foram adquiridas da Merck (Darmstadt, Alemanha). Uma solução padrão de nitrato de mercúrio(II) 1000 mg L⁻¹ foi adquirida da Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA).

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada purificada através de um sistema Barnstead Nanopure® da Thermo Fisher Scientific. Todas as diluições das soluções padrão e preparo das amostras foram realizadas em tampão ácido acético/acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 4,5. Os valores de pH das soluções foram medidos utilizando um pHmetro modelo 827 pH lab proveniente da Metrohm (Suíça).

Uma solução de bismuto(III) 10 mmol L⁻¹ foi preparada a partir da solubilização do sal $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ em ácido perclórico concentrado, seguida de diluição para a concentração desejada.

Papel sulfite A4 proveniente da Chamex (Mogi Guaçu, São Paulo, Brasil), papel de filtro qualitativo proveniente da Mogiglass (Mogi das Cruzes, São Paulo, Brasil) e papelão 665 g m² obtido da WestRock Brasil (São Paulo, São Paulo, Brasil) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio para a confecção de dispositivos analíticos.

Os estudos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato modelo PGSTAT204 adquirido da Metrohm Autolab (Suíça) utilizando o software NOVA 2.0 da

mesma fornecedora para controle e tratamento dos dados. O processamento gráfico dos dados foi realizado através do software Origin 9.5 proveniente da OriginLab (Northampton, Massachusetts, EUA).

2.2. Dispositivos eletroquímicos baseados em papel (DEP)

Em virtude da necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos acessíveis para a análise da qualidade de águas, foi idealizado um dispositivo eletroquímico baseado em papel sulfite e que utilizasse minas de grafite como eletrodos.

Para a confecção de uma célula eletroquímica funcional, foi necessário criar barreiras para impedir que as soluções se espalhassem pelo papel. Dentre os vários métodos para delimitar regiões de análise no papel, a impressão de padrões de cera foi escolhida em função de não deixar resíduos químicos no papel que pudessem interferir nas análises. O padrão de cera para a confecção da célula eletroquímica, apresentado na Figura 15, foi impresso sobre papel A4 utilizando uma impressora ColorQube 8570 e cartuchos compostos majoritariamente de parafina, ambos adquiridos da Xerox® (Wilsonville, EUA).

Figura 15. Representação esquemática do padrão de cera impresso nos dispositivos eletroquímicos em papel. As linhas pontilhadas indicam o local para o posicionamento dos grafites utilizados como eletrodos de trabalho e auxiliar e a área tracejada na esquerda o local onde era pintado o pseudoeletrodo de referência de prata.

Na região delimitada pela linha tracejada, à esquerda na Figura 15, foi pintada uma camada com uma tinta coloidal de prata, adquirida da Joint Metal Comércio LTDA (Diadema, São Paulo, Brasil). Após a evaporação do solvente, as partículas de prata se aglomeram e formam um compósito de baixa resistividade elétrica que pôde ser utilizado como pseudoeletrodo de referência. Uma alternativa aos eletrodos de prata seria a utilização de minas de grafite, no entanto, este substrato é mais suscetível à adsorção de espécies orgânicas, que poderiam alterar o potencial do eletrodo durante as medições. Caso necessário, também é possível depositar AgCl quimicamente sobre a prata, utilizando uma solução de hipoclorito de sódio para aumentar a estabilidade do eletrodo referência (BARLAG *et al.*, 2014)

Após a pintura com a tinta de prata, o dispositivo em papel foi aquecido utilizando uma estufa térmica a 100 °C por 10 minutos, visando à secagem da tinta de prata, assim como o derretimento e a penetração da camada de cera no papel, formando uma barreira hidrofóbica. Uma camada de fita adesiva transparente foi colada no verso dos dispositivos em papel para evitar que as soluções atravessassem a zona de análise que não continha cera. Sobre o papel padronizado com cera foram posicionadas duas minas de grafite HB 0,7 mm provenientes da Pentel (Diadema, Brasil) para serem utilizadas como eletrodos de trabalho e auxiliar.

Antes de serem utilizados como eletrodos, as minas de grafite foram deixadas em repouso por pelo menos 24 horas em uma solução de ácido nítrico (1:1 v/v, HNO₃/H₂O), sendo retirados apenas no momento da análise. Os grafites eram fixados no dispositivo analítico em papel utilizando fita adesiva após serem enxaguados e polidos com papel. Para reduzir a variação das áreas dos eletrodos entre dispositivos diferentes, as minas de grafite sempre eram posicionadas sobre as linhas pontilhadas (Figura 15). Isso garantia que 1 cm do eletrodo de trabalho e do eletrodo auxiliar ficassem submersos na solução contida na zona de análise (célula eletroquímica), como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16. Fotografia real do dispositivo analítico em papel com as respectivas dimensões, na qual pode-se observar o pseudoeletródo de referência de prata (R), o eletródo de trabalho (T) e o eletródo Auxiliar (A).

A célula eletroquímica, já com os três eletrodos, comportava até 400 μL de solução e necessitava de pelo menos 150 μL para que os eletrodos fossem completamente recobertos.

2.3. Análises de metais utilizando dispositivo analítico em papel com minas de grafite

A primeira aplicação dada aos eletrodos em papel foi a análise de metais em amostras de águas. Inicialmente o comportamento do DEP foi estudado para a análise de cobre(II), cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II) como analitos. Ao início das análises, 200 μL do tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH = 4,5 eram adicionados sobre o dispositivo em papel e registrava-se o sinal. Sobre este volume eram adicionadas alíquotas das soluções padrão dos metais para a construção das curvas analíticas. Um potencial de deposição de -1,6 V versus Ag foi aplicado por 30 segundos para a pré-concentração dos analitos na superfície do eletródo de grafite. O sinal da redissolução dos metais foi registrado por voltametria de onda quadrada e os dados foram utilizados para a obtenção dos modelos de calibração univariados.

2.3.1. Análises multivariadas com os eletrodos de papel

Amostras contendo cobre(II), cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II) também foram analisadas utilizando DEP e visando à criação de modelos de calibração multivariados. Para isso um planejamento de misturas 4^2 foi utilizado para o preparo dos padrões e os dados de corrente dos voltamogramas completos foram utilizados para a calibração pelo método de Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais (RMMQP). As concentrações de cada metal nas soluções padrão são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentrações dos padrões utilizados para a calibração pelo método de Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais.

Padrões	Zn²⁺ / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Cd²⁺ / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Pb²⁺ / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Cu²⁺ / $\mu\text{mol L}^{-1}$
1	30	30	30	30
2	300	30	30	30
3	30	300	30	30
4	300	300	30	30
5	30	30	300	30
6	300	30	300	30
7	30	300	300	30
8	300	300	300	30
9	30	30	30	300
10	300	30	30	300
11	30	300	30	300
12	300	300	30	300
13	30	30	300	300
14	300	30	300	300
15	30	300	300	300
16	300	300	300	300

2.4. Dispositivos eletroquímicos em papel modificados com filme de bismuto (DEP-Bi)

A modificação das minas de grafite do DEP pela deposição de filmes de bismuto foi realizada a partir da adição de uma alíquota da solução de bismuto(III) *in-situ* nas soluções a serem analisadas resultando em uma concentração final de 1 ppm de bismuto(III). Uma vez presente nos padrões e amostras, o bismuto(III) era codepositado junto com os cátions metálicos presentes nas soluções durante a etapa de acumulação. A etapa de acumulação envolvia a aplicação de um potencial de -1,6 V vs Ag por intervalos de tempo que variaram de 100 a 450 segundos em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 4,5.

O sinal de corrente da redissolução dos metais foi registrado por voltametria de onda quadrada entre -1,5 V e 0,5 V e os dados foram empregados para a obtenção de modelos de calibração univariada. Como não era possível polir os eletrodos após a fixação no papel, a limpeza dos eletrodos de grafite entre as análises era feita aplicando um potencial de 0,5 V vs. Ag por 60 segundos para oxidar possíveis resíduos de metais na superfície do eletrodo.

Nos estudos com os eletrodos de grafite modificados com filme de bismuto, optou-se por não realizar a análise de cobre em virtude deste metal apresentar potencial de oxidação cerca de 150 mV mais positivo que a oxidação do bismuto. Nos testes realizados, o sinal do bismuto, em maior concentração, ficava sobreposto ao processo de oxidação do cobre. Como descrito mais adiante, o efeito da interferência do cobre sobre o filme de bismuto foi avaliado, uma vez que Pizeta e colaboradores observaram a competição entre a deposição desses dois metais (PIZETA *et al.*, 2014).

2.5. Dispositivo sonoeletroquímico

Visando melhorar o transporte de massa nos dispositivos em papel, foi idealizada e estudada a utilização de transporte convectivo promovido por ondas sonoras. A ideia consistiu

em acoplar uma caixa de som portátil sob o DEP, a qual era ligada durante a etapa de acumulação. A caixa de som era ativada automaticamente durante o procedimento eletroquímico utilizando o software NOVA 2.0 em conjunto com o acionador descrito no item 2.3.2. do capítulo 1. O som reproduzido no autofalante da caixa era gerado pelo aplicativo *Frequency Sound Generator* (distribuído gratuitamente pela Fine Chromatic Tuner) em um smartphone Android NEXUS 5, que permitia modular a frequência da onda sonora. A comunicação entre a caixa de som e o smartphone era feita através de uma conexão Bluetooth®. Na Figura 17 é exibida uma imagem real do dispositivo analítico baseado em papel preso à caixa de som utilizando fita adesiva.

Figura 17. Imagem da configuração utilizada com o dispositivo eletroquímico em papel sobre a caixa de som. Duas minas de grafite foram utilizadas como eletrodo auxiliar (CE) e eletrodo de trabalho (WE). O pseudo-eletrodo de referência foi confeccionado com uma cola condutiva de prata.

Visando minimizar o efeito da evaporação das soluções sobre o DEP, todo o sistema sonoeletroquímico era mantido dentro de um invólucro plástico adaptado que possuía uma tampa para a adição de soluções e pequenos orifícios para conexão dos eletrodos com o potenciostato. No fundo do involucro era colocado papel umedecido que mantinha constante a umidade no interior do recipiente.

2.6. Estudo das condições experimentais

Um estudo foi realizado para definir os melhores valores das variáveis necessárias para a deposição do filme de bismuto e análise dos metais. As variáveis da voltametria de onda quadrada (degrau de potencial, frequência e amplitude dos pulsos) foram otimizadas alterando cada parâmetro, até serem obtidas as melhores resoluções e intensidades de pico para chumbo(II), cádmio(II) e zinco(II). Os melhores valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros utilizados na VOQRA para a análise de metais utilizando o DEP-Bi.

Frequência	60 Hz
Amplitude de pulso	30 mV
Degrau de potencial	10 mV

Ao incorporar o sistema sonoeletroquímico surgiu a necessidade de otimizar também a frequência do som utilizado e estudar melhor a influência do potencial de deposição, da concentração de bismuto e do tempo de deposição nas correntes de pico de cada um dos íons metálicos. Assim sendo, um planejamento experimental 2^4 foi realizado utilizando as correntes de picos de chumbo(II), cádmio(II) e zinco(II) como dados de entrada e os valores de cada um dos parâmetros foi avaliado dentro do intervalo apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores mínimos e máximos para cada um dos parâmetros estudados.

Parâmetro	Mínimo	Máximo
Concentração de bismuto	1 ppm	10 ppm
Potencial de deposição	-1,3 V	-1,7 V
Tempo de deposição	100 s	300 s
Frequência acústica	100 Hz	1000 Hz

O planejamento experimental foi realizado utilizando o software Statistica 13 variando os 4 parâmetros entre os seus valores mínimos e máximos (16 experimentos), e adicionando 3 pontos centrais, totalizando 19 experimentos. Os experimentos foram realizados de forma aleatória e, após a avaliação de cada superfície de resposta, novos planejamentos foram propostos visando otimizar cada parâmetro. As análises levaram em consideração o erro puro, e o efeito de cada variável foi avaliado através das superfícies de resposta, dos gráficos de Pareto dos efeitos padronizados e do teste ANOVA.

2.7. Estudo de interferência

O efeito de espécies de comum ocorrência em amostras ambientais de água, de origem orgânica e inorgânica, foi estudado com relação à alteração da intensidade das correntes de pico de zinco, cádmio e chumbo no eletrodo de filme bismuto. Foram avaliados os efeitos de interferência de cobre(II), nitrato, fosfato, oxalato e ácido húmico no sinal dos voltamogramas de onda quadrada de uma amostra sintética de água contaminada. As amostras sintéticas de água continham chumbo(II) $0,148 \mu\text{mol L}^{-1}$, cádmio $2,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e zinco $5,91 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os efeitos de interferência de nitrato, fosfato e oxalato, foram avaliados adicionando cada ânion em uma concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ nas amostras e o efeito do cobre foi avaliado utilizando

0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do cátion. O ácido húmico, que foi utilizado como tentativa de mimetizar a matéria orgânica dissolvida, foi avaliado adicionando o componente para uma concentração final de 0,3 mg L^{-1} . Cada interferente foi adicionado às amostras sintéticas de água separadamente antes da realização da etapa de pré-concentração dos metais no dispositivo voltamétrico em papel.

2.8. Avaliação do tipo de papel no desempenho analítico

Tendo em mente que o papel sulfite não é confeccionado visando à realização de análises químicas, foi estudado o efeito da matriz na alteração do pH do meio. Quatro gramas de papel sulfite e quatro gramas de papel de filtro foram imersos em 25 mL de tampão acetato pH = 4,5 em concentrações de 0,1 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1} e o pH foi acompanhado por 24 horas. O sistema foi mantido sob agitação em temperatura ambiente.

2.9. Adição e recuperação em uma amostra real

Um teste de adição e recuperação foi realizado utilizando uma amostra de água recolhida da raia olímpica da USP à uma profundidade de 10 cm. A amostra foi centrifugada para a remoção do material particulado e adicionou-se Zn^{2+} para uma concentração de 1,27 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Cd^{2+} para uma concentração de 1,40 e Pb^{2+} para uma concentração de 0,930 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para a análise, 50 μL da amostra contaminada foram colocados na célula eletroquímica do DEP junto com 200 μL de tampão acetato e bismuto(III) para uma concentração de 1 ppm. Adições de uma solução padrão contendo os três analitos foram realizadas para a construção da curva analítica.

2.10. Análises de pesticidas com o dispositivo analítico em papel

O DEP também foi utilizado para a análise de pesticidas em águas. Como molécula alvo, foi escolhido o metil-paration, um pesticida organofosforado cuja comercialização e uso foram proibidos em 2015 devido à sua alta toxicidade. Para a análise do metil-paration, os eletrodos de grafite do DEP foram utilizados sem quaisquer modificações ou tratamentos e os sinais de redução do grupo nitro foram registrados por voltametria de onda quadrada. A resposta do metil-paration foi estudada em diferentes valores de pH, para selecionar a condição com maior sensibilidade para as análises. Foram utilizados como meio tampão formiato, com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH = 4,0, e tampões fosfato pH = 2,0, pH = 7,0 e pH = 8,0 com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.11. Dispositivos eletroquímicos em papelão gravados a laser

Uma nova abordagem sobre o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos descartáveis baseados em papelão pirolisado também foi testada para a análise de amostras de águas. Para a confecção destes dispositivos foi utilizada uma máquina de corte a laser WS 9060, proveniente da WorkSpecial (São Paulo, Brasil). O sistema de corte empregava um laser de CO_2 com comprimento de onda de $10,6 \mu\text{m}$ e duração de pulso de $14\mu\text{s}$ que visava apenas a pirólise do papelão com gramatura de 665 g m^2 , de forma a produzir estruturas condutoras constituídas de carbono. A pirólise era realizada apenas superficialmente, de forma que o material carbonáceo condutor produzido ficasse gravado sobre as fibras do papelão.

O layout dos eletrodos foi confeccionado no CorelDRAW X5 e transferido para software da máquina de corte. As condições da pirólise foram ajustadas para reduzir a resistência elétrica da camada de carbono produzida na superfície do papelão. Foram

utilizados 10 mm s^{-1} de velocidade de varredura, 10 mm de distância focal e 5 W de potência.

A Figura 18 mostra o processo de fabricação dos eletrodos em papelão.

Figura 18. Representação do processo de fabricação dos eletrodos gravados por laser. A – O laser de CO_2 é utilizado para queimar superficialmente a região a ser utilizada como eletrodos e para destacar os dispositivos; B – Remoção de um eletrodo; C – Código QR do vídeo que mostra a fabricação dos eletrodos em papelão; D – Dimensões dos eletrodos: ER = eletrodo de referência, ET = eletrodo de trabalho e EA = eletrodo auxiliar; E – Fotografia real do dispositivo com uma barreira para delimitar soluções.

As Figuras 18A e 18B ilustram a fabricação dos eletrodos, a qual pode ser visualizada também no vídeo disponibilizado através do código QR na Figura 18C. Como a região do papel pirolisado apresentava alta porosidade, foi necessária a utilização de uma cola Cascola (proveniente da Henkel Ltda) para criar uma barreira que impedisse que as soluções

avançassem até a região dos contatos elétricos. A Figura 18E apresenta a imagem real do dispositivo eletroquímico já com a barreira de cola. Para melhorar estabilidade do eletrodo de referência, a região deste eletrodo em contato com as soluções foi recoberta com cola de prata.

O dispositivo em papelão foi utilizado para a quantificação de chumbo como uma prova de conceito da capacidade desses dispositivos em analisar metais tóxicos em águas. Os estudos foram realizados em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,5 utilizando uma etapa de acumulação de 120 s aplicando um potencial de -1,6 V vs Ag. A VOQRA foi utilizada para registrar o sinal de oxidação do chumbo depositado no grafite. Visando melhorar o sinal medido, bismuto(III) foi adicionado para uma concentração final de 1 ppm em todas as soluções.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aplicação do DEP para a análise de metais

Inicialmente, os dispositivos em papel sulfite foram testados para a análise individual de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} e as curvas analíticas são apresentadas na Figura 19.

Figura 19. Voltamogramas de onda quadrada em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 4,5 utilizando o DEP para analisar: A – Zn²⁺; B – Cd²⁺; C – Pb²⁺; e D – Cu²⁺. Para cada figura estão inseridos os gráficos das correntes de pico em função da concentração dos analitos. Parâmetros da VOQRA: potencial de deposição: -1,5 V; tempo de deposição: 30 s; degrau de potencial = 5 mV; amplitude = 50 mV; frequência = 60 Hz.

Apesar da boa linearidade das curvas analíticas, os limites de quantificação alcançados foram superiores aos limites necessários pelo estabelecido pelo CONAMA para a potabilidade de águas. A Tabela 7 apresenta os limites de detecção alcançados e os valores na legislação para águas do tipo 1 referentes aos quatro analitos estudados.

Tabela 7. Comparação entre as concentrações máximas dos poluentes estipuladas pela Resolução CONAMA 20/86 para águas do tipo 1 e os limites de quantificação obtidos com os DEPs.

	CONAMA N° 20/1986 / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO / $\mu\text{mol L}^{-1}$
Cádmio(II)	0,008907	51
Cobre(II)	0,3145	30
Chumbo(II)	0,1449	86
Zinco(II)	2,752	88

Na Figura 20 são apresentados voltamogramas de redissolução anódica com o DEP medidos após sucessivas adições de uma solução multielementar contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em 200 μL de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH = 4,5. Observa-se a ocorrência de uma sobreposição dos picos do chumbo e do cádmio que impossibilitou a quantificação destes metais nas amostras baseada nas correntes de pico. Tal efeito se deve a formação de compostos intermetálicos, que alteram o potencial de oxidação das espécies depositadas na superfície do eletrodo.

Figura 20. Voltamogramas de Onda Quadrada medidos após adições sucessivas de 10 μL de uma solução contendo 0,8 mmol L^{-1} de Cd^{2+} , 0,8 mmol L^{-1} de Cu^{2+} e 0,4 mmol L^{-1} de Pb^{2+} em 200 μL de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH = 4,5 utilizando o sensor em papel com eletrodos de grafite. A linha tracejada corresponde ao sinal do branco analítico (tampão acetato). Parâmetros: deposição por 30s a -1,4 V, f: 20 Hz; amp.: 10 mV; step: 10 mV.

3.2. Regressão multivariada com os DEPs

Um modelo de RMMQP foi testado para a quantificação de metais em soluções contendo Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , e Cu^{2+} utilizando os dados de corrente dos voltamogramas registrados com o DEP. O intuito dessa abordagem foi verificar se o modelo de calibração multivariada conseguiria lidar com a formação dos compostos intermetálicos. A Tabela 8 apresenta um comparativo entre as concentrações reais dos analitos nas amostras sintéticas e os valores retornados pelo modelo.

Tabela 8. Comparação da concentração real das amostras (C_R) e dos valores preditos (C_P) pelo modelo multivariado da regressão pelo método dos mínimos quadrados parciais.

	AMOSTRA 1			AMOSTRA 2			AMOSTRA 3		
	C_R / $\mu\text{mol L}^{-1}$	C_P / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Erro (%)	C_R / $\mu\text{mol L}^{-1}$	C_P / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Erro (%)	C_R / $\mu\text{mol L}^{-1}$	C_P / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Erro (%)
Cd(II)	260,9	325,0	24,59	214,3	310,9	45,08	166,7	239,8	43,87
Pb(II)	287,0	457,3	59,36	214,3	295,8	38,02	166,7	229,2	37,55
Cu(II)	260,9	268,1	2,765	214,3	235,0	9,651	166,7	154,4	-7,35
Zn(II)	260,9	221,3	-15,16	214,3	205,1	-4,30	166,7	154,7	-7,19

Observa-se que o modelo multivariado retornou valores concordantes com as concentrações de cobre(II) e zinco(II), com erros inferiores a 15%. No entanto, erros mais elevados foram obtidos para chumbo(II) e cádmio(II), mostrando que a regressão pelo métodos dos mínimos quadrados parciais não foi capaz de modelar a formação dos compostos intermetálicos entre essas duas espécies.

3.3. DEPs modificados com bismuto (DEP-Bi)

Uma maneira eficiente para reduzir a formação de espécies intermetálicas e também aumentar a sensibilidade em análises com redissolução anódica é através do uso de eletrodos que formem ligas fáceis de serem decompostas eletroquimicamente, como bismuto e mercúrio, com já discutido no Capítulo 1 (ECONOMOU, 2005). Em virtude da baixa toxicidade do bismuto em comparação ao mercúrio, foram realizados testes modificando a superfície dos eletrodos de grafite do DEP com um filme de bismuto codepositado (DEP-Bi).

Como os potenciais de oxidação do cobre e do bismuto são próximos, a análise do

cobre no DEP-Bi se tornou inviável, uma vez que o pico de oxidação do bismuto, em maior concentração, ficava sobreposto ao processo de oxidação do cobre. A Figura 21 apresenta os voltamogramas obtidos DEP-Bi para soluções contendo cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II).

Figura 21. Voltamogramas de onda quadrada medidos após adições sucessivas de 1 μL de uma solução contendo $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de Zn^{2+} e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} em $200 \mu\text{L}$ de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o sensor em papel com eletrodos de grafite. A linha tracejada corresponde ao sinal do tampão acetato. Parâmetros: deposição por 120s a $-1,5\text{V}$, f: 60 Hz; amp.: 30 mV; step: 10 mV.

Utilizando o DEP-Bi observou-se que os picos de oxidação apresentaram uma melhor resolução e um aumento da detectabilidade para os analitos estudados em comparação com os dados apresentados na Figura 20. As curvas analíticas para zinco(II), cádmio(II) e chumbo(II) são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Curvas analíticas para: (A) Zn^{2+} – sensibilidade = $5,314 \text{ A/mol L}^{-1}$, $R^2 = 0,994$; (B) Cd^{2+} – sensibilidade = $15,11 \text{ A/mol L}^{-1}$, $R^2 = 0,986$; e (C) Pb^{2+} – sensibilidade = $467,8 \text{ A/mol L}^{-1}$, $R^2 = 0,996$. Parâmetros: deposição por 120s a -1,5V, f: 60 Hz; amp.: 30 mV; step: 10 mV. O efeito da diluição causado pelas adições foi corrigido para cada medida.

Os limites de quantificação obtidos com o DEP-Bi foram $1,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para o zinco(II), $0,97 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para o cádmio(II) e 48 nmol L^{-1} para o chumbo(II). Em comparação com os valores apresentados na Tabela 7, verifica-se que os limites para a quantificação de zinco e chumbo exigidos pela legislação foram atingidos.

3.4. Sistema sonoeletroquímico

Apesar da melhora de sensibilidade observada com o DEP-Bi, os limites de detecção obtidos com estes dispositivos ainda foram mais altos que os obtidos com eletrodos de filme de bismuto utilizados nos sistemas tradicionais em batelada (REHACEK *et al.*, 2008). A explicação para menor sensibilidade observada nos dispositivos em papel se deve ao fato da impossibilidade de se utilizar os meios convencionais de agitação utilizados em batelada, tornando assim, o transporte de massa bem menos efetivo nos PADs na etapa de pré-concentração. Para tentar superar esta limitação, foi proposta a utilização de um sistema de

agitação acústica baseado no som emitido por uma pequena caixa amplificadora para aumentar o transporte de massa nos DEP-Bi. Apesar do uso de ondas acústicas para fins eletroanalíticos não ser algo novo (SÁEZ *et al.*, 2004), a sua aplicação para melhorar o transporte de massa em dispositivos descartáveis ainda não foi explorada. A Figura 23 mostra o efeito das ondas sonoras em soluções sobre uma caixa de som.

Figura 23. (A) Imagem ilustrando a influência das ondas sonoras em um líquido posicionado sobre uma caixa de som (B) Código QR com link para um vídeo no qual o efeito do som em um líquido é observado frente a uma variação de frequências do som entre 100 e 700 Hz.

O vídeo mostra que dependendo da frequência utilizada, a transferência de momento para o líquido pode ser tão intensa a ponto de ocasionar a ejeção de gotas de solução para fora do sistema. Na Figura 24 é apresentado um comparativo entre a resposta obtida na presença e na ausência do sistema de agitação acústico durante a etapa de pré-concentração.

Figura 24. Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada de uma solução contendo $0,24 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} , $0,48 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $0,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 utilizando o DEP-Bi: (---) Branco analítico; (—) Voltamograma na ausência do sistema de agitação acústica; (—) Voltamograma na presença do sistema de agitação acústica emitindo um som de 1000 Hz durante a etapa de deposição. Parâmetros da deposição: $E = -1,6 \text{ V vs Ag}$ durante 300 s.

Utilizando o sistema acústico foi possível aumentar a sensibilidade dos DEP em até 16 vezes devido à melhora do transporte de massa para a superfície do eletrodo de trabalho. Portanto, o uso de sistemas sonoeletroquímicos para aumentar a sensibilidade de sistemas portáteis ou miniaturizados demonstrou ser bastante promissor.

3.5. Otimização do sistema

A utilização do sistema de agitação sonoro implicou em uma grande alteração na resposta do DEP-Bi, com isso um planejamento experimental para estudar e escolher as melhores condições para a realização das análises foi realizado. Os parâmetros estudados

foram a concentração de bismuto empregada, a frequência sonora, o potencial e o tempo de deposição. O primeiro planejamento experimental teve como objetivo estudar individualmente a influência dos parâmetros nas correntes de pico de cada metal. A Figura 25 apresenta os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados de cada uma das variáveis com relação aos analitos estudados. O valor de $p = 0,05$ pode ser utilizado para definir quais dos parâmetros são potencialmente relevantes.

Figura 25. Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados mostrando a correlação de cada variável com as correntes de pico dos cátions estudados. “Conc. Bi” = concentração de bismuto(II) no meio; “Pot. dep.” = potencial de deposição; “Tempo de dep.” = tempo de deposição; “Freq. som” = frequência acústica. O valor-p ou o nível de significância de um conjunto de dados.

Rejeitando os parâmetros com significância (valor-p) inferior a 5%, percebe-se que o potencial de deposição e a frequência do som são relevantes para a análise do zinco, enquanto que para o cádmio e o chumbo a frequência do som e o tempo de deposição foram mais relevantes. Como a concentração do bismuto não apresentou interação significativa com as correntes de pico dos metais na faixa de concentrações estudadas, ela foi fixada no valor de 1 ppm para as análises. Novos planejamentos de experimentos foram realizados visando ajustar os parâmetros de acordo com as correntes de pico dos cátions mais relevantes.

O potencial de deposição e a frequência acústica foram avaliados com relação às correntes de pico do zinco(II) por um planejamento composto central definindo o tempo de deposição em 300 s e variando o potencial entre -1,4 V e -1,9 V vs Ag e a frequência entre 360 e 1630 Hz. Foram realizadas triplicatas dos pontos centrais e dos pontos de extremidade com o intuito de avaliar melhor o modelo para descrever a resposta de corrente. A Figura 26 apresenta a superfície de resposta para o zinco(II) utilizando o modelo avaliado.

Figura 26. Superfície de resposta ajustada para estudar a influência da frequência acústica e do potencial de deposição com relação à corrente de pico do zinco(II).

É possível observar que as melhores condições apontadas pela superfície de resposta foram um potencial de deposição de -1,6 V e uma frequência sonora de 950 Hz. Comparando a superfície de resposta com os perfis voltamétricos percebeu-se que ao utilizar potenciais de deposição acima de -1,7 V, a liberação de hidrogênio predomina no sistema e faz com que a deposição de todos os cátions seja restringida. Ao utilizar potenciais de deposição inferiores a -1,4V, a diminuição das correntes foi ocasionada pela aproximação do potencial de deposição do zinco, fazendo com que o processo de redução fosse cineticamente desfavorecido. Dessa forma, o potencial de deposição escolhido foi de -1,6 V.

Para o estudo do tempo de deposição e da frequência acústica com relação ao cádmio e ao chumbo, um planejamento composto central foi realizado variando a frequência entre 360 e 1630 Hz e o tempo entre 160 e 450 segundos. As superfícies de resposta são apresentadas na Figura 27.

Figura 27. Superfícies de resposta ajustadas para estudar a influência da frequência acústica e do tempo de deposição com relação às correntes de picos de cádmio e chumbo durante as análises utilizando os dispositivos em papel.

Analisando os resultados, nota-se uma relação direta entre o tempo de deposição e as correntes de pico dos metais. Por esta razão, o valor de 450 segundos foi escolhido como valor ótimo para o tempo de deposição nas análises. Acima deste tempo a evaporação da solução sobre o dispositivo em papel começa a ser relevante para as análises, além de comprometer fortemente a frequência analítica. Com relação à frequência sonora utilizada, o valor de maior resposta foi encontrado em 950 Hz, em concordância com o teste realizado para o zinco (Figura 26), e este valor foi escolhido para as demais análises.

3.6. Repetibilidade e reprodutibilidade

Estudos de repetibilidade e reprodutibilidade foram realizados para verificar a robustez do dispositivo em papel. Na Figura 28 é apresentado um gráfico que exhibe o comportamento das correntes de pico para os três cátions em varreduras subsequentes utilizando apenas um DEP.

Figura 28. Gráfico das correntes de pico normalizadas em função do número de varreduras de VOQRA em uma solução contendo chumbo 0,148 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cádmio 2,96 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e zinco 5,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 1 ppm de Bi utilizando DEP: ■ – Zn²⁺; ● – Cd²⁺; ▲ – Pb²⁺. Foi utilizado um tempo de deposição de 300s e a normalização foi realizada com base nos valores da primeira varredura.

Observa-se que há uma queda mais acentuada nas primeiras medidas, mas que a partir da terceira varredura as correntes de pico se estabilizam. Isso ocorreu em função da estabilização da superfície do eletrodo de grafite e demandou que duas medições fossem realizadas antes das análises. Contudo, como apenas 5 ou 6 varreduras são necessárias para uma análise completa, a aplicação dos DEP não seria comprometida uma vez que após a estabilização era possível realizar ao menos 7 medidas estáveis.

O estudo da reprodutibilidade, por sua vez, utilizou diferentes DEPs para avaliar a variação entre eles. A variação da corrente de pico entre os diferentes dispositivos fabricados pode ser observada na Figura 29.

Figura 29. Gráfico apresentando variação da corrente de pico entre diferentes DEPs para os três cátions: ■ – Zn²⁺; ● – Cd²⁺; ▲ – Pb²⁺. As VOQRA foram realizadas em uma solução contendo chumbo 0,148 μmol L⁻¹, cádmio 2,96 μmol L⁻¹ e zinco 5,91 μmol L⁻¹ e 1 ppm de Bi utilizando um tempo de deposição de 300s.

O estudo de reprodutibilidade mostrou uma grande variação das correntes de pico entre diferentes DEPs. Tal resultado se deve principalmente à falta de padronização entre as minas de grafite, que não são fabricadas para fins analíticos. Vários procedimentos de

limpeza, polimento e restrição da área geométrica dos eletrodos foram testados, mas não acarretaram em ganhos efetivos na reprodutibilidade. Também foi testado o uso de tálio(I) como padrão interno (PIŽETA *et al.*, 1996) e o uso de nafion para tentar estabilizar a deposição dos metais no eletrodo de trabalho (XU *et al.*, 2008), porém sem sucesso. Por esta razão a aplicação dos dispositivos ficou limitada a análises pelo método de adição de padrão, pois só assim seria possível realizar a medição de uma amostra e das soluções padrões utilizando um único DEP.

3.7. Testes de interferência

O efeito de interferência de cobre(II), nitrato, fosfato, oxalato e ácido húmico no sinal de redissolução de cádmio, chumbo e zinco foi analisado e os percentuais de variação nas correntes de pico para os três cátions são apresentados na Tabela 9 são apresentados.

Tabela 9. Variações das correntes de pico de uma VOQRA em soluções contendo chumbo(II) 0,148 $\mu\text{mol L}^{-1}$, cádmio 2,96 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e zinco 5,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após a adição de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de nitrato, fosfato ou oxalato ou 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cobre(II) ou 0,3 mg L^{-1} de ácido húmico.

	Zn²⁺	Cd²⁺	Pb²⁺
Cobre(II)	-66,8%	-32,0%	-11,4
Nitrato	+4,8%	+5,5	-7,0
Fosfato	+4,4%	+5,0%	0,0%
Oxalato	1,6%	12,6%	-20,6%
Ácido Húmico	-7,3%	-4,9%	1,6%

O cobre(II), que já havia sido estudado com os outros cátions, suprimiu o sinal de todos os analitos. Este resultado era esperado, uma vez que a literatura descreve que o cobre forma intermetálicos com diversos metais, em especial com o zinco, e também interfere na formação do filme de bismuto na superfície do eletrodo (PIZETA *et al.*, 2014).

Os ânions, de forma geral, apresentaram baixa interferência nos sinais, exceto o oxalato, que suprimiu o sinal do chumbo(II) devido à formação de um íon complexo (KLATT, 1970). O ácido húmico, que foi utilizado para estudar a influência da matéria orgânica dissolvida, também apresentou pouca influência no sinal dos analitos em concentrações inferiores a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

3.8. Papel sulfite x papel de filtro

Antes iniciar os experimentos com os DEP baseados em papel sulfite, foram realizados diversos testes para verificar se esta matriz não causaria nenhum tipo de interferência nas análises, uma vez que não é produzida para fins analíticos. Tanto testes com sondas redox, como o ferricianeto de potássio, quanto testes envolvendo redissoluções de espécies metálicas no DEP não apresentaram nenhuma alteração relevante. Contudo, durante as otimizações do sistema, o aumento do tempo de deposição (de 120 s para 450 s) e a implementação do sistema de agitação sonora contribuíram para que os carbonatos, utilizados como branqueadores no papel sulfite, fossem liberados na solução. Inicialmente, o efeito da liberação de carbonato no meio era compensado pelo tampão acetato, mas com o passar o tempo o pH variava lentamente suprimindo os sinais voltamétricos dos cátions. A alteração do pH do meio com o tempo é reportada na Tabela 10.

Tabela 10. Efeito do tipo de papel no pH de soluções tamponadas. Os experimentos utilizaram 4,0 g de papel e 25 mL de tampão os quais foram mantidos sob agitação a temperatura ambiente.

	Tempo de exposição	Papel sulfite	Papel de filtro
Tampão acetato 0,1 mol L⁻¹	0 h	4,68	4,68
	1 h	6,64	4,71
	36 h	7,80	4,75
Tampão acetato 1,0 mol L⁻¹	0 h	4,57	4,57
	1 h	5,37	4,58

A descoberta da causa da perda do sinal dos cátions levou bastante tempo, pois o tempo de deposição foi sendo alterado aos poucos e a distribuição irregular do carbonato no papel fez com que algumas vezes o efeito da elevação do pH não fosse observado. Apesar de tampões mais concentrados apresentarem maior resistência à variação de pH, após a constatação do efeito do papel sulfite preferiu-se trabalhar com DEPs confeccionados a partir de papel de filtro oriundo do algodão.

3.9. Curvas analíticas

As análises com o DEP-Bi utilizando o sistema de agitação acústica resultou em um aumento considerável na sensibilidade do sistema. A Figura 30 apresenta os voltamogramas e as curvas analíticas obtidas com o dispositivo analítico fabricado utilizando papel de filtro.

Figura 30. (A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1 ppm de bismuto(III) usando o dispositivo analítico em papel de filtro com agitação sonora e as curvas analíticas para: (B) Zn²⁺ – sensibilidade = 100,2 A/mol L⁻¹, R² = 0,992; (C) Cd²⁺ – sensibilidade = 98,86 A/mol L⁻¹, R² = 0,989; e (D) Pb²⁺ – sensibilidade = 129,0 A/mol L⁻¹, R² = 0,997. Na etapa de acumulação: E = -1,6 V vs Ag; t = 450 s; frequência acústica = 950 Hz. Na Voltametria de onda quadrada: varredura: -1,5 V a 0,5 V; frequência: 60 Hz; amplitude: 30 mV; degrau: 10 mV.

O uso do sistema de agitação acústica melhorou a sensibilidade, a estabilidade, a resolução dos sinais voltamétricos, e os limites de detecção para zinco(II) e cádmio(II). Os limites de quantificação experimentais foram de 248 nmol L⁻¹ para o chumbo(II), 374 nmol L⁻¹ para o cádmio(II) e 338 nmol L⁻¹ para o zinco(II).

O resultado do teste de adição e recuperação utilizando a amostra de água da raia olímpica da USP, que não continha quantidades dos metais analisados a cima do limite de detecção, é apresentado na Tabela 11. Nota-se que o método proposto foi eficiente para a quantificação de cátions metálicos em águas naturais considerando um limite aceitável de recuperação entre 80 e 120 % (GREEN, 1996).

Tabela 11. Valores de cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II) adicionados e recuperados na amostra de água da raia olímpica.

Analito	Adicionado / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Recuperado
Zn²⁺	1,27	84,4%
Cd²⁺	1,40	101,6%
Pb²⁺	0,930	116,2%

3.10. Análise de Pesticida

O DEP fabricado em papel de filtro foi testado também para a análise de metil-paration, um pesticida da classe dos organofosforados, cuja estrutura é apresentada na Figura 31. Os dois processos redox do m-paration já são bem descritos na literatura e correspondem a redução irreversível do grupo nitro (Equação 1) em potenciais próximos a -0,8 V vs Ag, formando um grupo hidroxilamina, seguida de uma etapa quase-reversível envolvendo o grupo hidroxilamina (Equação 2) em potenciais próximos à -0,2 V vs Ag (DU *et al.*, 2008).

Figura 31. Estrutura química do metil-paration

Equação 1

Equação 2

O estudo do pH, apresentado na Figura 32, foi realizado para verificar o comportamento do metil-paration no DEP e selecionar a condição mais sensível para as análises.

Figura 32. (A) Voltamogramas de onda quadrada de soluções de metil-paration 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes pHs. Condições: degrau de potencial = 5 mV, amplitude = 20 mV e frequência = 30Hz; (B) estudo da variação dos potenciais de pico com relação ao pH do meio: ■ – Processo descrito na Equação 1 (sensibilidade = -56,0 mV/pH), ● – Processo descrito na Equação 2 (sensibilidade = -45,2 mV/pH).

Os dados apresentados na figura 32B corroboram os processos reportados nas equações 1 e 2, já que são dependentes pH do meio. Adicionalmente, os coeficientes angulares das retas na Figura 32B apontam para reações envolvendo o mesmo número de prótons e elétrons. Apesar do processo próximo a -0,2 V ter apresentado maior sensibilidade, foi observado que nesta etapa ocorria a adsorção do pesticida na superfície do eletrodo, o que dificultou a quantificação metil-paration, uma vez que os eletrodos não podiam ser polidos entre as medidas. Dessa forma, optou-se por utilizar o processo descrito na Equação 1, cuja maior sensibilidade foi verificada em pH = 2. A Figura 33 apresenta a curva analítica para o metil-paration obtida com o DEP, sendo o limite de detecção e quantificação calculados em $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 33. (A) Voltamogramas de onda quadrada de soluções de metil-paration em diferentes concentrações. Condições: degrau de potencial = 5 mV, amplitude de potencial = 20 mV, frequência = 30Hz e pH = 2,0; (B) Curva analítica: sensibilidade = $-0,52 \text{ A / mol L}^{-1}$; $R^2 = 0,991$.

3.11. Aplicação dos dispositivos eletroquímicos em papelão gravados a laser

Os dispositivos eletroquímicos em papelão são altamente promissores para diversas aplicações analíticas em função do baixo custo e simplicidade de confecção, uma vez que não é necessário o uso de reagentes. Cada dispositivo apresentou um custo estimado de US\$ 0,025 e pelo método de fabricação empregado foi possível fabricar 60 dispositivos por hora. Detalhes das caracterizações físicas e eletroquímicas do dispositivo podem ser encontrados na literatura (ARAÚJO, DE *et al.*, 2017).

Os dispositivos eletroquímicos em papelão foram testados para a quantificação de chumbo, como apresentado na Figura 34.

Figura 34. (A) Voltamogramas de onda quadrada de soluções de chumbo(II) em diferentes concentrações. degrau de potencial = 5 mV, amplitude de potencial = 20 mV e frequência = 30Hz; tempo de deposição = 120 s; potencial de deposição = -1,6 V. (B) Curva analítica: sensibilidade = 95,8 mA / mol L⁻¹; R² = 0,996.

Os estudos exploratórios indicaram que tais dispositivos apresentam alto potencial para o uso de análises ambientais. Nos testes realizados foi possível quantificar chumbo em concentrações inferiores a 5 $\mu mol L^{-1}$.

CAPÍTULO III: Desenvolvimento de sensores colorimétricos portáteis para a análise de águas ambientais

1. JUSTIFICATIVA

As técnicas eletroanalíticas são eficientes para a quantificação de diversos poluentes encontrados em amostras de água e, de forma geral, apresentam boa sensibilidade. Contudo, alguns parâmetros microbiológicos e algumas espécies pouco reativas não são facilmente detectados por sensores eletroquímicos, o que inviabiliza o desenvolvimento de um arranjo de sensores baseado em apenas uma técnica analítica.

Dentre as técnicas de análise compatíveis com os DAPs destaca-se o uso de reações colorimétricas, que podem ser acompanhadas visualmente. O desenvolvimento dos dispositivos colorimétricos em papel (DCP) tem trazido as reações clássicas de volta para o cenário da Química Analítica. A simplicidade e robustez das análises clássicas contribuem para reduzir a necessidade de instrumentação. Além disso, o desenvolvimento de novos sensores colorimétricos associados ao uso de nanopartículas, enzimas e antígenos/anticorpos tem aumentado muito a aplicabilidade dos DCPs (CATE *et al.*, 2015; LIANA *et al.*, 2012).

O uso do papel como substrato permite a criação de dispositivos microfluídicos híbridos, com detecção eletroquímica e colorimétrica. A integração desses sensores, além de necessária para a análise de qualidade de águas ambientais, pode ser muito vantajosa. Sendo assim, o desenvolvimento dos DCPs para contaminantes em águas é essencial para a construção de um sistema completo de análise em papel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não passaram por tratamento prévio. Foram utilizados: ácido clorídrico, ácido acético glacial, ácido fosfórico, ácido bórico, fluoreto de sódio e tiocianato de potássio, adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e cloreto férrico, adquirido da Sigma Aldrich.

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada, purificada através de um sistema Barnstead Nanopure® da Thermo Fisher Scientific. Os valores dos pH das soluções foram medidos utilizando um pHmetro modelo 827 pH lab proveniente da Metrohm (Suíça).

O papel de filtro qualitativo proveniente da Mogiglass (Mogi das Cruzes, Brasil) foi utilizado para a confecção de dispositivos analíticos descartáveis.

2.2. Método colorimétrico para a análise de fluoreto

O método colorimétrico proposto para a análise de fluoreto teve como base a reação indicada na Equação 3.

Equação 3

Esta reação pode ser acompanhada visualmente pela mudança da cor da solução, uma vez que o tiocianato de ferro(III), de coloração vermelha intensa, reage e forma íons complexos de coloração amarela com o fluoreto. De acordo com a literatura tanto o tiocianato

quanto o fluoreto podem formar complexos mistos com o ferro(III)(LABHADE e GAIKWAD, 2009). A Tabela 12 apresenta as constantes de formação dos complexos.

Tabela 12. Constantes de formação dos complexos com o ferro(III) à 25 °C e força iônica igual a 0 mol L⁻¹ (SMITH e MARTELL, 1976).

Ligante	log K ₁	log K ₂	log K ₃
F ⁻	5,18	3,89	3,03
Cl ⁻	1,48	0,65	
SO ₄ ⁻	4,04	1,34	
SCN ⁻	3,02	1,62*	
OH ⁻	11,81	11,5	

*18 °C

As constantes apresentadas na Tabela 12 mostram que o complexo do ferro(III) com o fluoreto é mais estável que o complexo com o tiocianato. A solução de tiocianato de ferro(III) foi preparada em uma concentração de 17,9 mmol L⁻¹, adicionando tiocianato em uma solução de cloreto férrico (3:1), em meio de HCl 0,01 mol L⁻¹. O excesso de tiocianato é importante, pois, de acordo com a literatura, complexos com maior percentual de tiocianato apresentam coloração mais intensa, o que permite aumentar a sensibilidade do método(LABHADE e GAIKWAD, 2009). Os padrões de fluoreto utilizados nos métodos de calibração também foram preparados em HCl 0,01 mol L⁻¹, a partir do fluoreto de sódio.

2.3. Dispositivos colorimétricos baseados em papel (DCP)

Os dispositivos para as análises colorimétricas no papel foram desenvolvidos de forma a criar pequenas zonas de análise. A delimitação de certas regiões para análise é importante

para impedir que as soluções se espalhassem pelo papel. A impressão em cera foi escolhida para a criação dos padrões em função da simplicidade e por não deixar resíduos químicos no papel que pudessem interferir nas análises. O padrão de cera, apresentado na Figura 35, foi impresso sobre papel de filtro utilizando uma impressora ColorQube 8570 e cartuchos compostos majoritariamente de parafina, ambos adquiridos da Xerox® (Wilsonville, EUA).

Figura 35. Representação esquemática do padrão de cera impresso nos dispositivos para a análise colorimétrica em papel.

Após a impressão, o papel de filtro com a cera impressa em sua superfície foi aquecido utilizando uma estufa térmica a 100 °C por 5 minutos para que a camada de cera derretesse e penetrasse no papel, formando uma barreira hidrofóbica através da celulose. Uma camada de fita adesiva transparente foi colada no verso dos dispositivos em papel para evitar que as soluções atravessassem o papel nas regiões que não continham cera. Ao final do processo, cada zona de análise comportava 20 µL de solução.

2.4. Análises colorimétricas

Um aparelho celular do tipo smartphone da modelo NEXUS 5 (Google), provido de uma câmera com 8 megapixels de resolução, foi utilizado para capturar imagens das zonas de reação (ou análise) no papel. As imagens foram capturadas utilizando um aparato que

permitia um controle da distância focal e da iluminação. Este aparato foi confeccionado a partir de um copo plástico descartável de cor branca com capacidade para 250 ml, o qual teve o fundo removido para o posicionamento da câmera. Para a obtenção das fotografias, o papel com as zonas de análise foi colocado em uma superfície plana, e sobre ele posicionado o aparato e o smartphone. O flash da câmera fornecia a iluminação necessária, a qual era uniformemente refletida pelas paredes internas do copo. As imagens, utilizadas sem nenhum tratamento, tiveram as informações de cor extraídas a partir do software GIMP 2 com base nos sistemas RGB (vermelho, verde e azul) e HSV (matriz, saturação e valor).

As 24 zonas de análise, apresentadas na Figura 35, permitiram a amostragem de até 8 testes, uma vez que cada análise era feita em triplicata. Foram testadas calibrações utilizando o método do padrão externo e o método da adição de padrão. A primeira fileira das zonas de análise foi utilizada para medir a intensidade de cor do tiocianato de ferro(III), a qual era subtraída das medidas dos padrões e da amostra para o método do padrão externo. No caso do método da adição de padrão, a informação de cor do tiocianato era subtraída das amostras que continham concentrações variáveis de uma solução padrão fluoreto.

Para cada ensaio, se adicionava tiocianato de ferro(III) às zonas de análise cuja concentração final resultaria em 18 mmol L^{-1} e, após a adições de amostras e/ou padrões, o volume era completado para $20 \mu\text{L}$.

2.5. Análise de amostras de água mineral

Duas amostras de água mineral da marca Crystal (fonte Yguaba, Coca Cola ®) foram utilizadas para testar o funcionamento do DCP para a análise de fluoreto. Como a concentração de fluoreto informada no rótulo das amostras era baixa foi necessário realizar uma etapa de pré-concentração. Para isso, foi utilizado um sistema de destilação convencional (balão de fundo redondo, chapa de aquecimento, condensador e erlenmeyer) para reduzir um

volume inicial de 500 mL de cada amostra para cerca de 15 mL, os quais foram coletados e avolumados para um volume final de 25 mL, resultando em uma redução de volume de 20 vezes.

2.6. Método comparativo

Um método baseado em cromatografia de íons foi utilizado para verificar a exatidão do método proposto. Para isso um cromatógrafo de íons proveniente da Metrohm® (Países Baixos) modelo 761 *compact* IC foi utilizado para quantificar o fluoreto presente nas amostras de água mineral pré-concentradas. O cromatógrafo utilizava uma coluna de separação Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 em conjunto com um detector condutométrico e era controlado pelo software IC Net 2.3. Um sistema supressor de íons (*Metrohm chemical Suppressor*) foi utilizado para reduzir e estabilizar o sinal de fundo, o qual era recuperado utilizando ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Foram utilizados tampão carbonato 2,5 mmol L⁻¹ pH = 10,0 como fase móvel, uma alça de amostragem de 20 µL e uma vazão de 1 mL min⁻¹. As amostras foram diluídas com água desionizada (1:1) antes da injeção no cromatógrafo e as soluções padrão também foram preparadas em água desionizada.

2.7. Sensor colorimétrico para quantificação do pH

Um DCP também foi idealizado para a análise de pH em amostras de água. Na busca por um indicador, foi escolhido o extrato de repolho roxo, que responde a uma faixa ampla de pHs (CHOI *et al.*, 2017). O repolho roxo possui antocianinas, uma classe de compostos presente em diversas frutas, que apresentam colorações variadas dependendo dos grupos funcionais na estrutura e que normalmente são sensíveis ao pH do meio. As antocianinas do repolho possuem vários grupos ácidos com diferentes pK_as, que fazem com que o extrato do

repolho apresente variação de cor para faixa de pH 1 a 13.

O extrato de repolho roxo foi preparado por meio do aquecimento de 250 g de repolho roxo em 300 mL água desionizada à 90 °C por 20 minutos. O extrato foi então filtrado e mantido refrigerado à 4 °C até o uso.

Os dispositivos em papel foram preparados como descrito no tópico 2.3 utilizando papel de filtro. O preparo do sensor colorimétrico envolvia a adição de 5 µL do extrato de repolho roxo nas zonas de análise, sobre os quais eram 15 µL das soluções padrão ou dos analitos. Uma fotografia era capturada antes que as soluções secassem utilizando o aparelho celular NEXUS. Com base nas informações de cor extraídas da fotografia, foram testados métodos de calibração uni e multivariados.

Como modelo multivariado, foi proposta a calibração por Regressão pelo Método dos Mínimos Quadrados Parciais (RMMQP) para quantificar o pH de uma solução utilizando a mudança de cor do extrato de repolho roxo.

A construção do modelo de calibração por RMMQP foi feita utilizando soluções com diferentes valores de pH que variaram unitariamente de 1 a 13, na presença do extrato do repolho roxo. As soluções padrão foram preparadas utilizando tampão Britton-Robinson composta por ácido bórico 40 mmol L⁻¹, ácido fosfórico 40 mmol L⁻¹ e ácido acético 40 mmol L⁻¹, ajustando o valor de pH os devidos ácidos. Cinco amostragens foram realizadas para cada tampão. A captura das fotografias era realizada logo após a adição das soluções nas zonas de análise. Os valores de intensidade de cor segundo o sistema RGB foram obtidos através do software GIMP 2. Dos cinco valores amostrados para cada pH, quatro foram utilizados para calibração da RMMQP e um foi utilizado para testar a capacidade de predição do modelo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Método para detecção de fluoreto: escolha do meio reacional

Uma vez verificada a ocorrência da reação do fluoreto com o tiocianato de ferro(III), foram comparados os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e perclórico a concentrações de 10 mmol L⁻¹ para a escolha do meio reacional utilizando 18 mmol L⁻¹ de tiocianato de ferro(III) (3:1). Um meio acidificado é necessário para evitar a formação de hidróxidos de ferro insolúveis. Visando estudar a influência global dos ácidos na coloração dos complexos envolvidos na reação, foram levados em conta todos os parâmetros dos sistemas RGB e HSV. A Figura 36 apresenta o comparativo entre os diferentes ácidos para cada um dos parâmetros de cor.

É possível observar que para os parâmetros de cor “valor” e “vermelho” não houve variação tanto entre os ácidos como após a adição do fluoreto. Para os parâmetros “saturação” e “azul”, o HCl mostrou uma resposta superior à dos demais ácidos, enquanto que para os parâmetros “verde” e “matiz”, os ácidos nítrico e sulfúrico apresentaram um comportamento similar e ligeiramente superior à resposta do ácido clorídrico.

Figura 36. Histogramas comparando a influência do meio reacional na intensidade de cor segundo os parâmetros HSV e RGB antes (□) e após (■) a adição de fluoreto. Condições: concentração dos ácidos no meio: $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; concentração de tiocianato de ferro(III): 18 mmol L^{-1} ; concentração de fluoreto de sódio: 5 mmol L^{-1} .

O ácido sulfúrico foi o que apresentou as menores variações após a adição do fluoreto no meio. Ao observar as constantes de formação apresentadas na Tabela 12, é possível perceber que o sulfato possui constantes de formação superiores às constantes do tiocianato e

um pouco inferior à constante de formação do complexo com o fluoreto. Ou seja, ao ser adicionado à solução contendo ferro(III) o sulfato substitui o tiocianato no complexo com o ferro e ainda dificulta a formação do complexo com o fluoreto. O estudo da interferência dos íons sulfato é apresentado com mais detalhes no tópico 3.3 deste capítulo.

As constantes de formação do complexo do ferro(III) com o cloreto, por outro lado, são bem inferiores às constantes do tiocianato e do fluoreto indicando que só ocorreria interferência caso houvesse uma concentração de cloreto muito superior a do tiocianato. Estes resultados foram concordantes com os dados apresentados na literatura, que quantificou que a descoloração causada por 1 mmol L⁻¹ de fluoreto é equivalente a descoloração de 400 mmol L⁻¹ de sulfato e de 5000 mmol L⁻¹ de cloreto (FOSTER, 1932). Levando em consideração o baixo potencial de interferência para quatro dos parâmetros de cor e os dados reportados na literatura, o ácido clorídrico 10 mmol L⁻¹ foi escolhido como meio para os estudos seguintes (FOSTER, 1932; LABHADE e GAIKWAD, 2009; NAJIB e HAYDER, 2011).

3.2. Escolha dos parâmetros de cor

Tendo selecionado o meio reacional, foi realizado um estudo para identificar a faixa na qual era possível obter uma resposta linear com relação aos parâmetros de cor utilizados. A Figura 37 apresenta um teste colorimétrico no qual uma faixa linear foi encontrada para concentrações de fluoreto inferiores a 0,2 mmol L⁻¹ utilizando 9 mmol L⁻¹ de tiocianato de ferro(III) em meio de HCl 0,01 mol L⁻¹ na zona de análise.

Figura 37. Teste colorimétrico mostrando a relação entre a concentração do fluoreto e os parâmetros de cor. Em (A) uma imagem do sistema com as zonas de análise; em (B) a relação da concentração de fluoreto com a informação de cor, segundo o parâmetro HSV: matiz (■), saturação (■) e valor (■); e (C) a relação da concentração de fluoreto com a informação de cor segundo o parâmetro RGB: vermelho (■), verde (■) e azul (■). A intensidade da solução de tiocianato de ferro(III) (branco analítico) foi subtraída de todos os valores em (B) e (C). Condições: tiocianato de ferro(III) 9 mmol L^{-1} em $\text{HCl } 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

A análise dos dados apresentados na Figura 37 mostra que a mudança de cor causada pela reação do fluoreto com o tiocianato de ferro(III) pode ser acompanhada pelos parâmetros “matiz” e “verde” com uma faixa de correlação linear para concentrações entre 0,5 e 2 mmol L^{-1} . A utilização de concentrações mais baixas que 9 mmol L^{-1} do tiocianato de ferro(III) levaram a uma redução da sensibilidade que aumentou o erro e não permitiu a diminuição do limite de detecção. Por outro lado, o aumento da concentração do tiocianato de ferro(III) fazia com que pequenas quantidades de fluoreto não fossem facilmente detectadas.

Apesar da coloração apresentada pela reação na Figura 37 tender majoritariamente para tons entre o vermelho e o amarelo, a dependência linear com o parâmetro verde pode ser compreendida considerando que o clareamento de uma cor segundo o sistema RGB está

relacionado com o aumento da cor complementar. Uma diminuição da intensidade do vermelho levaria a cores mais escuras, ao invés do comportamento de clareamento observado.

Devido à falta de correlação com os demais parâmetros de cor, apenas os parâmetros “verde” e “matiz” foram utilizados nos experimentos apresentados a seguir.

3.3. Interferentes

O estudo dos possíveis interferentes foi realizado para verificar se cátions e ânions presentes em amostras de água poderiam interferir na reação colorimétrica. Foram avaliados os íons cobalto(II), cobre(II), níquel(II) e sulfato em concentrações de $1,75 \text{ mmol L}^{-1}$, a mesma concentração do fluoreto utilizada no teste. Os cátions foram selecionados devido à possibilidade de serem encontrados em águas naturais e ao potencial para se complexar com o tiocianato, de acordo com os dados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Constantes de formação de complexos utilizando tiocianato como ligante, considerando uma temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e força iônica igual a 0 mol L^{-1} (SMITH e MARTELL, 1976).

Ligante	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Fe^{3+}	3,02	1,62*	
Co^{2+}	1,72		
Cu^{2+}	2,33	1,32	
Ni^{2+}	1,76		

*18 °C

A interferência do sulfato também foi avaliada em função dos resultados obtidos na escolha do meio reacional e também pela elevada constante de formação de complexo com o

ferro(III), apresentada na Tabela 12. A Figura 38 apresenta os histogramas comparando as intensidades de cor antes e após a adição do interferente. Apenas os dados referentes ao parâmetro “matiz” foram apresentados, uma vez que o parâmetro “verde” apresentou um comportamento similar.

Figura 38. Histogramas comparando a influência das espécies interferentes na intensidade de cor do parâmetro matiz antes (□) e após (■) a adição de fluoreto. As intensidades de cor após a adição dos interferentes em uma concentração de 1,75 mmol L⁻¹ são representadas pelas barras hachuradas branca e cinza, respectivamente para a solução de tiocianato de ferro(III) antes e após a adição do fluoreto. Para o sulfato foi testada também uma concentração 100 inferior, ou seja, 10,75 µmol L⁻¹. Condições: tiocianato de ferro(III) 9 mmol L⁻¹ e 1,75 mmol L⁻¹ de fluoreto de sódio.

Avaliando os dados apresentados na Figura 38, constata-se que todos os cátions levaram a perdas da intensidade de cor inicial do complexo do tiocianato de ferro(III), provavelmente devido ao deslocamento de equilíbrio no sentido da formação de complexos do tiocianato com os metais adicionados. A magnitude da alteração observada foi concordante com as constantes de formação apresentadas na Tabela 13, ou seja, o cobre(II) apresentou maior interferência sobre o branco (variação = 32%), seguido do cobalto(II) (variação = 24%) e do níquel(II) (variação = 11%). Contudo, as concentrações dos cátions estudadas são muito maiores que qualquer contaminação por metais e visaram apenas averiguar a condição em que aconteceria alguma mudança considerável. A concentração de cobre, por exemplo, foi cerca de 100 vezes superior aos níveis registrados no ponto mais contaminado do rio Doce após o acidente de Mariana, MG (CARVALHO *et al.*, 2017).

O efeito dos cátions nas soluções contendo fluoreto foi negligenciável, uma vez que as constantes de formação dos complexos de cobre(II), cobalto(II) e níquel(III) com o fluoreto são muito inferiores à constante do complexo com o ferro(III), de acordo com os valores na Tabela 14.

Tabela 14. Constantes de formação de complexos utilizando fluoreto como ligante, considerando uma temperatura de 25 °C e força iônica igual a 0 mol L⁻¹ (SMITH e MARTELL, 1976).

Ligante	log K ₁	log K ₂	log K ₃
Fe ³⁺	5,18	3,89	3,03
Co ²⁺	0,4		
Cu ²⁺	0,9		
Ni ²⁺	0,5		

Em suma, após a adição do fluoreto a tendência é que o ferro(III) esteja majoritariamente complexado com o fluoreto, enquanto os outros cátions metálicos estudados tendem a ser encontrados sob a forma de complexos com o tiocianato.

Com relação à interferência do sulfato, observou-se que uma concentração $1,75 \text{ mmol L}^{-1}$ deste ânion alterou significativamente a coloração da solução do tiocianato, corroborando com o efeito observado no estudo do meio reacional. A alteração se deu em função da troca do sulfato pelo tiocianato formando um complexo mais estável, de acordo com os dados na Tabela 12. Entretanto, a presença de sulfato em concentrações inferiores $17,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ não apresentou nenhum efeito relevante nos complexos do tiocianato ou do fluoreto com o ferro(III), como pode ser observado na Figura 38.

3.4. Análises de amostras de água mineral

As análises das amostras de água mineral foram realizadas após uma etapa de pré-concentração que reduziu o volume da amostra inicial em 20 vezes, como descrito no tópico 1.5. Para as quantificações foram obtidos melhores resultados utilizando o método da adição de padrões, uma vez que além dos possíveis interferentes, a força iônica do meio também tem influencia direta na formação dos complexos. As curvas de adição de padrão considerando os parâmetros de cor “verde” e “matiz” para as duas amostras de água são apresentadas na Figura 39.

Figura 39. Curvas de adição de padrão para as duas amostras de água mineral. Em (A) curva de adição de padrão para a Amostra 01 considerando os parâmetros verde (■, $R^2 = 0,986$) e matiz (■, $R^2 = 0,997$); Em (B) curva de adição de padrão para a Amostra 02 considerando os parâmetros verde (■, $R^2 = 0,958$) e matiz (■, $R^2 = 0,986$). A intensidade da solução de tiocianato de ferro(III) (branco analítico) foi subtraída de todos os valores em (A) e (B). Condições: tiocianato de ferro(III) 9 mmol L⁻¹ em HCl 10 mmol L⁻¹.

Como método comparativo, foi realizada quantificação das concentrações de fluoreto nas amostras de água utilizando a cromatografia de íons. Os cromatogramas para amostras e padrões, bem como a curva analítica, são apresentados na Figura 40.

Figura 40. Resultados da cromatografia de íons para a quantificação das duas amostras de água mineral. Em (A) são apresentados os cromatogramas dos padrões utilizados para a confecção da curva analítica; Em (B) e (C) são apresentados os cromatogramas das amostras 1 e 2, respectivamente. As amostras foram diluídas em 50% antes da análise; Em (D) é apresentada a curva analítica ($R^2 = 0,995$).

A Tabela 15 sumariza as concentrações obtidas pelos métodos colorimétricos e cromatográficos.

Tabela 15. Concentrações das amostras de água no rótulo, pela cromatografia de íons e pelo método colorimétrico.

	Amostra 01 / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Amostra 02 / $\mu\text{mol L}^{-1}$
Rótulo	48,9	48,9
Cromatografia de íons	37 $\pm$ 2	43,5 $\pm$ 0,4
Colorimétrico (verde)	37 $\pm$ 3	48 $\pm$ 6
Colorimétrico (matiz)	29 $\pm$ 10	45 $\pm$ 9

Observa-se que os valores de concentração utilizando o DCP foram próximos dos valores obtidos pela cromatografia de íons. Até mesmo o valor obtido para a amostra 01 com o parâmetro matiz foi estatisticamente igual ao valor da cromatografia de íons considerando um intervalo de confiança de 95%.

3.5. Dispositivo colorimétrico para a análise de pH

As soluções com diferentes valores de pH provocaram alterações de cor no extrato do repolho roxo no dispositivo em papel, de acordo com o apresentado na Figura 41.

Figura 41. Teste colorimétrico mostrando comportamento da intensidade dos parâmetros de cor com relação ao pH. Em (A) uma imagem do sistema com as zonas de análise; em (B) a variação da intensidade de cor pelo pH segundo o sistema de cor RGB: vermelho (■), verde (■) e azul (■); e em (C) a variação da intensidade de cor pelo pH segundo o sistema de cor HSV: matiz (■), saturação (■) e valor (■).

Com base nas informações de cor extraídas da Figura 41A, observou-se que os parâmetros segundo os sistemas RGB (Figura 41B) e HSV (Figura 41C) não apresentaram correlação linear com os valores de pH. Por esta razão, um modelo multivariado por RMMQP foi avaliado utilizando as informações de cor segundo o sistema RGB como dados de entrada. O modelo foi desenvolvido utilizando cinco amostras de cor, das quais quatro foram utilizadas para a confecção do modelo e uma para a validação.

A Tabela 16 apresenta os valores de pH medidos experimentalmente e os valores preditos pelo modelo de calibração por RMMQP.

Tabela 16. Valores de pH experimentais e preditos pelo modelo de calibração multivariada.

pH experimental	pH predito
1,0	-0,11
2,0	-0,65
3,0	0,31
4,0	4,59
5,0	5,58
6,0	5,73
7,0	6,33
8,0	7,31
9,0	9,03
10,0	10,58
11	11,21
12	12,40
13	12,19

O modelo de calibração construído foi capaz de predizer os pHs entre 4 e 11. Para os valores de pH abaixo de 4 o modelo retornou sempre valores inferiores ao valor real. No

entanto, como o objetivo é analisar padrões de qualidade e de potabilidade de águas, tem-se que qualquer valor inferior a pH 3 torna uma amostra de água imprópria para o consumo. Sendo assim, o desempenho deste sensor colorimétrico associado à calibração multivariada foi satisfatório, uma vez que é possível não apenas extrair uma informação qualitativa sobre a potabilidade de uma amostra de água, mas também a informação quantitativa relativa ao pH do meio.

CONCLUSÕES

A fabricação de sensores colorimétricos baseados em papel permitiu quantificar fluoreto e o pH de soluções aquosas. Apesar dos limites de detecção para o fluoreto não terem sido suficientes para a quantificação direta em água nos valores estipulados pela legislação, o desenvolvimento de sensores colorimétricos em papel é promissor para análises em campo em função.

Sensores voltamétricos em papel permitiram quantificar cádmio(II), chumbo(II) e zinco(II) em concentrações necessárias para definir padrões de potabilidade de acordo com estes contaminantes. Este mesmo sensor também conseguiu quantificar o pesticida metil-paration. O desenvolvimento de um sistema de agitação utilizando ondas sonoras possibilitou um aumento considerável da sensibilidade dos sensores voltamétricos em papel. A aplicação desse tipo de tecnologia pode contribuir para a melhora de diversos dispositivos microfluídicos e sensores portáteis.

Adicionalmente, a associação de ferramentas quimiométricas com sensores eletroquímicos se mostrou eficiente para a discriminação da qualidade de amostras de águas segundo a concentração de cobre(II), chumbo(II), zinco(II) e nitrito, mesmo observando que o nitrito interferia no sinal dos metais. Tais ferramentas podem ser utilizadas para reduzir a dimensão dos dados gerados por sensores em papel, simplificando o reconhecimento de padrões na análise de qualidade de águas.

Existe, entretanto, a necessidade de continuar estudando a aplicação desses sistemas para novos analitos, visando à elaboração de um dispositivo baseado em papel integrado, apropriado para realizar análises confiáveis da qualidade de águas.

REFERÊNCIAS

- AMOR-GUTIÉRREZ, O.; COSTA RAMA, E.; COSTA-GARCÍA, A.; FERNÁNDEZ-ABEDUL, M. T. Paper-based maskless enzymatic sensor for glucose determination combining ink and wire electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 93, p. 40–45, 2017.
- APETREI, C.; APETREI, I. M.; NEVARES, I.; ALAMO, M. DEL; PARRA, V.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L.; SAJA, J. A. DE. Using an e-tongue based on voltammetric electrodes to discriminate among red wines aged in oak barrels or aged using alternative methods. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 7, p. 2588–2594, 2007.
- ARAUJO, W. R. DE; CARDOSO, T. M. G.; ROCHA, R. G. DA; SANTANA, M. H. P.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; COLTRO, W. K. T. Portable analytical platforms for forensic chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1034, p. 1–21, 2018.
- ARAUJO, W. R. DE; FRASSON, C. M. R.; AMEKU, W. A.; SILVA, J. R.; ANGNES, L.; PAIXÃO, T. R. L. C. Single-Step Reagentless Laser Scribing Fabrication of Electrochemical Paper-Based Analytical Devices. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 47, p. 15113–15117, 2017.
- ARAUJO, W. R. DE; PAIXÃO, T. R. L. C. Fabrication of disposable electrochemical devices using silver ink and office paper. **The Analyst**, v. 139, n. 11, p. 2742–2747, 2014.
- BAGNASCO, L.; COSULICH, M. E.; SPERANZA, G.; MEDINI, L.; OLIVERI, P.; LANTERI, S. Application of a voltammetric electronic tongue and near infrared spectroscopy for a rapid umami taste assessment. **Food Chemistry**, v. 157, p. 421–428, 2014.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- BARLAG, R.; NYASULU, F.; STARR, R.; SILVERMAN, J.; ARTHASERY, P.; MCMILLS, L. A Student-Made Silver–Silver Chloride Reference Electrode for the General Chemistry Laboratory: ~10 min Preparation. **Journal of Chemical Education**, v. 91, n. 5, p. 766–768, 2014.
- BHAMLA, M. S.; BENSON, B.; CHAI, C.; KATSIKIS, G.; JOHRI, A.; PRAKASH, M. Hand-powered ultralow-cost paper centrifuge. **Nature Biomedical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 0009, 2017.
- BURATTI, S.; BENEDETTI, S.; SCAMPICCHIO, M.; PANGEROD, E. C. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, n. 1, p. 133–139, 2004.
- BUSA, L.; MOHAMMADI, S.; MAEKI, M.; ISHIDA, A.; TANI, H.; TOKESHI, M. Advances in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices for Food and Water Analysis. **Micromachines**, v. 7, n. 5, p. 86, 2016.
- CAMPELO, V.; GONÇALVES, M. A. G.; DONADI, E. A. Mortalidade por doenças infecciosas e parasitárias no Município de Teresina-PI (Brasil), 1971-2000. **Revista**

Brasileira de Epidemiologia, v. 8, n. 1, p. 31–40, 2005.

CAMPOS, I.; ALCÁÑIZ, M.; AGUADO, D.; BARAT, R.; FERRER, J.; GIL, L.; MARRAKCHI, M.; MARTÍNEZ-MAÑEZ, R.; SOTO, J.; VIVANCOS, J.-L. A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 46, n. 8, p. 2605–2614, 2012.

CARRILHO, E.; MARTINEZ, A. W.; WHITESIDES, G. M. Understanding Wax Printing: A Simple Micropatterning Process for Paper-Based Microfluidics. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 16, p. 7091–7095, 2009.

CARVALHO, M. S. DE; RIBEIRO, K. D.; MOREIRA, R. M.; ALMEIDA, A. M. DE. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37, 2017.

CATE, D. M.; ADKINS, J. A.; METTAKOONPITAK, J.; HENRY, C. S. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 19–41, 2015.

CE. Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, p. 32–54, 1998.

CETESB. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2017**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 17 set. 2018.

CETÓ, X.; GONZÁLEZ-CALABUIG, A.; CAPDEVILA, J.; PUIG-PUJOL, A.; VALLE, M. DEL. Instrumental measurement of wine sensory descriptors using a voltammetric electronic tongue. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 1053–1059, 2015.

CHENG, X.; GUPTA, A.; CHEN, C.; TOMPKINS, R. G.; RODRIGUEZ, W.; TONER, M. Enhancing the performance of a point-of-care CD4+ T-cell counting microchip through monocyte depletion for HIV/AIDS diagnostics. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 10, p. 1357, 2009.

CHERRY, R. J.; DODD, G. H.; CHAPMAN, D. Small molecule-lipid membrane interactions and the puncturing theory of olfaction. **Biochimica et biophysica acta**, v. 211, n. 3, p. 409–16, 1970.

CHIN, C. D.; LINDER, V.; SIA, S. K. Commercialization of microfluidic point-of-care diagnostic devices. **Lab on a Chip**, v. 12, n. 12, p. 2118, 2012.

CHOI, I.; LEE, J. Y.; LACROIX, M.; HAN, J. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 2017.

COMER, J. P. Semiquantitative Specific Test Paper for Glucose in Urine. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 11, p. 1748–1750, 1956.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial da União**, n. D, p. 1–13, 1986.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 053, p. 58–63, 2005.

CORTINA-PUIG, M.; MUÑOZ-BERBEL, X.; ALONSO-LOMILLO, M. A.; MUÑOZ-PASCUAL, F. J.; VALLE, M. DEL. EIS multianalyte sensing with an automated SIA system—An electronic tongue employing the impedimetric signal. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 774–779, 2007.

COSTA, T. H. DA; SONG, E.; TORTORICH, R. P.; CHOI, J.-W. A Paper-Based Electrochemical Sensor Using Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 4, n. 10, p. S3044–S3047, 2015.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: From biocompatible to bioactive material. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 30, p. 4767–4788, 2014.

DRAVMEKS, A.; TROTTER, P. J. Polar vapour detector based on thermal modulation of contact potential. **Journal of Scientific Instruments**, v. 42, p. 1965, 1965.

DU, D.; YE, X.; ZHANG, J.; ZENG, Y.; TU, H.; ZHANG, A.; LIU, D. Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides based on solid-phase extraction at zirconia nanoparticles modified electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 5, p. 686–690, 2008.

DUNGCHAI, W.; CHAILAPAKUL, O.; HENRY, C. S. Electrochemical Detection for Paper-Based Microfluidics. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 14, p. 5821–5826, 2009.

DYMINSKI, D. S.; TAKEDA, H. H.; MATTOSO, L. H. C.; CÂNDIDO, L. M. B. Revisão: aplicações e funcionamento das línguas eletrônicas e a língua eletrônica brasileira. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 4, p. 312–320, 2005.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: Recent developments and potentialities for electroanalysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334–340, 2005.

EPA, U. E. P. A. **Drinking water contaminants**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#one>>. Acesso em: 17 set. 2018.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.

FISHER, R. A. The use of multiple measurements in taxonomic problems. **Annals of Eugenics**, v. 7, n. 2, p. 179–188, 1936.

FOSDICK, S. E.; ANDERSON, M. J.; RENAULT, C.; DEGREGORY, P. R.; LOUSSAERT, J. A.; CROOKS, R. M. Wire, Mesh, and Fiber Electrodes for Paper-Based Electroanalytical Devices. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 7, p. 3659–3666, 2014.

FOSTER, M. D. THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF FLUORINE IN WATER WITH FERRIC THIOCYANATE. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 11, p. 4464–4465, 1932.

GARCIA-BREJO, E.; ATKINSON, J.; GARRIGUES, J.; GIL, L.; IBANEZ, J.; GLANC, M.; OLGUIN, C. **An electronic tongue for monitoring drinking waters using a fuzzy ARTMAP neural network implemented on a microcontroller** 2011 IEEE International Symposium on Industrial Electronics. **Anais**. Hangzhou: IEEE, 2011

GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. A brief history of electronic noses. **Sensors and Actuators B**, v. 19, p. 18–19, 1994.

GEROLOMO, M.; LÚCIA, M.; PENNA, F. Sobremortalidade por diarreia simultânea à cólera na região Nordeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 3812, n. 1952, p. 517–21, 2004.

GIL, L.; GARCIA-BREIJO, E.; IBANEZ, J.; LABRADOR, R. H.; LLOBET, E.; MARTINEZ-MANEZ, R.; SOTO, J. Electronic tongue for qualitative analysis of aqueous solutions of salts using thick-film technology and metal electrodes. **Sensors**, v. 6, n. 9, p. 1128–1138, 2006.

GREEN, J. M. Peer Reviewed: A Practical Guide to Analytical Method Validation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 305A–309A, 1996.

GUO, X. S.; CHEN, Y. Q.; YANG, X. L.; WANG, L. R. **Development of a novel electronic tongue system using sensor array based on polymer films for liquid phase testing**. 2005 IEEE Engineering in Medicine and Biology 27th Annual Conference. **Anais. IEEE**, 2005

HAYASHI, K.; YAMANAKA, M.; TOKO, K.; YAMAFUJI, K. Multichannel taste sensor using lipid membranes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 2, n. 3, p. 205–213, 1990.

HU, J.; WANG, S.; WANG, L.; LI, F.; PINGGUAN-MURPHY, B.; LU, T. J.; XU, F. Advances in paper-based point-of-care diagnostics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 54, p. 585–597, 2014.

HUNG-WEI CHEN; REN-JANG WU; HORN-HAW CHEN; CHUEN-YUAN LIU; CHENG-HSIU YEH. **The application of conductivity on the electronic tongue**. 2005 9th International Workshop on Cellular Neural Networks and Their Applications. **Anais. IEEE**, 2005

IYAMA, S.; EZAKI, S.; TOKO, K.; MATSUNO, T.; YAMAFUJI, K. Study of astringency and pungency with multichannel taste sensor made of lipid membranes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 24, n. 1–3, p. 75–79, 1995.

KLATT, L. N. Complex Formation in Lead Oxalate Solutions. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 14, p. 1837–1839, 1970.

KONG, F.; HU, Y. F. Biomolecule immobilization techniques for bioactive paper fabrication. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, n. 1, p. 7–13, 2012.

KRAMER, K. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L.; HAMMOND, M. H.; TILLET, D.; STRECKERT, H. H. Detection and classification of gaseous sulfur compounds by solid electrolyte cyclic voltammetry of cermet sensor array. **Analytica chimica acta**, v. 584, n. 1, p. 78–88, 2007.

KRANTZ-RÜLCKER, C.; STENBERG, M.; WINQUIST, F.; LUNDSTRÖM, I. Electronic tongues for environmental monitoring based on sensorarrays and pattern recognition: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 426, p. 217–226, 2001.

LABHADE, S. R.; GAIKWAD, V. B. Spectrophotometric determination of fluoride using ferric-thiocyanate absorbing system. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 7117–7124, 2009.

LAWN, S. D. *et al.* Advances in tuberculosis diagnostics: the Xpert MTB/RIF assay and future prospects for a point-of-care test. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 13, n. 4, p. 349–

361, 2013.

LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; VLASOV, Y.; NATALE, C. DI; MAZZONE, E.; D'AMICO, A. Application of Electronic Tongue for Quantitative Analysis of Mineral Water and Wine. **Electroanalysis**, v. 11, n. 10–11, p. 814–820, 1999.

LEGIN, A. V.; VLASOV, Y. G.; RUDNITSKAYA, A. M.; BYCHKOV, E. A. Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 34, n. 1–3, p. 456–461, 1996.

LI, W.; QIAN, D.; WANG, Q.; LI, Y.; BAO, N.; GU, H.; YU, C. Fully-drawn origami paper analytical device for electrochemical detection of glucose. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 230–238, 2016.

LIANA, D. D.; RAGUSE, B.; GOODING, J. J.; CHOW, E. Recent Advances in Paper-Based Sensors. **Sensors**, v. 12, n. 9, p. 11505–11526, 2012.

LIU, H.; CROOKS, R. M. Three-Dimensional Paper Microfluidic Devices Assembled Using the Principles of Origami. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 44, p. 17564–17566, 2011.

LUMB, A.; SHARMA, T. C.; BIBEAULT, J.-F. A Review of Genesis and Evolution of Water Quality Index (WQI) and Some Future Directions. **Water Quality, Exposure and Health**, v. 3, n. 1, p. 11–24, 25 2011.

LVOVA, L.; KIM, S. S.; LEGIN, A.; VLASOV, Y.; YANG, J. S.; CHA, G. S.; NAM, H. All-solid-state electronic tongue and its application for beverage analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 468, n. 2, p. 303–314, 2002.

LVOVA, L.; LEGIN, A.; VLASOV, Y.; CHA, G. S.; NAM, H. Multicomponent analysis of Korean green tea by means of disposable all-solid-state potentiometric electronic tongue microsystem. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 95, n. 1–3, p. 391–399, 2003.

LVOVA, L.; MARTINELLI, E.; MAZZONE, E.; PEDE, A.; PAOLESSE, R.; NATALE, C. DI; D'AMICO, A. Electronic tongue based on an array of metallic potentiometric sensors. **Talanta**, v. 70, n. 4, p. 833–9, 2006.

MABEY, D.; PEELING, R. W.; USTIANOWSKI, A.; PERKINS, M. D. Tropical infectious diseases: Diagnostics for the developing world. **Nature reviews. Microbiology**, v. 2, n. 3, p. 231–240, 2004.

MARTINA, V.; IONESCU, K.; PIGANI, L.; TERZI, F.; ULRICI, A.; ZANARDI, C.; SEEGER, R. Development of an electronic tongue based on a PEDOT-modified voltammetric sensor. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 387, n. 6, p. 2101–2110, 2007.

MARTINEZ, A. W.; PHILLIPS, S. T.; WHITESIDES, G. M.; CARRILHO, E. Diagnostics for the Developing World: Microfluidic Paper-Based Analytical Devices. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 35, 2010.

MATTOSO, L. H. C. Desenvolvimento de sensores poliméricos para aplicações na agroindústria e meio ambiente. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA**, v. 33, 2001.

MELONI, G. N. Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile

Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 7, p. 1320–1322, 2016.

MICONE, P. G.; GUY, C. Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 628–637, 2007.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. ed. Harlow: Pearson, 2010.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**, 2011.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Diagnostico dos Serviços de Água e Esgoto - 201622 Snis**. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <<http://snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016%0A>>. Acesso em: 17 set. 2018.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Água: um recurso cada vez mais ameaçado**. [s.l: s.n.].

MONTES-NAVAJAS, P.; BAUMES, L. A.; CORMA, A.; GARCIA, H. Dual-response colorimetric sensor array for the identification of amines in water based on supramolecular host-guest complexation. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 20, p. 2301–2304, 2009.

NAJIB, F. .; HAYDER, O. I. Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex for Analytical Purposes Including F- Determination. **Iraqi National Journal of Chemistry**, v. 42, p. 135–155, 2011.

NATALE, C. DI; DAVIDE, F.; BRUNINK, J. A. J.; D'AMICO, A.; VLASOV, Y. G.; LEGIN, A. V.; RUDNITSKAYA, A. M. Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions in liquids by a non-selective chalcogenide glass sensor array. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 34, n. 1–3, p. 539–542, 1996.

NATALE, C. DI; MACAGNANO, A.; DAVIDE, F.; D'AMICO, A.; LEGIN, A.; VLASOV, Y.; RUDNITSKAYA, A.; SELEZENEV, B. Multicomponent analysis on polluted waters by means of an electronic tongue. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 44, n. 1–3, p. 423–428, 1997.

OLIVEIRA, G.; SCAZUFCA, P.; PIRES, R. C. **Ranking Do Saneamento 2018. Instituto Trata Brasil**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/ranking-2018/realatorio-completo.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2018.

OLIVEIRA, R. A. G. DE; CAMARGO, F.; PESQUERO, N. C.; FARIA, R. C. A simple method to produce 2D and 3D microfluidic paper-based analytical devices for clinical analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 957, p. 40–46, 2017.

PALIT, M.; TUDU, B.; DUTTA, P. K.; DUTTA, A.; JANA, A.; ROY, J. K.; BHATTACHARYYA, N.; BANDYOPADHYAY, R.; CHATTERJEE, A. Classification of Black Tea Taste and Correlation With Tea Taster's Mark Using Voltammetric Electronic Tongue. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 59, n. 8, p. 2230–2239, 2010.

- PARRA, V.; ARRIETA, Á. A.; FERNÁNDEZ-ESCUADERO, J. A.; GARCÍA, H.; APETREI, C.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L.; SAJA, J. A. DE. E-tongue based on a hybrid array of voltammetric sensors based on phthalocyanines, perylene derivatives and conducting polymers: Discrimination capability towards red wines elaborated with different varieties of grapes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 54–61, 2006.
- PEDROTTI, J. J.; ANGES, L.; GUTZ, I. G. R. Minituarized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.
- PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, v. 299, n. 5881, p. 352–355, 1982.
- PIOGGIA, G.; FRANCESCO, F. DI; MARCHETTI, A.; FERRO, M.; AHLUWALIA, A. A composite sensor array impedentiometric electronic tongue Part I. Characterization. **Biosensors & bioelectronics**, v. 22, n. 11, p. 2618–23, 2007.
- PIZETA, I. *et al.* Intermetallic Compound Formation between Copper and Zinc in Mercury and Its Effects on Anodic Stripping Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 766–768, 2014.
- PIŽETA, I.; OMANOVIĆ, D.; BRANICA, M. Application of thallium(I) as an internal standard redox process in voltammetric measurements. **Analytica Chimica Acta**, v. 331, n. 1–2, p. 125–130, 1996.
- RATTANARAT, P.; DUNGCHAI, W.; CATE, D.; VOLCKENS, J.; CHAILAPAKUL, O.; HENRY, C. S. Multilayer Paper-Based Device for Colorimetric and Electrochemical Quantification of Metals. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 7, p. 3555–3562, 2014.
- REHACEK, V.; HOTOVY, I.; VOJS, M.; MIKA, F. Bismuth film electrodes for heavy metals determination. **Microsystem Technologies**, v. 14, n. 4–5, p. 491–498, 2008.
- RIUL, A.; MALMEGRIM, R. R.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, n. 11, p. 1365–1369, 2003.
- RIUL, A.; SOUSA, H. C. DE; MALMEGRIM, R. R.; SANTOS, D. S. DOS; CARVALHO, A. C. P. L. F.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 98, n. 1, p. 77–82, 2004.
- RUDNITSKAYA, A. L. A.; SELEZNEV, B.; VLASOV, Y. Recognition of liquid and flesh food using an 'electronic tongue'. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 375–385, 2002.
- SÁEZ, V.; GONZÁLEZ-GARCÍA, J.; INIESTA, J.; FRÍAS-FERRER, A.; ALDAZ, A. Electrodeposition of PbO₂ on glassy carbon electrodes: influence of ultrasound frequency. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 757–761, 2004.
- SAMIEI, E.; TABRIZIAN, M.; HOORFAR, M. A review of digital microfluidics as portable platforms for lab-on a-chip applications. **Lab on a Chip**, v. 16, n. 13, p. 2376–2396, 2016.
- SCAMPICCHIO, M.; BALLABIO, D.; ARECCHI, A.; COSIO, S. M.; MANNINO, S. Amperometric electronic tongue for food analysis. **Microchimica Acta**, v. 163, n. 1–2, p. 11–

21, 2008.

SCAMPICCHIO, M.; BENEDETTI, S.; BRUNETTI, B.; MANNINO, S. Amperometric electronic tongue for the evaluation of the tea astringency. **Electroanalysis**, v. 18, n. 17, p. 1643–1648, 2006.

SILVA, T. G.; ARAUJO, W. R. DE; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; SANTANA, M. H. P.; COLTRO, W. K. T.; PAIXÃO, T. R. L. C. Simple and Sensitive Paper-Based Device Coupling Electrochemical Sample Pretreatment and Colorimetric Detection. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 10, p. 5145–5151, 2016.

SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. **Critical Stability Constants**. Boston, MA: Springer US, 1976.

SPILLER, M. A. The Chemical Components of Coffee. *In*: SPILLER, G. A. (Ed.). . **Caffeine**. 1. ed. Salem, MA: CRC PRESS, p. 374, 1998.

SRINIVASAN, V.; PAMULA, V. K.; FAIR, R. B. An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. **Lab on a Chip**, v. 4, n. 4, p. 310–315, 2004.

ST JOHN, A.; PRICE, C. P. Existing and Emerging Technologies for Point-of-Care Testing. **The Clinical biochemist. Reviews**, v. 35, n. 3, p. 155–67, 2014.

SUTEERAPATARANON, S.; JAKMUNEE, J.; VANEESORN, Y.; GRUDPAN, K. Exploiting flow injection and sequential injection anodic stripping voltammetric systems for simultaneous determination of some metals. **Talanta**, v. 58, n. 6, p. 1235–1242, 2002.

TOKO, K. Multichannel chemical sensor with global selectivity. **Reviews on Heteroatom Chemistry**, v. 14, p. 245–270, 1996.

TÜDOS, A. J.; BESSELINK, G. A. J.; SCHASFOORT, R. B. M. **Trends in miniaturized total analysis systems for point-of-care testing in clinical chemistry** **Lab on a Chip**, 2001. Disponível em: <<http://pubs-rsc-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlepdf/2001/lc/b106958f>>. Acesso em: 17 set. 2018.

VASHIST, S. K.; LUPPA, P. B.; YEO, L. Y.; OZCAN, A.; LUONG, J. H. T. **Emerging Technologies for Next-Generation Point-of-Care Testing** **Trends in Biotechnology** Elsevier Current Trends, , 1 nov. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779915001870>>. Acesso em: 17 set. 2018

VILELA, M. B. R.; BONFIM, C.; MEDEIROS, Z. Mortalidade infantil por doenças infecciosas e parasitárias: reflexo das desigualdades sociais em um município do Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Saúde Materno Infantil**, v. 8, n. 4, p. 445–461, 2008.

VLASOV, Y. G.; LEGIN, A. V.; RUDNITSKAYA, A. M.; DINATALE, C.; DAMICO, A. Multisensor system with an array of chemical sensors and artificial neural networks (electronic tongue) for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 69, n. 6, p. 848–853, 1996.

WANG, J. Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics. **Biosensors**

and Bioelectronics, v. 21, n. 10, p. 1887–1892, 2006.

WEI, Z.; WANG, J.; JIN, W. Evaluation of varieties of set yogurts and their physical properties using a voltammetric electronic tongue based on various potential waveforms. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 684–694, 2013.

WILKENS, W. F.; HARTMAN, J. D. An Electronic Analog for the Olfactory Processes. **Journal of Food Science**, v. 29, n. 3, p. 372–378, 1964.

WILSON, D.; FLORIDO, A.; VALDERRAMA, C.; LABASTIDA, M. F. DE; ALEGRET, S.; VALLE, M. DEL; GOUMA, P. **Electronic Tongue-FIA system for the Monitoring of Heavy Metal Biosorption Processes** (P. Gouma, Ed.) Olfaction and Electronic Nose: Proceedings of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose. **Anais. AIP Conference Proceedings**. 2011

WINQUIST, F.; OLSSON, J.; ERIKSSON, M. Multicomponent analysis of drinking water by a voltammetric electronic tongue. **Analytica Chimica Acta**, v. 683, n. 2, p. 192–197, 2011.

WINQUIST, F.; WIDE, P.; LUNDSTRÖM, I. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, n. 1–2, p. 21–31, 1997.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1–3, p. 37–52, 1987.

XU, H.; ZENG, L.; HUANG, D.; XIAN, Y.; JIN, L. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. **Food Chemistry**, v. 109, n. 4, p. 834–839, 2008.

YAMADA, K.; HENARES, T. G.; SUZUKI, K.; CITTERIO, D. Paper-Based Inkjet-Printed Microfluidic Analytical Devices. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 18, p. 5294–5310, 2015.

YEN, C.-W.; PUIG, H. DE; TAM, J. O.; GÓMEZ-MÁRQUEZ, J.; BOSCH, I.; HAMAD-SCHIFFERLI, K.; GEHRKE, L. Multicolored silver nanoparticles for multiplexed disease diagnostics: distinguishing dengue, yellow fever, and Ebola viruses. **Lab on a chip**, v. 15, n. 7, p. 1638–41, 2015.

ANEXOS

01. Súmula curricular	I
02. Autorização para uso da imagem na Figura 2	V

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: José Ricardo da Silva

Local e data de nascimento: Vicência-PE, 27/10/1989

EDUCAÇÃO

Ensino Fundamental: Escola Professor Jaime Coelho, Buenos Aires-PE, 2003.

Ensino Médio: Escola Professor Jaime Coelho, Buenos Aires-PE, 2006.

Ensino Superior: Licenciatura em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE, 2012.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Iniciação Científica: Investigação do perfil voltamétrico de derivados da lausona por técnicas eletroanalíticas visando encontrar correlação entre estrutura e atividade moluscicida.

Orientador: Valberes Bernardo do Nascimento. UFRPE, Recife-PE. 2009-2010;

Iniciação Científica: Eletrodeposição de filmes sol-gel sobre superfícies condutoras.

Orientador: Valberes Bernardo do Nascimento. UFRPE, Recife-PE. 2010-2011

Iniciação Científica: Eletrodos modificados via sol-gel. Orientador: Valberes Bernardo do Nascimento. FACEPE/UFRPE, Recife-PE. 2011-2012.

Minicursos e Workshops

Minicurso: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Medidas Práticas. Como medir propriedades e analisar as propriedades a partir dos dados - XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campos do Jordão, 2013.

VI Workshop em Microfluídica – CNPEM, Campinas-SP, 2016.

VII Workshop em Microfluídica - IPT, São Paulo-SP, 2017.

Monitorias

QFL2636 - Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013 (Prática de Ensino de Química e Bioquímica);

QFL230 - Química Analítica, 2013 (Programa de Aprimoramento ao Ensino);

QFL238 - Química Analítica Instrumental, 2014 (Programa de Aprimoramento ao Ensino).

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq (158849/2012-4), 2012-2017

PUBLICAÇÕES

Artigos Completos

NASCIMENTO, V. B.; SELVA, T. M. G.; COELHO, E. C. S.; SANTOS, F. P.; ANTÔNIO, J. L. S.; **SILVA, J. R.**; GAIÃO, E. M.; ARAÚJO, M. C. U. Automatic determination of

chlorine without standard solutions using a biamperometric flow-batch analysis system. *Talanta*, v. 81, p. 609-613, 2010.

ARAUJO, W. R.; FRASSON, C. M. R.; AMEKU, W. A.; **SILVA, J. R.**; ANGNES, L.; PAIXÃO, T. R. L. C. Single-Step Reagentless Laser Scribing Fabrication of Electrochemical Paper-Based Analytical Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 56, n. 47, p. 15113–15117, 2017.

Resumos em Congressos

SILVA, J. R.; PAIXAO, T. R. L. C. Utilização de medidas voltamétricas com ferramentas quimiométricas para discriminação da qualidade de águas. 2013. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campos do Jordão-SP;

SILVA, J. R.; ARAUJO, W. R.; PAIXAO, T. R. L. C. A Simple Office Paper-Based Electrochemical Device for Stripping Voltammetric Detection of Metal Ions. 2014. 65º International Society of Electrochemistry Annual Meeting, Lausana, Suíça;

SILVA, J. R.; ARAUJO, W. R.; PAIXAO, T. R. L. C. Eletrodos descartáveis em papel: dispositivos baseados em grafite para quantificação de metais. 2015. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Uberlândia-MG;

SILVA, J. R.; ARAUJO, W. R.; PAIXAO, T. R. L. C. Sonoelectrochemical paper-base sensor for metal stripping analysis. 2016. 67º International Society of Electrochemistry Annual Meeting, Haia, Países Baixos;

SILVA, J. R.; SELVA, T. M. G.; ARAUJO, W. R.; PAIXAO, T. R. L. C. Quantificação eletroquímica do inseticida metil-paration usando dispositivo analítico fabricado em papel. 2017. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Natal-RN;

SILVA, J. R.; ARAUJO, W. R.; PAIXAO, T. R. L. C. Low-Cost Paper-Based Electrochemical Device for Metal Analysis in Urine. 2017. 68º International Society of Electrochemistry Annual Meeting, Providence, Estados Unidos.

RightsLink®[Home](#)[Create Account](#)[Help](#) **ACS Publications**
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices
Author: David M. Cate, Jaclyn A. Adkins, Jaruan Mettakoonpitak, et al
Publication: Analytical Chemistry
Publisher: American Chemical Society
Date: Jan 1, 2015
Copyright © 2015, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials. Already a **RightsLink user** or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement.](#) [Terms and Conditions.](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com