



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

JOSÉ BRUNO CANTUÁRIA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES DE SENSORES PARA
A DETECÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS E DE COMPOSTOS VOLÁTEIS
ORGÂNICOS

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO
2024

JOSÉ BRUNO CANTUÁRIA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES DE SENSORES NA
DETECÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS E DE COMPOSTOS VOLÁTEIS
ORGÂNICOS

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq – Proc. 141885/2019

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

2024

C233d

Cantuária, José Bruno

Desenvolvimento e caracterização de matrizes de sensores para a detecção de metais pesados em água e de compostos voláteis orgânicos / José Bruno

Cantuária. -- São José do Rio Preto, 2024

95 f.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Lucas Fugikawa Santos

1. matrizes de sensores. 2. íons de metais pesados. 3. compostos orgânicos voláteis. 4. espectroscopia de impedância. 5. análise por componentes principais. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

JOSÉ BRUNO CANTUÁRIA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES DE SENSORES NA
DETECÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS E DE COMPOSTOS VOLÁTEIS
ORGÂNICOS

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Biofísica
Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em
Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São
José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq – Proc. 141885/2019

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
UNESP – Câmpus de Rio Claro
Orientador

Dr. Tiago Carneiro Gomes
University of Windsor

Dr. Antônio Carlos Roveda Júnior
UNESP – Câmpus de Rio Claro

Prof. Dr. Rafael Jesus Gonçalves Rubira
UNESP – Câmpus de Rio Claro

Prof. Dr. Giovani Forneretto Gozzi
UNESP – Câmpus de Rio Claro

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

03 de maio de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo fôlego de vida e pelo seu infinito Amor. Aos meus pais José Alves e Geralda Lopes por todo amor e apoio em tudo na minha vida. O esforço que empenharam buscando uma melhor qualidade de vida, foram essenciais para que hoje pudesse realizar meus sonhos e me dar suporte. E agradeço aos meus irmãos Carlos Alberto e Janaina e sobrinhos Abner Gabriel, Alisson Amaral e Jamilly Victória, por todo apoio e parceria em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, professor Lucas Fugikawa Santos, pelos seus ensinamentos, orientação e paciência de maneira a contribuir imensamente para o meu desenvolvimento acadêmico, possibilitando a realização dos meus trabalhos, desde a iniciação científica até o presente trabalho e para os que ainda virão. Meu muito obrigado! À Rafaela Silveira pelas colaborações nas análises dos dados.

Agradeço aos professores e grupo técnico do departamento de física de Rio Preto pela imensa colaboração para o meu desenvolvimento acadêmico, desde a graduação, passando pelo mestrado e até o presente momento. Ao programa de pós-graduação em biofísica molecular por todo suporte.

Agradeço a grande parceria e amizade, desde os tempos de Rio Preto, sendo eles o João Paulo e o Guilherme Rodrigues. Ainda oriundos de Rio Preto, Amanda Quadre, Alessandro Mendonça, Éder Terra e Saiara Menezes pelas amizades para a vida.

Agradeço aos técnicos do departamento de física da UNESP Rio Claro por todo suporte e colaboração na realização dos experimentos, sendo eles Geraldo Sobrinho, Leandro Xavier, André Paganotti e Antônio Carlos.

Agradeço ao grupo do laboratório E-imp de Rio Claro, pelas ajudas, convívio, amizades e trocas de ideia, sendo eles o João Vitor, Bruno Farias, Danilo dos Santos, Guilherme Kubo, Felipe Renger, Gabriel Oliveira, Breno Oliveira.

Agradecimento ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa (processo 141885/2019). Também as agências de fomento FAPESP, CAPES e INEO pelo aporte financeiro para a pesquisa e para a estrutura de trabalho laboratorial.

Resumo

Os efeitos adversos e nocivos causados à saúde dos seres humanos por compostos poluentes, seja em meio líquido como em ar ambiente, incentivou a elaboração desse trabalho a partir do desenvolvimento de sistemas de detecção de íons de metais pesados (*HMI*) em meio aquoso e de compostos orgânicos voláteis (*VOCs*) a partir de matrizes de sensores, compostas por 4 pares de eletrodos interdigitados, com filmes finos depositados por *drop-casting* sobre eles, por soluções de materiais poliméricos condutores de P3HT, PVK:PBD e POMA para o sistema de detecção de *HMI*, nos quais nesse trabalho foram estudados os íons de Fe^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} e filmes finos a partir de suspensão de MWCNT (nanotubo de carbono de múltiplas paredes), por soluções de PEDOT:PSS, PANI e película de gel iônico [EMI][TFSA] para o sistema de detecção de *VOCs*, para avaliação de compostos como hidróxido de amônio (base), ácido acético (ácido) e os álcoois isopropanol e etanol. Para o sistema de detecção de *HMI*, ainda se fez uso de hidrogéis condutores de PEGDa/PEG foto catalisados por luz UV-vis, para absorção dos elementos em solução e para o sistema de detecção de *VOCs*, os experimentos foram realizados em uma câmara metálica vedada para a promoção de uma atmosfera interna estática dos voláteis. A partir dos dados coletados pelas medidas elétricas de impedância real em função da frequência (para os *HMI*) e do tempo (para os *VOCs*), por espectroscopia de impedância para os dois tipos de compostos estudados em diferentes concentrações (10 ppm, 50 ppm e 100 ppm para as soluções de *HMI* e 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm para os *VOCs*), foi possível realizar análises estatísticas multivariadas por meio da Análise por Componentes Principais (*PCA*), no qual pode-se observar que os sistemas puderam selecionar e diferenciar quase todos os compostos estudados em diferentes concentrações, mostrando que o sistema matricial de sensores desenvolvidos neste trabalho, são sistemas em potencial para serem aplicados na detecção de compostos poluentes em meio líquido e em ar, quando deseja-se identificar de maneira rápida e fácil, a presença de tais elementos, sem a necessidade de aparatos sofisticados, que demandam custos elevados de execução e análise das amostras bem como elevado potencial de expansão para análises de outros compostos.

Palavras-chave: Íons de metais pesados. Compostos orgânicos voláteis. Matrizes de sensores. Espectroscopia de impedância. Análise por componentes principais.

Abstract

The harmful and adverse effects on humans' health due to pollutants composites, even aqueous media or ambient, encouraged the elaboration of this work from the development of the systems of detection of heavy metal ions (HMI) in aqueous media and the volatile organic composites (VOC) from the matrix sensor composed by 4 interdigitated electrodes with thin films deposited by drop-casting technique by conductive polymeric materials chemical solutions of the P3HT, PVK:PBD and POMA for HMI system detection in which, on this works was evaluated Fe^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} ions and for VOCs system detection thin films were from MWCNT dispersion, chemical solutions of the PEDOT:PSS, PANI and by rubbery ion gels [EMI][TFSA] to evaluate composites like ammonium hydroxide (base), acetic acid (acid), isopropanol and ethanol (alcohols). For the HMI system detection, conductive hydrogels of the PEGDa/PEG photo catalyzed by UV-vis light were also used for absorbing chemical elements of the solution and for VOCs system detection the experiments were carried out in the closed metallic chamber to provide internal static atmospheric of the volatiles. From the electrical measurements of the impedance real as a function of frequency (for HMI) and as a function of time (for VOCs) by spectroscopy impedance for both compounds in different concentrations (10 ppm, 50 ppm and 100 ppm for HMI solutions and 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm and 50 ppm for VOCs) it was possible to perform multivariate statistical analysis by Principal components analysis (PCA) in which it can be observed that both of systems can to differentiate almost all studied compounds in different concentrations, showing that the matrixial system of sensors developed in this work were potentially applicable for detecting pollutants in aqueous and air medium when seeking identify quickly and easily pollutants elements, without the for sophisticated apparatuses which they require high costs of implementation and analysis of samples as well as high expansion potential for analysis of others compounds.

Keywords: Heavy metal ions. Volatile organic compounds. Matrix of sensors. Impedance spectroscopy. Principal components analysis.

Lista de figuras

Figura 1: Tabela periódica com os elementos metais pesados em destaque de acordo com os parâmetros densidade, número atômico e toxicidade.....	16
Figura 2: Principais fontes naturais e antropogênicas de íons de metais pesados e os riscos à saúde.	17
Figura 3: Evolução temporal da liberação de VOCs no território brasileiro até o ano de 2022, segundo o banco de dados Our World in Data pelo sistema comunitário de dados de emissão em maio/2024.	21
Figura 4: Principais fontes emissoras de VOCs que atingem os seres humanos no seu cotidiano (a) e ao meio ambiente (b).....	24
Figura 5: Representação de uma estrutura tridimensional de um hidrogel condutor formado a partir de ligações poliméricas cruzadas.	28
Figura 6: Estrutura do sensor utilizando hidrogel como meio de absorção de íons metálicos presentes em água.....	29
Figura 7: Cadeia polimérica do poliacetileno na estrutura trans (a) e na estrutura cis (b).	31
Figura 8: Estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados [86].	32
Figura 9: Vista tridimensional de um sistema DGT.....	34
Figura 10: Ilustração gráfica da Primeira Lei de Fick.....	36
Figura 11: Diagrama esquemático do DGT montado com uma vista expandida do gel difusivo e o comportamento no seu processo difusivo.	37
Figura 12: Placa de circuito impresso com quatro pares de eletrodos interdigitados.	39
Figura 13: Estrutura química dos compostos utilizados para confecção do hidrogel condutor. a) PEG, b) PEGDa e c) bisfenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (BAPO).	40
Figura 14: Deposição da solução no pocinho sob iluminação de luz vermelha a). Processo de polimerização do hidrogel condutor por luz UV b). Hidrogel condutor polimerizado e cortado c).	41
Figura 15: Estruturas químicas dos compostos utilizados para a confecção das soluções químicas utilizadas para a confecção dos filmes finos para o sistema de detecção de íons de metais pesados em solução. PVK/PBD a), POMA b) e P3HT c).	42
Figura 16: Técnica drop-casting para a produção de filmes fino.....	43
Figura 17: Preparação da amostra para a limpeza por plasma e deposição. Colagem de fitas adesivas de forma a expor somente a região dos eletrodos a); soluções depositadas nas regiões hidrofilizadas, após a limpeza por plasma na região dos eletrodos b).	43
Figura 18: Representação de um vetor rotação com frequência angular constante ω e um sinal sinoidal $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$	45
Figura 19: Diagrama de fasor para dois sinais senoidais $V_1(t)$ e $V_2(t)$	45

Figura 20: Representação de um número complexo z a) e fasor $\tilde{V}$ no plano complexo b) .	46
Figura 21: Dimensões do porta amostra em acrílico para montagem do sistema.	47
Figura 22: Vista tridimensional do sistema matricial de detecção de íons de metais pesados completo a) e sistema de medida elétrica por espectroscopia de impedância inserindo solução iônica no pocinho do porta amostra b) .	48
Figura 23: Estruturas químicas dos compostos utilizados para a produção dos filmes finos para o sistema de detecção de voláteis orgânicos. MWCNT+P4VP a) , PEDOT:PSS+PVP b) , PANI+pTSA c) e [EMI][TFSA]+PVDF d) .	50
Figura 24: Sistema de medida elétrica de impedância e capacitância para detecção de compostos voláteis orgânicos. Câmara metálica para inserção da amostra e vedação dos VOCs a) , vista em corte da câmara e do sensor de detecção de voláteis b) e sistema completo de medida elétrica c) .	50
Figura 25: Representação bidimensional de um conjunto de dados nas coordenadas originais a) e aplicação de 2 componentes principais no caminho da maior e da segunda maior variabilidade dos dados com CP1 e CP2, respectivamente b) .	52
Figura 26: Espectro FTIR para o hidrogel condutor de PEGDa/PEG.	58
Figura 27: Espectro coletado por análise termogravimétrica para o hidrogel de PEGDa/PEG.	59
Figura 28: Teste de ensaio, em duplicata, da capacidade do hidrogel condutor de PEGDa/PEG em absorver água em sua estrutura.	61
Figura 29: Medida elétrica do hidrogel condutor de PEGDa/PEG de impedância na parte Real a) e porta amostra, com eletrodos de contato de ITO, do tipo sanduíche b) .	61
Figura 30: Desenho esquemático da sequência de realização das medidas elétrica com solução de íons de metais pesados e com água ultrapura.	62
Figura 31: Espectros de impedância na Parte Real coletados com solução de íons de metais pesados de Cobalto (Co^{2+}) nas concentrações de 10 ppm a) , 50 ppm b) e 100 ppm c) , em triplicata.	63
Figura 32: Espectros de impedância na Parte Real coletados com solução de íons de metais pesados de Ferro (Fe^{2+}) nas concentrações de 10 ppm a) , 50 ppm b) e 100 ppm c) .	64
Figura 33: Espectros de impedância na Parte Real coletados com solução de íons de metais pesados de manganês (Mn^{2+}) nas concentrações de 10 ppm a) , 50 ppm b) e 100 ppm c) .	66
Figura 34: Imagem ilustrativa da tabela na qual os dados de impedância real coletados pela matriz de sensores foram organizados para a realização da PCA.	67
Figura 35: Gráfico de análise por componentes principais para os íons de metais pesados Co^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} a partir dos dados de impedância Real com o tratamento dos dados, fazendo ($Z'_{\text{ág}}/Z'_{\text{an}}$).	67
Figura 36: Espectros de impedância na Parte Real para os compostos orgânicos voláteis de etanol a) , ácido acético b) , hidróxido de amônio c) e acetona d) na concentração de 5 ppm em função do tempo, coletados na frequência de 10 KHz.	69

Figura 37: Espectros de impedância na Parte real para os compostos orgânicos voláteis de etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d) na concentração de 50 ppm em função do tempo, coletados na frequência de 100 Hz	72
Figura 38: Resposta elétrica em 4 diferentes concentrações para os solventes etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de MWCNT:P4VP.	74
Figura 39: Resposta elétrica em 4 diferentes concentrações para os solventes etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de PEDOT:PSS + PVP.	75
Figura 40: Resposta elétrica 4 diferentes concentrações para os voláteis de etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de PANI:pTSA.	76
Figura 41: Resposta elétrica em 4 diferentes concentrações para os solventes etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de líquido iônico de [EMI][TFSA].	77
Figura 42: Análise por Componentes Principais para 4 diferentes concentrações de voláteis coletadas por espectroscopia de impedância em 100 Hz: 5 ppm a), 10 ppm b), 20 ppm c) e 50 ppm d).	78
Figura 43: Análise por Componentes Principais para 4 diferentes concentrações de voláteis coletadas por espectroscopia de impedância em 10 KHz: 5 ppm a), 10 ppm b), 20 ppm c) e 50 ppm d).	79
Figura 44: Análise por Componentes Principais para 4 diferentes concentrações de voláteis coletadas por espectroscopia de impedância em 10 KHz: 5 ppm a), 10 ppm b), 20 ppm c) e 50 ppm d).	80
Figura 45: Gráfico de análise por componentes principais com os VOCs de etanol, ácido acético, hidróxido de amônio e acetona para todas as concentrações.	81

Lista de tabela

Tabela 1: *Tempo de vida médio de composto e grupos orgânicos voláteis na troposfera...23*

Lista de abreviaturas e siglas

PEN – Poli (naftalato de etileno)

PDMS – Polissiloxano dimetil

PET – Poli (tereftalato de etileno)

DGT – Difusão em filmes finos por gradiente de concentração

PEG – Poli(etileno glicol)

PEGDa – Poli(etileno glicol diacrilato)

BAPO – Óxido de bisfenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino

LED – Diodo emissor de luz

UV – Ultravioleta

PVK – Poli(9-vinicabazol)

PBD – 2-(4-terc-butilfenil)-5-(4-bifenil)-1,3,4-oxadiazol

POMA – Poli(o-metoxianilina)

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

ppm – partes por milhão

VOCs – Compostos voláteis orgânicos

PEDOT:PSS – Poli(3-4 etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonado)

PVP – Polivinilpirrolidona

MWCNT – Nanotubo de carbono de múltiplas paredes

P(4VP) – Poli(4-vinilpirridina)

pTSA – monohidrato de ácido p-toluenosulfônico

[*EMI*][*TFSA*] – 1-Etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil) amida

P(VDF) – Poli(fluoreto de vinilideno)

ITO – Óxido de índio e estanho

Sumário

1	<i>Introdução</i>	12
2	<i>Objetivos</i>	14
3	<i>Revisão bibliográfica</i>	15
3.1	Detecção de metais pesados	15
3.2	Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs).....	19
3.3	Hidrogéis condutores	27
3.4	Polímeros Condutores.....	30
3.5	Difusão em filmes fino por gradiente de concentração (<i>DGT</i>).....	32
3.6	Sensores impedimétricos	37
4	<i>Materiais e métodos</i>	39
4.1	Matrizes de sensores.....	39
4.2	Preparação de hidrogéis condutores	40
4.3	Preparação do gel difusivo de agarose.....	41
4.4	Preparação dos filmes finos para detecção de íons de metais pesados	42
4.5	Deposição de filmes finos orgânicos	43
4.6	Preparação das soluções de íons de metais pesados	44
4.7	Espectroscopia de impedância elétrica.	44
4.8	Montagem do sistema de detecção de metais pesados.	47
4.9	Sistema para detecção de VOCs	48
4.10	Preparação dos filmes finos para detecção de compostos voláteis orgânicos	48
4.11	Montagem do sistema de medida para detecção de VOCs.....	50
4.12	Análise por Componentes Principais (PCA)	51
4.13	Caracterizações do hidrogel condutor de PEGDa/PEG	58
4.14	Medidas elétricas para o sistema de detecção de íons de metais pesados	62
4.15	Medidas elétricas para o sistema de detecção de VOCs.....	68
5	<i>Considerações Finais</i>	82
5.1	Perspectivas futuras	83
	<i>Referências</i>	84
	<i>Trabalho publicado durante o doutorado</i>	94

1 Introdução

O desenvolvimento de sistema de matrizes de sensores tem ganhado grande importância nos últimos anos como dispositivo de sensoramento. Elas possuem um amplo campo de aplicação para os mais diversos meios como instrumento de detecção, monitoramento, controle e classificação. As matrizes de sensores são desenvolvidas para análises mais abrangentes, de forma a fornecer uma informação geral, permitindo uma discriminação dos componentes das amostras bem como a identificação de suas propriedades.

É um sistema composto por um conjunto de unidades sensoriais (eletrodos) nas quais respondem diferentemente para um determinado composto de estudo, através das interações com o analito alvo e, por meio do conjunto de respostas geradas por cada unidade sensora e pela composição dos dados, pode-se realizar a detecção a partir de padrões de respostas, formando assim uma impressão digital de cada composto analisado [1].

A versatilidade do sistema matricial de sensores está nos tipos de sinais que podem ser gerados. Eles permitem construir sistemas para geração de sinais elétricos, de fluorescência e colorimétricos, nos quais são analisados por métodos de reconhecimento de padrão para discriminação e classificação dos analitos. Com isso, os sistemas de matriz de sensores baseados nesse sistema de reconhecimento têm sido amplamente explorados devido ao potencial de detecção e classificação de diversas amostras como metais pesados, proteínas [2], vinhos [3], chás [4], bebidas em geral e até mesmo para amostras mais complexas que envolvem misturas de diferentes elementos [5] (para meios líquido) e compostos orgânicos voláteis[6] , umidade, diferentes aromas de alimentos [7], poluentes ambientais (em meio gasoso) etc.

Comparados com sensores tradicionais, o sistema de matriz de sensores possui um intervalo de detecção amplo, tanto na diversidade de tipos de amostras como em níveis de concentrações e melhoria na eficiência de detecção, com a redução da quantidade de experimentos. Em particular, a parte mais significativa do sistema é a unidade sensora (elemento de sensoramento) na qual integra tanto a parte de reconhecimento como de gerador de informação. No geral, a unidade sensora é projetada com base em estratégias de detecção, que envolve o uso de tipos de materiais como os poliméricos, óxidos metálicos e os materiais sintéticos além da possibilidade de adicionar funcionalizantes nas cadeias dos materiais poliméricos, de forma que possam interagir especificamente com o material de análise etc.

Dada as possibilidades de aplicação, os sistemas de matrizes de sensores tornam-se uma ferramenta de alta relevância e importância e que, o seu desenvolvimento para a detecção e o sensoriamento, especialmente para compostos nocivos à saúde tais como íons de metais e compostos orgânicos voláteis, são de alta relevância para contribuir na melhora da qualidade de vida e do meio ambiente. A seguir, têm-se uma breve descrição dos efeitos que os íons de metais pesados e compostos orgânicos voláteis, elementos esses analisados nesta tese, têm para o meio ambiente e aos seres humanos.

A poluição ambiental causada pela liberação de íons de metais pesados em água e de compostos orgânicos voláteis em ar ambiente, são uma das principais fontes causadoras de doenças graves e severas bem como de alto impacto ambiental [8]. Em meios aquáticos como em lagos, rios e suas nascentes, os metais pesados são elementos contaminantes devido à sua elevada toxicidade, não biodegradabilidade [9] e bioacumulação [10] para a saúde dos seres humanos bem como para todo o ecossistema aquático. No ar ambiente, a exposição aos compostos orgânicos voláteis, do inglês *volatile organic compounds (VOC)* podem causar uma série de irritações [11], dores e desencadear doenças [12] devido a reações em células e moléculas essenciais para o funcionamento dos organismos [13]. Para isso, desenvolver sistemas que possibilitem detectar a presença desses compostos torna-se essencial.

Para os íons de metais pesados, há diversas técnicas disponíveis para detecção e especiação desses elementos. Técnicas como Espectroscopia de absorção atômica (*AAS*), Espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (*ICP-MS*), Espectroscopia de fluorescência de raio-X (*XRF*), Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (*ICP-OES*), Análise de ativação de nêutrons (*NAA*) [14] são algumas das técnicas. Para os compostos orgânicos voláteis (*VOCs*), técnicas como cromatografia gasosa (*GC*), espectroscopia de massa (*MS*), espectroscopia de mobilidade iônica (*IMS*) entre outras são algumas das técnicas utilizadas para diagnóstico e monitoramento de *VOCs* [15]. No entanto, tais técnicas podem ser inviáveis pois possuem elevados custos tanto em equipamento como operacional, inviabilizando o seu uso em situações que demandam um estudo preliminar dos compostos.

2 Objetivos

Em face das problemáticas causadas pelos compostos poluentes, esta tese de doutorado teve como objetivo desenvolver um sistema de detecção para tais compostos por matrizes de sensores, a partir de eletrodos interdigitados em placa de circuito impresso, e aplicar em dois sistemas de estudos distintos. Um sistema, para a detecção de metais pesados em água e outro sistema para detecção de compostos orgânicos voláteis, a partir de medidas elétricas por espectroscopia de impedância elétrica. Em cada unidade sensora da matriz, utilizou-se filmes fino com diferentes propriedades elétricas e estruturas, possibilitando obter diferentes respostas elétricas aos compostos avaliados e, a partir dos dados gerados, realizar análises estatísticas multivariadas (Análise por Componentes Principais) para avaliar a distinção e a separação das informações dos diferentes tipos de compostos em diferentes concentrações e, portanto, realizar o sensoriamento dos elementos a partir dos sistemas desenvolvidos.

3 Revisão bibliográfica

Nesse capítulo serão introduzidos os conceitos relacionados aos elementos poluentes alvos do sensoriamento pelas matrizes de sensores propostos por este trabalho, como os íons de metais pesados e os compostos voláteis orgânicos, assim como para os componentes que formam o sistema de detecção como os hidrogéis condutores e difusão em filme fino por gradiente de concentração.

3.1 Detecção de metais pesados

Os metais pesados, segundo IUPAC (2002), são metais presentes em diversos meios como em água e solo em baixa fração, à nível traço (concentração $< 100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ou 100 ppm), liberados nas formas dissolvidas ou particuladas por atividades vulcânicas (correspondendo à 80% da quantidade natural), por queimas florestais e atividades biogênicas (outros 20%) e por atividades antropogênicas [16]. Os metais pesados é uma classe particular de metais baseada nos parâmetros densidade e número atômico, com valores acima de $4\text{-}5 \text{ g/cm}^3$ e 22-34 e 40-52, respectivamente [17], destacados na Fig. 1.

São elementos com densidade 4-5 vezes maior que a da água que, em concentração à nível traço, são importantes para o controle e regulação biológica, por exemplo, os elementos do 4º período da tabela periódica como o vanádio, que é essencial para o bom funcionamento de enzimas, o selênio para a produção e funcionamento dos hormônios, o níquel para o crescimento celular, o ferro no transporte de oxigênio nas células sanguíneas e nos processos de oxirredução na mitocôndria, o cobalto para o auxílio de processos catalisadores na proteína B12, são uns dos exemplos de benefícios que, uma parte dos compostos metálicos, são essenciais para o corpo humano [18]. No entanto, diversas atividades, especialmente industriais, contribuem significativamente na liberação e no aumento da concentração desses elementos bem como de outros que, mesmo em baixas concentrações, são altamente tóxicos.

O mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e arsênio são um dos que são altamente tóxicos e sua liberação agrava severamente o meio ambiente. As principais fontes de liberação dos íons que chegam até os seres vivos são provenientes de atividades industriais de mineração, de beneficiamento por via processos químicos, de cosméticos, agrícolas por fertilizantes e

pesticidas dentre outros [19], tornando, portanto, umas das principais fontes de poluição ambiental.

1																	7						
1 H Hidrogênio 1,008																	7 He Hélio 4,003						
3 Li Lítio 6,941	2 Be Berílio 9,012																	13 B Boro 10,811	14 C Carbono 12,011	15 N Nitrogênio 14,007	16 O Oxigênio 15,999	17 F Fluor 18,998	18 Ne Neônio 20,180
11 Na Sódio 22,990	12 Mg Magnésio 24,305																	13 Al Alumínio 26,982	14 Si Silício 28,086	15 P Fósforo 30,974	16 S Enxofre 32,065	17 Cl Cloro 35,453	18 Ar Argônio 39,948
19 K Potássio 39,098	20 Ca Cálcio 40,078	21 Sc Escândio 44,956	22 Ti Titânio 47,867	23 V Vanádio 50,942	24 Cr Cromo 51,996	25 Mn Manganês 54,938	26 Fe Ferro 55,845	27 Co Cobalto 58,933	28 Ni Níquel 58,693	29 Cu Cobre 63,546	30 Zn Zinco 65,380	31 Ga Gálio 69,723	32 Ge Germanio 72,640	33 As Arsênio 74,922	34 Se Selênio 78,960	35 Br Bromo 79,904	36 Kr Criptônio 83,803						
37 Rb Rubídio 85,468	38 Sr Strôncio 87,62	39 Y Ítrio 88,906	40 Zr Zircônio 91,224	41 Nb Níbio 92,906	42 Mo Molibdênio 95,94	43 Tc Técnetio 98,906	44 Ru Rutênio 101,07	45 Rh Ródio 101,07	46 Pd Paládio 106,42	47 Ag Prata 107,868	48 Cd Cádmio 112,411	49 In Índio 114,818	50 Sn Estanho 118,710	51 Sb Antimônio 121,760	52 Te Telúrio 127,60	53 I Iodo 126,905	54 Xe Xenônio 131,29						
55 Cs Césio 132,905	56 Ba Bário 137,327	57-71 Lantanídeos	72 Hf Háfio 178,49	73 Ta Tântalo 180,948	74 W Tungstênio 183,84	75 Re Rênio 186,207	76 Os Ósmio 190,23	77 Ir Írídio 192,225	78 Pt Platina 195,084	79 Au Ouro 196,967	80 Hg Mercúrio 200,59	81 Tl Tálio 204,384	82 Pb Chumbo 207,2	83 Bi Bismuto 208,980	84 Po Polônio 209	85 At Ástato 210	86 Rn Radônio 222						
87 Fr Frâncio 223	88 Ra Rádio 226	89-103 Actinídeos	104 Rf Rutênio 261	105 Db Dubnio 262	106 Sg Seabórgio 266	107 Bh Bório 264	108 Hs Háscio 277	109 Mt Meitnerio 278	110 Ds Darmstádio 285	111 Rg Roentgenio 282	112 Cn Copernício 285	113 Nh Nihônio 286	114 Fl Fleróvio 289	115 Mc Moscóvio 290	116 Lv Livermório 293	117 Ts Tenessio 294	118 Og Oganessônio 294						
57 La Lantânio 138,905	58 Ce Cério 140,12	59 Pr Praseodímio 140,908	60 Nd Néodímio 144,24	61 Pm Promécio 144,913	62 Sm Samário 150,36	63 Eu Európio 151,964	64 Gd Gadolínio 157,25	65 Tb Terbio 158,925	66 Dy Dissprósio 162,50	67 Ho Hólmio 164,930	68 Er Érbio 167,259	69 Tm Tulio 168,934	70 Yb Ítrio 173,054	71 Lu Lutécio 174,967									
89 Ac Actínio 227	90 Th Tório 232,038	91 Pa Protactínio 231,036	92 U Urânio 238,029	93 Np Neptúlio 237,048	94 Pu Plutônio 244,064	95 Am Americônio 243,061	96 Cm Cúrio 247,070	97 Bk Berkelio 247,067	98 Cf Califórnia 251,080	99 Es Einsteinio 252,083	100 Fm Férmio 257,103	101 Md Mendelevio 258,10	102 No Nobelio 259,108	103 Lr Lawrêncio 262,109									

Figura 1: Tabela periódica com os elementos metais pesados em destaque de acordo com os parâmetros densidade, número atômico e toxicidade. Elaborado pelo autor.

Os metais pesados são compostos químicos não biodegradáveis, capazes de promover bioacumulação, incrementando a concentração dos metais ao longo do tempo nos organismos, nos quais podem facilmente entrar no corpo humano por fontes internas, tais como por ingestão de alimentos e água, e por fontes externas, pelo meio ambiente. Essa fácil transferência torna a contaminação por íons de metais pesados, uma séria preocupação de saúde pública e segurança ambiental. Quando os metais pesados alcançam fontes de água e o solo, eles podem contaminar toda uma cadeia de alimentação. Ao consumir plantas e vegetações e principalmente através da ingestão de água contaminada, os seres humanos e animais podem absorvê-los podendo levar ao processo de bioacumulação [20]. A bioacumulação é o processo de acúmulo gradual de tais substâncias numa taxa maior de absorção comparada à taxa de eliminação pelo organismo, elevando sua concentração e, portanto, acarretando uma série de efeitos nocivos e tóxicos em vários tecidos do corpo humano e órgãos [21].

Exposições à altas doses pode induzir doenças neuropsiquiátricas como fadiga, ansiedade e outros efeitos relacionadas à perda cognitiva, especialmente em crianças. A toxicidade desses elementos está relacionada com a reação dos íons com os sistemas biológicos por doação eletrônica de um ou mais elétrons formando cátions metálicos em sítios de ligação de macromoléculas essenciais para o funcionamento de órgãos e tecidos, acarretando os efeitos tóxicos e levando à disfunções gastrointestinais, nos rins e no sistema imune, distúrbios no sistema nervoso acarretando doenças como Parkinson e mal de Alzheimer, lesões vasculares, cânceres e até malformações congênitas [22].

Os íons de metais pesados também contribuem significativamente na produção de radicais livres, na qual esses radicais são átomos ou compostos que possuem número ímpar de elétrons em sua órbita mais externa, liberando esse átomo para reagir. Essas espécies reativas captam elétrons de outros átomos vizinhos convertendo-o em um segundo radical livre, produzindo uma reação em cadeia, causando, com isso, rupturas biológicas em células [23] (Fig. 2). Com todos os efeitos negativos e nocivos à saúde que os íons de metais pesados provocam, o desenvolvimento de sistemas de detecção desses elementos torna-se uma ferramenta essencial e fundamental para prevenção de doenças e de melhoria na qualidade de vida.

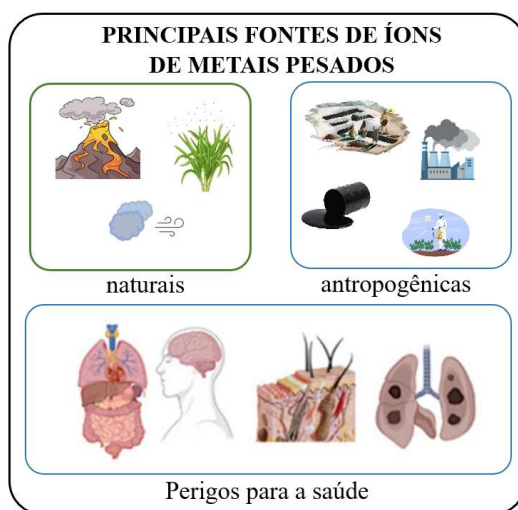


Figura 2: Principais fontes naturais e antropogênicas de íons de metais pesados e os riscos à saúde. Elaborado pelo autor.

Diferentes técnicas analíticas têm sido desenvolvidas e consolidadas e utilizadas em vários laboratórios de análise como espectroscopia de absorção atômica para determinação de elementos à nível traço (*AAS*) [24], espectroscopia de plasma indutivamente acoplada (*ICP-MS*) [25], espectroscopia de ruptura induzida por laser (*LIBS*) como técnica de análise e

monitoramento de *HMI* em meio aquoso [26], análise por ativação com nêutrons (*NAA*) [27], espectroscopia de emissão por plasma-óptico indutivamente acoplado (*ICP-OES*) [28] entre outros. No entanto, essas técnicas possuem elevados custos tanto em equipamento, dada a sua complexidade de uso bem como operacionalmente, demandando treinamento pessoal para operá-las além da necessidade de acoplamento com outras técnicas cromatográficas para especiação dos íons metálicos, bem como a de requerer elevadas quantidade de amostras dificultando, portanto, o procedimento de análise e de detecção. Por esses pontos mencionados, o desenvolvimento de dispositivos de baixo custo operacional e de fácil análise torna-se relevante, em uma primeira análise, para verificação da presença de íons de metais pesados em meio aquoso e em pequenas porções de amostras e de fácil manuseio, possibilitando maior agilidade na detecção.

Katiyar et al desenvolveram um sistema de detecção de Cd^{2+} e Pb^{2+} a partir de placa de circuito eletrônico com eletrodos impressos para realização da detecção dos íons e suas concentrações por análises eletroquímicas através de medidas elétricas voltamétricas [29]. Li et al desenvolveram sistema de sensoramento portátil para detecção de Cu^{2+} em água a partir eletrodos personalizados de um módulo de circuito miniaturizado na qual aplicou um potencial constante e as aquisições de dados foram obtidos a partir de pequenas variações no sinal de correntes elétricas, com os dados transmitidos via bluetooth a partir de uma eletrônica embarcada para transferência de dados para dispositivo com Android [30]. Gupta et al realizaram o desenvolvimento de um sensor portátil para detecção de íons de Pb^{2+} em água a partir de medidas elétricas por espectroscopia de impedância, fazendo uma relação linear da resistência elétrica do material do sensor, na presença do íon, com a concentração de íons de Pb^{2+} , em um intervalo de concentração de íons de 0,001 nM à 1 M. Ainda, Radovanic et al produziram um sensor portátil contendo um analisador de impedância conectado à um computador e uma plataforma sensora de múltiplas camadas com eletrodos de ouro para a determinação da concentração de Cd^{2+} a partir de medidas de capacitância, com a mesma aumentando à medida que aumenta a concentração do íon [31].

Os dispositivos sensores para aplicação na detecção de metais pesados em água desenvolvidos por filmes finos, como unidade sensor, torna-se uma alternativa interessante, pois há muitas vantagens quanto à capacidade de uso de diferentes tipos de materiais, como orgânicos (polímeros conjugados, nano compósitos orgânicos,) inorgânicos (óxidos metálicos, nitretos,) e combinações com outros compostos (dopantes) a fim de modular o nível de detecção, seletividade, sensibilidade e ainda em diferentes plataformas (flexíveis, rígida) e modelos de dispositivos (transistores, impedimétricos, potenciométricos). A partir das

escolhas de diferentes tipos de materiais para cada amostra de interesse, que possibilita uma maior capacidade do dispositivo em detectar a presença dos íons metálicos em meio líquidos, ainda se torna possível aplicar em um sistema matricial de sensores.

O sistema matricial de sensores de filmes finos para detecção de metais pesados, emprega o conceito de seletividade e sensibilidade cruzada, formado por unidades sensoriais distintas a partir da deposição de diferentes materiais de filmes fino em cada unidade, sob eletrodos interdigitados. Através da condutividade elétrica do eletrodo, o sistema matricial coleta um padrão de resposta elétrica para cada amostra por meio de processamento dos dados por ferramentas estatísticas, para diferentes concentrações [32].

Para este trabalho, foi desenvolvido um sistema matricial de sensores composto por 4 pares de eletrodos interdigitados sobre uma placa de circuito impresso, nos quais, sobre os eletrodos, foram depositados filmes fino de materiais poliméricos de diferentes estruturas e interações com os íons de metais pesados de maneira a gerar diferentes respostas a partir de medidas elétricas por espectroscopia de impedância e analisadas pelo método por componentes principais.

3.2 Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs)

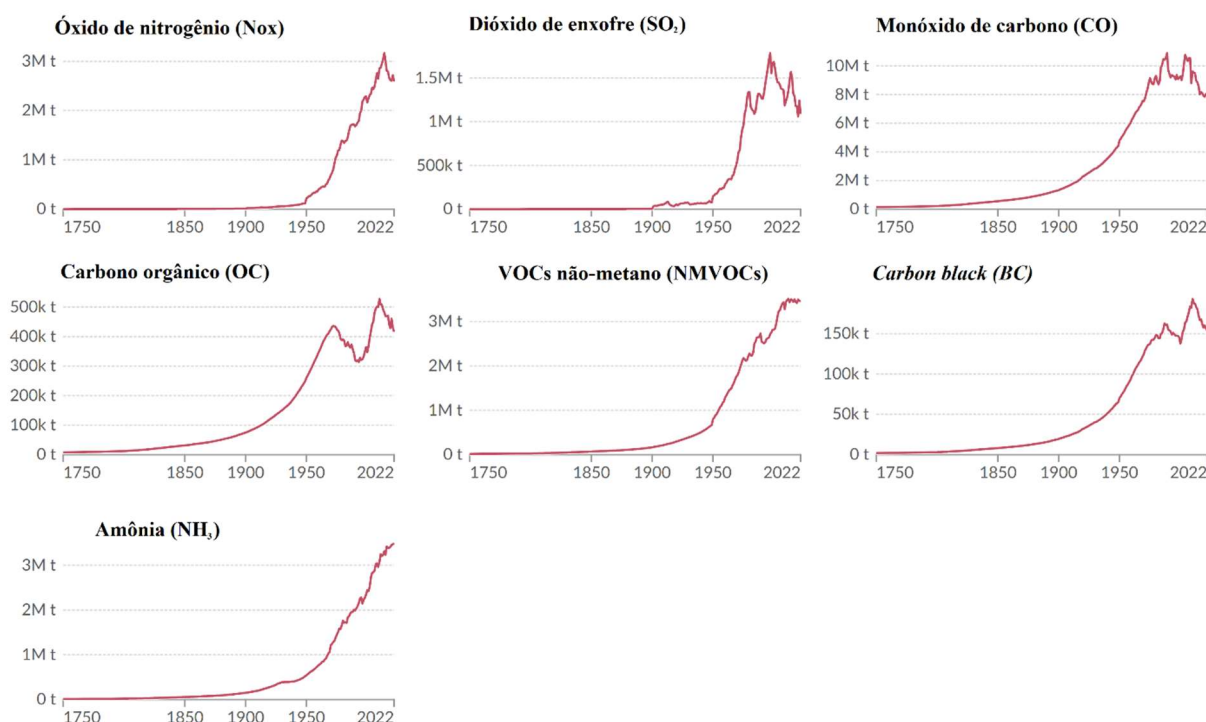
Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são uma classe de líquido orgânico químico existentes, de baixa massa molecular (<300 Da), propriedades odoríferas e de alta pressão de vapor ($\geq 0,01$ kPa à 20°C), que contém carbono em sua estrutura incluindo os álcoois, os aldeídos, os hidrocarbonetos e os ácidos orgânicos, com exceção do monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonetos e carbonatos metálicos e carbonetos de amônia [33] [34]. As fontes de produção dos VOCs podem ser divididas em fontes biológicas e antropogênicas. Os voláteis de origem biológica são liberados em grandes quantidades por vegetações, animais ou por microrganismos, sendo a vegetação a maior produtora de VOCs biogênicos, a partir de processos metabólicos e de decomposição que, interagem o com ar atmosférico por processos fotoquímicos, reduzindo assim seu tempo de vida, no ar atmosférico, entre poucas horas à alguns meses, devido às reações, que os removem da atmosfera, com o radical nitrato (NO_3) e ozônio (O_3). Estima-se que em torno de 20% do carbono atmosférico absorvido pela vegetação sejam devolvidos para a atmosfera na forma de VOCs [35] [36]. Um dos compostos biogênicos com alta produção são os isoprenóides, composto por C_5 , onde a sua forma química mais liberada na atmosfera é dada por isopreno

(2-metil-1,3-butadieno) a partir de folhagens de vegetações de uma grande quantidade de vegetais, durante o processo de fotossíntese.

A química da atmosfera é fortemente influenciada pela concentração de isopreno, uma vez que ele interfere na capacidade oxidativa da atmosfera, promovendo a reciclagem de radicais hidroxila (OH), produção fotoquímica de ozônio (O_3) na baixa atmosfera (troposfera) e no ciclo do carbono, bem como promover estabilidade térmica das plantas, sua floração e proteção contra estresses abióticos (elementos não vivos como vento, radiação, temperatura etc) [37] [38]. Já os voláteis liberados por atividades antropogênicas, possuem maiores contribuições na liberação para a atmosfera. Em sua maioria, são compostos originados de combustíveis fósseis (carvão, gás e óleo) e por outros solventes.

Nas últimas décadas as atividades humanas geraram impactos que influenciaram diretamente a vida na Terra. Tais atividades causaram mudanças geográficas (a partir de urbanização), mudanças ambientais e biológicas (como poluição atmosférica e o desenvolvimento dos seres vivos, respectivamente). Além disso, houve um grande aumento nas emissões de VOCs devido ao avanço das atividades industriais, principalmente com o período de globalização, como observado na Fig. 3, para alguns compostos liberados no território brasileiro, segundo o site Our World Data Explorer. Estes VOCs liberados, são oriundos da produção de resíduos químicos e de gases emitidos na atmosfera (como VOCs) [39] [40].

Emissões de poluentes atmosféricos no Brasil



Fonte: Community Emissions Data System (CEDS) 2024

Figura 3: Evolução temporal da liberação de VOCs no território brasileiro até o ano de 2022 retirado da fonte: Banco de dados *Our World in Data* pelo sistema comunitário de dados de emissão em maio/2024.

A intensificação da industrialização e urbanização são os principais condutores pelo crescimento da emissão de VOCs a partir queima de combustíveis fósseis por automóveis, atividades agropecuárias e industriais para a produção de tintas, pesticidas, cosméticos, *sprays*, aerossóis etc. Esses produtos contêm, em sua composição, substâncias derivadas do petróleo (tolueno, benzeno, etilbenzeno, isobutano entre outros) que, quando submetidos a elevadas temperaturas são volatilizados e, portanto, promovendo a emissão de diferentes VOCs para a atmosfera [41].

Em indústrias, em que utilizam solventes em seus processos de utilização e fabricação de produtos como tintas plásticas, pesticidas, aerossóis, tabaco, a liberação de VOCs para o ar é principalmente dada pelo uso de compostos orgânicos com diferentes propriedades químicas e físicas (alcanos, cetonas, aldeídos, ésteres e hidrocarbonetos halogenados), com a etapa de evaporação dos solventes orgânicos sendo a principal, especialmente para tintas e aerossóis. Outros usos industriais, abrangem a fabricação de produtos farmacêuticos, de limpeza de

superfícies metálicas, extração de óleos e de impressão, assim como por uso de carvão, onde em muitos locais o utilizam como matriz energética como na China, que consome 50,5% do carvão global disponível, emitindo majoritariamente etano e em menor proporção, o propano [42] [43]. A produção e armazenamento de combustíveis fósseis líquidos resultam na liberação de uma grande variedade de gases orgânicos como em plataformas que extraem e manipulam óleos em fases iniciais de tratamento, liberando altas quantidades de hidrocarbonetos como metano, etano, butano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos e cicloalcanos, emitindo para a atmosfera durante processos como de coqueamento (policondensação de carbonos de resíduos pesados para a produção de compostos mais leves) com $0,4 \text{ kg/m}^3$ e em processos de catálise com $0,25 - 0,63 \text{ kg/m}^3$ de VOCs [44]. Emissões de VOCs a partir da combustão interna de motores pelo escapamento de automóveis é outra grande fonte.

Os compostos emitidos pelos escapamentos do automóveis são dados principalmente por alceno, aldeído e por aromáticos onde, em média para um veículo movido à gasolina padrão, a quantidade total emitida é em torno de 40 mg/km , com esses compostos afetando fortemente a camada de ozônio [45]. A queima de biomassa para limpeza e preparo da terra para plantio, é outra fonte de liberação de voláteis orgânicos à atmosfera de alto impacto, afetando ciclos biogeoquímicos, climas e a saúde humana. Sua queima, além de afetar irradiação direta e indireta do Sol no solo, também afeta o processo de produtividade primária (de fotossíntese e respiração vegetal natural) e o crescimento florestal [46]. Em outra atividade industrial em que países como o Brasil, o seu desenvolvimento é essencial para a economia do país, a agricultura, onde o uso de pesticidas é um dos componentes essenciais para o cultivo e desenvolvimento agrícola, o subproduto liberado pelos mesmos, são um dos principais contribuintes na emissão de VOCs.

São produtos com alta capacidade de volatilização no ambiente atmosférico, com liberação desde o processo de sua produção até o seu uso na lavoura, liberando um grande número de solventes da sua composição como formaldeído, benzeno, tolueno, tricloroetileno, diclorometano etc, tornando-o assim um emissor de grande impacto ambiental em reservas ambientais e cidades e, como principal emissor de VOCs em regiões de grandes atividades agrícolas [47]. Na China, o país que mais faz uso de pesticidas e 4 vezes mais que o segundo país que mais utiliza pesticidas (Estados Unidos), libera $0,18 - 25$ quilotoneladas/ano (variando de acordo com atividade agrícola da região) de VOCs, oriundos somente pelo uso de pesticidas [48]. Todas essas liberações de VOCs, principalmente por atividades antropogênicas, impactam negativamente a qualidade do ar afetando, portanto, todo o ecossistema.

A maleficência pelos VOCs à saúde humana e ao meio ambiente como um todo está relacionado, além dos fatores como a taxa de reação com os radicais OH, taxa de fotólise e outros, mas também com o tempo de vida dos compostos voláteis no ambiente, intrinsicamente relacionado com a efetividade da atmosfera em remover e decompor os compostos, sua concentração no ar, aumentando ou diminuindo a capacidade de dissolução dos VOCs e sua densidade. Na tabela 1 mostra o tempo de vida dos VOCs na troposfera para vários compostos, onde para os compostos proveniente de atividades antropogênicas, o tempo de vida é maior do que os compostos de origem biogênica, impactando a vida humana e o meio ambiente [49].

Tabela 1: Tempo de vida médio de composto e grupos orgânicos voláteis na troposfera. Ref [50]

Composto	Tempo de vida médio
<i>Alcanos</i>	<i>Meses – dias</i>
Etano	2,5 meses
Propano	2,5 semanas
<i>n</i> -pentano	4 dias
<i>Alcenos</i>	<i>Dias – horas</i>
Eteno	1,5 dias
Propeno	11 horas
1-Buteno	10 horas
<i>Compostos cíclico</i>	<i>Semanas – horas</i>
Ciclopentano	2 semanas
Metilciclohexano	2 dias
Ciclohexano	3 horas
<i>Compostos aromático</i>	<i>Semanas – horas</i>
Benzeno	2 semanas
Tolueno	2 dias
1,3,5 – trimetilbenzeno	7,5 horas
<i>Composto biogênicos</i>	<i>Horas – minutos</i>
Isopreno	3 horas
α -pineno	4 horas
limoneno	30 minutos

Os problemas causados por muitos VOCs à saúde humana são diversos, podendo causar à nível epidemiológico como problemas e alterações renais, hematológicos, neurológicos, hepáticos, doenças respiratórias, irritação mucosa, desencadear diferentes tipos de cânceres, tumores e tuberculose, até em níveis mais críticos de concentração e tempo de exposição, onde

afeta a formação e desenvolvimento de crianças ainda no período de gestação como aborto espontâneo, nascimento abaixo do peso e até mesmo má formação de órgãos (defeitos congênitos) [51]. Ainda, para o meio ambiente, os efeitos de VOCs por atividade antropogênica, pode promover a redução da camada de ozônio estratosférico (essencial para filtragem de luz UV do tipo B) e contribuição para formação de ozônio de nível terrestre (nocivo à saúde). Os VOCs também potencializam o crescimento do aquecimento global, pois os gases podem absorver luz Solar da região do infravermelho, aumentando sua concentração em regiões mais próximas do solo [52]. Em resposta às mudanças ambientais como temperatura, luz, inundações e secas, plantas podem emitir VOCs de maneira descontrolada, afetando seus mecanismos de polinização, defesa com insetos, comunicação planta-planta etc. Portanto, frente aos efeitos nocivos dos compostos voláteis orgânicos, o desenvolvimento de sistemas de monitoramento e detecção desses compostos são essenciais e vitais para a manutenção e qualidade de vida.

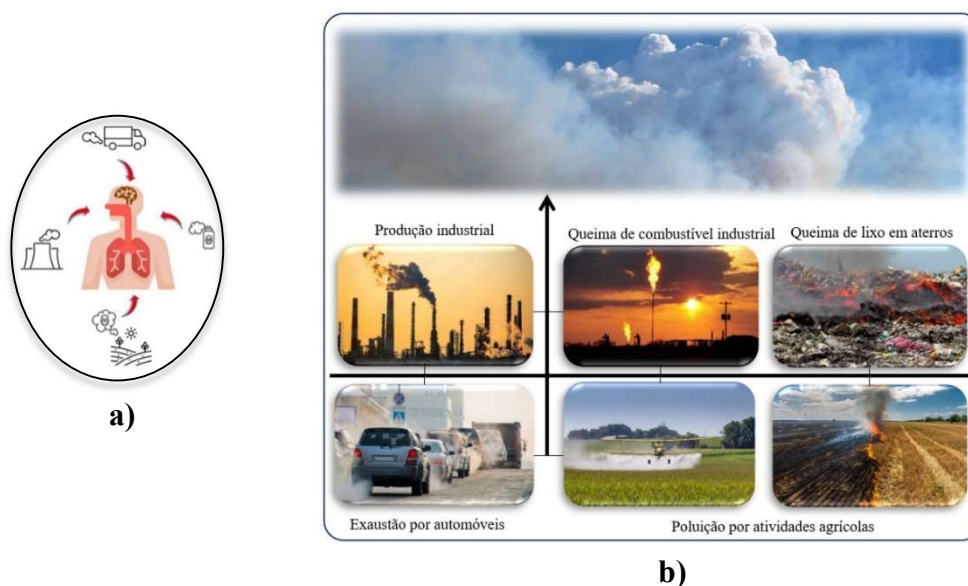


Figura 4: Principais fontes emissoras de VOCs que atingem os seres humanos no seu cotidiano (a) e ao meio ambiente (b). Elaborado pelo autor.

Existem diversas técnicas que foram desenvolvidas para detecção, especiação e controle de VOCs como cromatografia gasosa [53] (GC), detecção de fotoionização (PID)[54], detector de ionização de chamas (FID) [55], micro extração de fase sólida [56](SPME), espectrometria de massa de reação de transferência de prótons (PTR-MS) [57] e dessorção termal [58](TD) são umas das técnicas analíticas amplamente utilizadas e consolidadas em laboratórios. Esses métodos usados para monitoramento e especiação demandam tempo de análise e preparação de amostra e custo relativamente elevado, o que pode impossibilitar uma resposta mais

imediate e rápida para uma primeira análise sobre existência ou inexistência do composto volátil no local de interesse [59]. Portanto, o estudo e o desenvolvimento de sensores com design reduzido, baixo custo operacional e de produção com boa seletividade e estabilidade, torna-se uma tarefa essencial.

Fundamentalmente, o processo de detecção dos voláteis inicia-se com reconhecimento e interação das moléculas do volátil com a unidade sensor do dispositivo, através de uma ampla gama de forças, partindo das mais fracas (Van der Waals) às mais fortes (ligações covalentes e iônicas) e forças entre esses dois extremos como interações ácido-base de Lewis, ligações de halogênios, transferência de cargas e por outras forças não-específicas [60]. Em vista disso, os receptores (elementos constituintes da unidade sensorial do dispositivo) são partes importantes, pois são responsáveis pelo reconhecimento e ou detecção dos compostos alvos. Com os progressos no desenvolvimento de novos materiais, o avanço no desempenho dos sensores tem sido cada vez maior. Diversas abordagens para a detecção de compostos voláteis tem sido desenvolvidas e estudadas, a saber, abordagens eletroquímicas (resistiva, capacitiva), transistores, ópticos, colorimétricos dentre outros, graças aos avanços nos processos de fabricação à níveis micrométrico e nanométricos das unidades sensoriais [61].

Sensores eletroquímicos do tipo resistivo são sensores baseados em reações oxidativas/redutivas a partir da interação com as moléculas do VOC, seguido pelo sua difusão para a interface do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica, composta, seja por eletrólito sólido, líquido ou gasoso ou condutor iônico, na qual esse mecanismo de sensoriamento depende de reações eletroquímicas nos eletrodos, que promove a transferência de cargas e fluxo de corrente de acordo com a concentração do VOC [62] [63]. Seu modo de operação pode ser por amperometria, a partir da corrente de redox, ou potenciometria, a partir da medida da diferença de potencial que, podem ser realizados por ciclos voltamétricos, onde sinalizam-se picos específicos distintos para cada VOC, a partir dos processos oxidativos e redutivos [64]. Os sensores quimocapacitivos compostos por uma camada dielétrica entre dois eletrodos que, sob à exposição ao VOC, varia sua capacitância intrínseca do material devido à modulação das suas propriedades dielétricas e ou espessura [65]. Esse modelo de dispositivo permite incorporação de diferentes materiais como os poliméricos isolantes, na qual tem recebido uma atenção especial devido a facilidade de processamento e deposição dos filmes bem como a variabilidade de materiais disponíveis e sua facilidade em realizar modificações químicas para adequação de afinidade química com os VOCs bem como realizar detecção em baixas concentrações de VOCs. O uso de transistores de efeito de campo (*FET*) é outro modelo de dispositivo possível para aplicação de detecção de VOCs onde, o dispositivo

controla o fluxo de cargas elétricas entre dois eletrodos (dreno e fonte) através da regulação da condutividade do semicondutor do canal. A aplicação para detecção de VOCs pode-se basear a partir da análise das suas características elétricas (tensão limite, mobilidade, *subthreshold swing* etc) quando em exposição ao volátil, permitindo detectar e quantificar através de múltiplos parâmetros, avaliando a variação dos principais mecanismos de funcionamento do FET como armadilhamento de cargas, dopagem por alteração dos arranjos moleculares das camadas (para materiais orgânicos) e pelos processos de injeção/extração de cargas elétricas nas interfaces eletrodos/camada semicondutora [66]. A possibilidade de uso de uma ampla gama de materiais também é outro ponto positivo para este modelo de sensor, incluindo os nanotubos, filmes fino de silício ou nanofios e os poliméricos. Ainda na lista de dispositivos para sensoramento de VOCs, tem-se os sensores *SAW* (*surface acoustic wave*). Seu princípio de funcionamento é baseado a partir de uma onda estacionária em uma dada frequência entre dois eletrodos interdigitados com um material piezoelétrico que, sob exposição ao VOC, a frequência das ondas acústicas são moduladas por causa da mudança da condutividade, stress, carga de massa e o efeito viscoelástico de materiais como grafeno, polímeros, nanotubo de carbono etc a partir da exposição ao VOCs [67] [68]. Os sensores ópticos é outra classe de dispositivos para detecção de VOCs a partir da interação via radiação nas faixas dos comprimentos de ondas do infravermelho, do visível ou do ultravioleta, com o feixe de luz incidindo em uma célula contendo uma amostra de VOCs e o mesmo sofrendo absorção ou emissão dada a presença da amostra, variando a quantidade de luz captada pelo detector, possibilitando, com isso, categorizar os voláteis de uma forma direta a partir da mudança da resposta óptica [60].

E por último, como exemplos de modelos de dispositivos desenvolvidos para detecção de VOCs, destaca-se os colorimétricos na qual são sensores ópticos que detectam a presença do composto a partir da mudança na coloração da luz com a presença da amostra devido à mudanças físicas ou químicas do ambiente. Existem os colorimétricos tradicionais compostos por 3 canais de luz no visível RGB até os que utilizam um espectro mais amplo de ondas e combinações de onda da região visível a partir do infravermelho próximo à região do ultravioleta [69]. A partir dos exemplos citados acima, a gama de dispositivos desenvolvidos para a detecção de VOCs são extensos e variados, nos quais permitem ser montados numa plataforma matricial, com diversas unidades sensoriais. Esse sistema tem sido cada vez mais estudado e explorado pois permitem extrair dados relevantes e importantes nas tarefas de detecções complexas e arbitrárias com parâmetros incertos [70].

O sistema matricial de sensores, é uma importante ferramenta para análise e identificação de analitos, sejam líquidos e gases. Comparado com sensores unitários, na qual depende da seletividade particular ao analito de estudo, o sistema matricial são usados para suprir essa limitação de sensoriamento convencional, levando em consideração as interações cruzadas simultâneas, seja para um analito ou um complexo, por várias unidades sensoriais, com o objetivo de criar um padrão único ou impressão digital da amostra [71].

3.3 Hidrogéis condutores

O estudo para o desenvolvimento de novos materiais com novas capacidades e funcionalidades evolui constantemente graças aos novos conhecimentos adquiridos e acumulados, pelo desenvolvimento de novas tecnologias bem como pela necessidade de desenvolvimento frente aos novos desafios, a partir de compostos condutores orgânicos, inorgânicos, óxidos metálicos, à base de carbono e polímeros condutores, para aplicações em diferentes áreas como na engenharia, na saúde ou na ciência como um todo.

Diferentes materiais e compostos com propriedades elétricas/optoeletrônicas, biocompatíveis/ biorreabsorvíveis, flexíveis/extensíveis possibilitam o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos inteligentes com capacidades à respostas físicas (temperatura, campos magnético e elétrico, pressão etc), químicas (pH, gases, oxidação/redução etc) e biológicas (anticorpos, enzimas, antígenos etc) [72]. Em dispositivos vestíveis, displays dobráveis e *touch*, painéis solares, para aplicações em dispositivos para diferentes aplicações em sensoriamento, tem sido o caminho para o futuro do desenvolvimento e construção de dispositivos eletrônicos versáteis e inteligentes que, em menos de uma década, novas arquiteturas e propriedades elétricas, possibilitaram o desenvolvimento de novos *designs*, miniaturização, robustez e baixo custo de produção e operacionalização [73] [74].

Os hidrogéis são uma classe de materiais úmidos e maleáveis, composto por cadeias poliméricas ligadas por ligações cruzadas através de ligações covalentes, pontes de hidrogênio e por outros ligantes, produzindo uma estrutura tridimensional, formando uma matriz tridimensional [75]. Sua rede 3D, possui uma elevada capacidade de absorção e de retenção de uma fração significativa de água e fluídos biológicos devido a hidrofobicidade dos seus grupos funcionais e pela presença de grupos polares hidrofílicos como OH , $COOH$, NH_2 , $CONH_2$ etc, que também contribuem na resistência à dissolução da estrutura, fortalecendo as ligações cruzadas na sua rede (Fig. 5) [76]. Em sua estrutura há uma composição de até 90%

de água, que pode ser modulada durante sua sintetização, proporcionando ajustes que modificam suas propriedades tanto mecânica (dureza, elasticidade, fluidez) como elétricas (de isolante à condutor) bem como a partir da escolha dos materiais de sua composição.

Os hidrogéis possuem uma gama vasta de materiais que podem ser utilizados na construção da sua matriz. Materiais gelatinosos (Gelatina), agar, quitosana, polissacarídeos extraídos de algas (alginatos) dentre outros, para a formação de uma matriz com ligações cruzadas através de pontes de hidrogênio. Numa gama mais ampla de uso, estão os materiais sintéticos, que produzem uma matriz a partir de ligações cruzadas produzidas através dos acrilatos (metil acrilato, etil acrilato, 2-metil-acrilato, e-etil acrilato), dos ácidos acrílicos e seus derivados (poli(acrilamida) (PAM), poli(N-isopropil acrilamida) (PNIPAM), ácido poliacrílico (PAA), ácido poli(metacrílico) (PMAA)), dos sulfonatos de vinil (sulfonato de vinil de potássio e sulfonato de vinil de sódio) e por outros materiais como hidroquinina, poli(etileno glicol) (PEG), poli(dopamina) (PDA), poli(vinil pirrolidona) (PVP) e poli(vinil álcool) (PVA) [77].

Todas as opções de composições, aplicações e de capacidade de expansões em novas aplicações, tornou-se uma frente ampla de estudos e análise desenvolvendo uma linha de pesquisa sólida e crescente, especialmente a partir do ano de 2015, como indicado na Fig. 4. Devido às extensas configurações de construção e desenvolvimento dos hidrogéis condutores, a sua aplicação é, de igual modo, vasto e rico, o que eleva os hidrogéis condutores à um patamar de materiais de alta relevância especialmente para a área de sensoriamento.

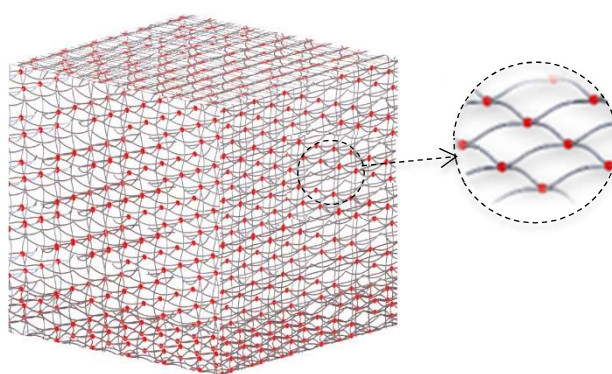


Figura 5: Representação de uma estrutura tridimensional de um hidrogel condutor formado a partir de ligações poliméricas cruzadas. [Elaborado pelo autor.](#)

Dispositivos desenvolvidos para aplicação em sensores eletrônicos/optoeletrônicos como camada *soft* biocompatíveis/biorreabsorvíveis tem ampliado o escopo da eletrônica

flexível/extensível para uma nova classe de sistemas bioeletrônicos *soft* como meio de interface com superfícies e meios complexos, quando aplicados em biossensores sob a pele humana (produzindo sinais eletrônicos a partir extensão/flexão dos hidrogéis) e em meios líquidos (a partir da retenção de elementos iônicos e biológicos), respectivamente [78]. Sua distinta capacidade de absorção de elementos de interesse em sua estrutura interna, impulsionou o desenvolvimento deste trabalho, a partir da absorção de íons de metais pesados em meio líquido, confinando-os internamente a sua robusta estrutura pois, sua porosidade promove uma retenção elevada de íons, aumentando em volume e promovendo a transmissão desses elementos, favorecendo assim as medidas elétricas a partir da aplicação de sinais elétricos, como ilustrado na Fig. 5.

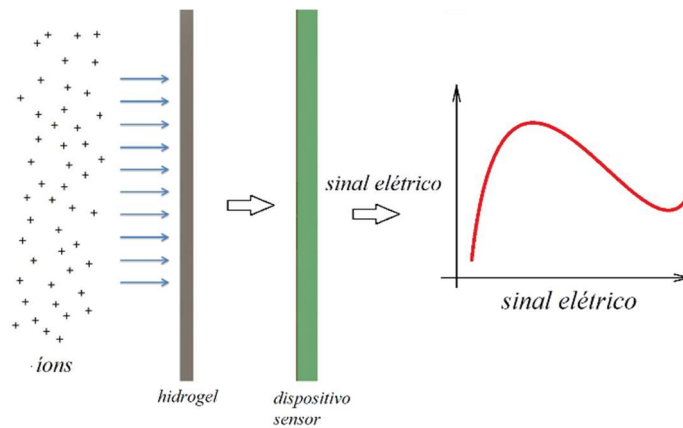


Figura 6: Estrutura do sensor utilizando hidrogel como meio de absorção de íons metálicos presentes em água. [Elaborado pelo autor.](#)

A sua propriedade condutora está na presença de água e pela composição de polímeros condutores e por polieletrólitos, podendo ainda aumentar e modular a condutividade elétrica com a adição de sais como elementos dopantes tais como NaCl, LiCl, Cu^{2+} , nanotubos de carbono, óxido de grafeno, nanopartículas de ouro[79]. Por polímero condutores, tal como por poliacetileno halogenado, sua condutividade é originada pela mobilidade dos portadores de carga introduzidos pelos complexos π das cadeias poliméricas devida sua estrutura ser formada por ligações simples e duplas alternadas [80].

Os hidrogéis condutores formados por polieletrólitos, modelo esse utilizado neste trabalho para o sistema de detecção de íons de metais pesados, podem ser classificados em 3 grupos: policátions, poliânions e polianfólitos. Eles possuem capacidade de interação com sais, solventes e macromoléculas tornando um material ideal para aplicação em tecidos artificiais [81], baterias [82], células de combustíveis [83] e especialmente em dispositivos

eletrônicos para sensoriamento. Os polieletrólitos são polímeros que contêm grupos iônicos ou ionizáveis em sua estrutura, numa quantidade substancial. Eles podem ser catiônicos, aniônicos ou anfólitos (que contêm ambas as cargas, positiva e negativa) que, mesmo em baixas concentrações os hidrogéis exibem alta condutividade iônica devido à sua elevada concentração de contra-íons móveis. Além do mais, a estrutura tridimensional facilita a movimentação dos íons. Em concentrações altas, os hidrogéis promovem uma rápida dissociação de íons devido aos grupos laterais polares do material estar altamente carregados [84], [85].

3.4 Polímeros Condutores

Ao modificar o poli (trans-acetileno) com iodo, o filme produzido teve sua condutividade aumentada em cerca de sete ordens de magnitude. Este trabalho resultou num artigo publicado em 1977 que foi considerado o marco inicial dos polímeros condutores. O reconhecimento final pelo trabalho desse grupo, por parte da comunidade científica internacional, culminou com a concessão do Prêmio Nobel de Química em 2000 aos doutores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa.

Desde então, muitos pesquisadores em todo o mundo ingressaram no estudo de polímeros condutores, descobrindo novos polímeros ou modificando outros já conhecidos. Como resultado dessa maratona científica, os polímeros que antes eram vistos apenas como materiais isolantes passaram a concorrer com materiais condutores em inúmeras aplicações. A partir de então, trouxeram-se novas perspectivas de aplicações dada a nova gama de possibilidades derivadas das novas características desses polímeros como transferência de cargas, condutividade elétrica, blindagem eletromagnética, armadilhamento e liberação de biomolécula, possibilitando o desenvolvimento de sensores, transdutores biossensores, dispositivos emissores de luz, painéis solares e outros dispositivos [86].

A característica básica dos polímeros condutores, também chamados de polímeros conjugados, é a presença, entre os carbonos da sua cadeia principal, de ligações simples alternadas com ligações duplas ($-CH = CH - CH = CH -$) ao longo de toda sua cadeia, como na Fig. 7.

A estrutura eletrônica dos polímeros pode ser determinado pela simetria da cadeia. Esses polímeros podem exibir propriedades metálicas (condutoras) ou semicondutoras. A estrutura eletrônica em polímeros condutoras é determinada pelo número e pelos tipos de átomos dentro

da unidade de repetição (cadeia simétrica). Um exemplo clássico de polímero é o *cis*-poliacetileno e *trans*-poliacetileno ($-CH$)_n, mostrada na Fig. 6.

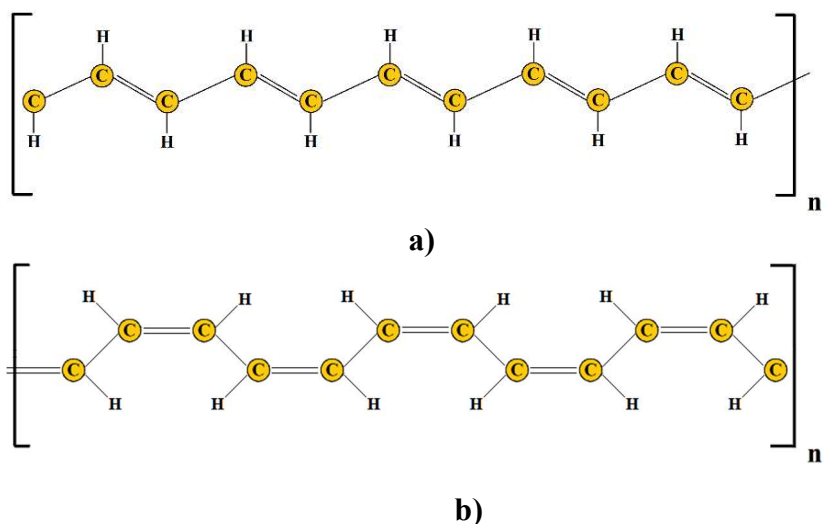


Figura 7: Cadeia polimérica do poliacetileno na estrutura *trans* (a) e na estrutura *cis* (b).
Elaborado pelo autor.

Devido às sucessivas sobreposições dos orbitais moleculares dos átomos de carbono, os elétrons são deslocalizados ao longo da estrutura dos polímeros conjugados, o que fornece o caminho para a mobilidade de carga ao longo da cadeia principal. Há uma ampla gama de polímeros com essas características que amplamente são aplicados para o sensoriamento dos mais diversos compostos. As estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados são mostradas na Fig. 7.

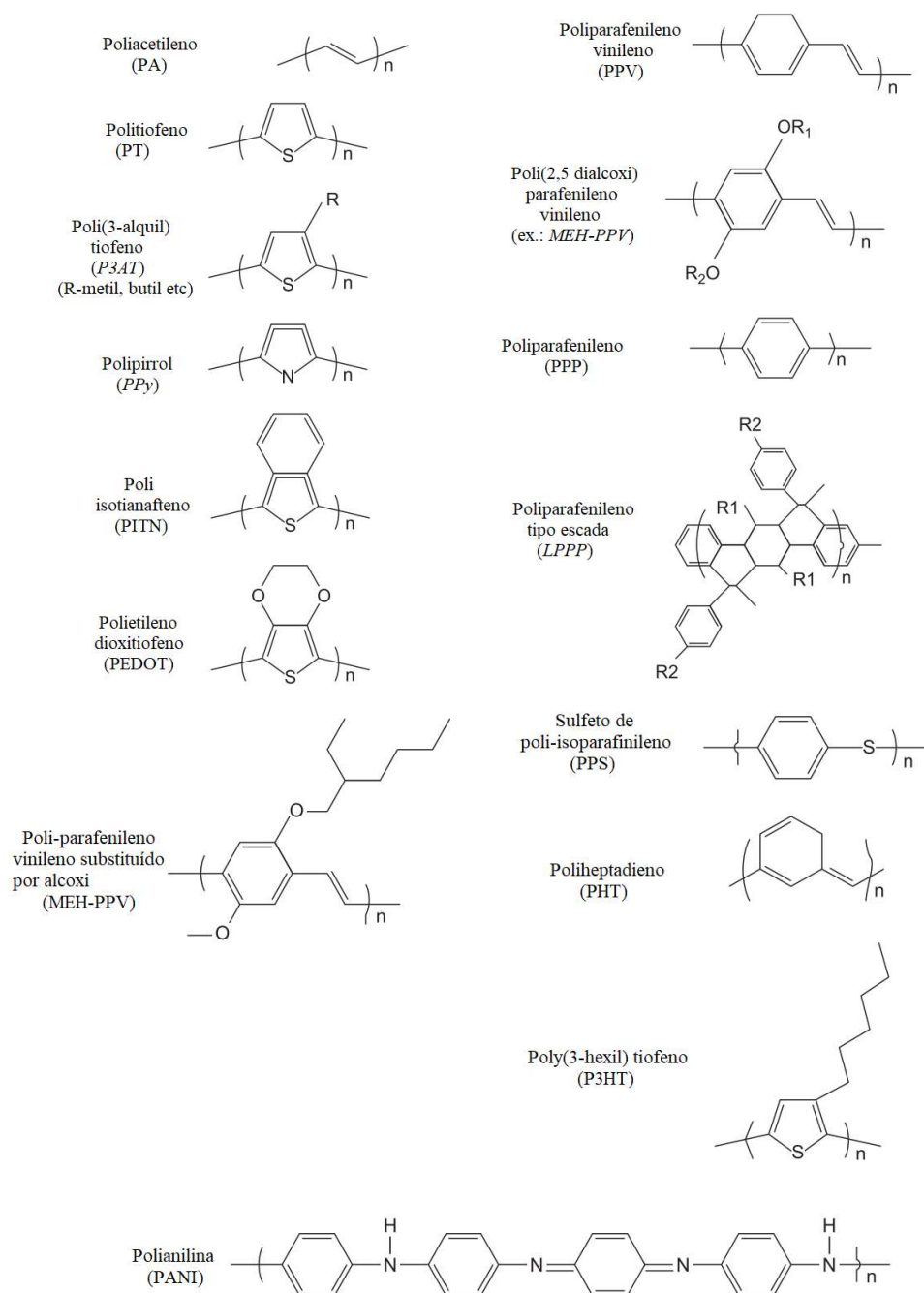


Figura 8: Estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados. Ref. [87].

3.5 Difusão em filmes fino por gradiente de concentração (DGT)

A técnica por difusão em filmes fino por gradiente de concentração (*DGT* do inglês *diffusive gradient in thin films*) é uma técnica analítica que foi desenvolvida por Bill Davison e Hao Zhang na década de 90 (1993) na Universidade de Lancaster, na Inglaterra. Eles estudaram os efeitos do tempo de imersão, espessura da camada difusiva, agitação da mostra, temperatura, pH, força iônica e saturação do agente ligante no dispositivo DGT. Calcularam

as eficiências de eluição na resina para os íons de *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn* e *Cd*, utilizando ácido nítrico na concentração de 2 mol. L^{-1} . Realizaram ensaios *in situ* na água marinha de Menai Straits no Reino Unido e, no oceano atlântico, para a determinação de *Mn*, *Fe*, *Zn* e *Cd*.

É uma técnica desenvolvida para medição de espécies lábeis presentes em água. O *DGT* separa as espécies lábeis metálicas, eliminando a necessidade de coleta e armazenamento de amostras, reduzindo potenciais erros de artefato associados com elementos de não interesse que podem acarretar mudanças e indefinição de espécies metálicas alvo do estudo, através da sua difusão em hidrogéis difusivos em concentração à nível de $< 10^{-3} \text{ M}$ [88].

O dispositivo *DGT* é um amostrador passivo simples que promove o acúmulo de substâncias dissolvidas de maneira controlada. Possui aplicação em diversas áreas de pesquisa, dentre elas, na determinação de concentrações e monitoramento, *in situ*, de espécies inorgânicas lábeis, especiação química de soluções, avaliação da biodisponibilidade em águas e solos, a partir de concentrações médias/tempo, para a detecção de metais traço, uma fonte potencial na poluição ambiental e, também aplicada na indústria, especialmente, a indústria mineradora e em ambientes aquáticos fluviais e marinhos.

O dispositivo *DGT* completo é composto por uma montagem, em sequência, de uma membrana filtrante, gel difusivo e resina composta por gel ligante. A membrana filtrante tem por finalidade proteger a integridade do gel difusivo e evitar entupimento por materiais particulados. O gel difusivo é um material permeável e inerte em relação aos analitos. A sua presença garante que, quando o dispositivo for imerso em sistema líquido com movimento convectivo descontrolado (como em águas de rios e mares), os experimentos e medidas sejam independentes das variações do fluxo. O gel ligante (resinas ligantes) é um componente para promover ligações químicas com os elementos de interesse do meio líquido.

Os géis são alocados e encaixados sobre uma tampa e fixados por uma base plástica (pistão) (Fig. 8). O conjunto montado é imerso em meio líquido capturando os elementos presentes em meio líquido, acumulando-os na resina ligante.

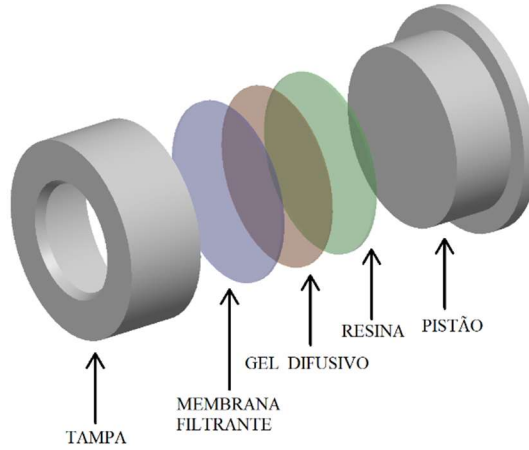


Figura 9: Vista tridimensional de um sistema DGT. Elaborado pelo autor.

Seu princípio de funcionamento é baseado na 1ª Lei de Fick de difusão (Eq.1). O fluxo difusional $\vec{J}$ das espécies do analito é proporcional ao gradiente de concentração que se difundem através da camada difusiva (gel difusivo).

$$\vec{J} \propto -\nabla C \quad (1)$$

Pela camada difusiva, de espessura conhecida e inerte às substâncias, a transferência de massa dos componentes de uma mistura é passiva e ocorre numa direção, antiparalela, perpendicular à superfície, partindo de alta concentração de massa para baixa concentração de massa, oposto ao gradiente de concentração, em regime estacionário. Pela Lei de conservação de massa dos elementos presentes em solução (íons), tem-se, de acordo com Eq. 2 [89].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (2)$$

com C a concentração de íons em solução, um campo de concentração escalar $C(x, y, z, t)$. Em um dado volume, delimitado pela sua superfície, têm-se os íons saindo do mesmo, de maneira que o termo $\partial C / \partial t < 0$. Os íons que saem do volume divergem, a partir da sua superfície, gerando um $\nabla \cdot \vec{J} > 0$, de modo que, somando esses dois fatores, obtêm-se valor nulo. Portanto, pode-se realizar a igualdade indicada na Eq. 3 a seguir [90].

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

No sistema *DGT*, o processo de difusão de íons em meio aquoso, na maioria dos casos, ocorre em um regime estacionário e, portanto, a componente da variação da concentração no tempo é nula ($\Delta C/\Delta t = 0$), e considerar apenas as componentes espaciais x, y e z . Se o fluxo é unidirecional, pode-se considerar uma coordenada apenas, como a coordenada x , e assim tem-se que o fluxo é dado por:

$$J = D \left(-\frac{dc}{dx} \right) \quad (4)$$

com D , o coeficiente de difusão das espécies metálicas em cm^2/s

Para uma solução iônica de concentração conhecida C_i difundindo em um gel de espessura conhecida d , o fluxo, portanto, é dado por:

$$J = -D \cdot \frac{C_i}{d} \quad (5)$$

O transporte de espécies através da solução para o gel ligante acontece por difusão molecular através do gel difusivo, onde realiza o controle da taxa global de transporte de massa dos elementos para o gel ligante, em qualquer hidrodinâmica da solução. A ligação do analito ao adsorvente assegura a formação de um gradiente de concentração entre a solução e o gel ligante [91].

Seu princípio de funcionamento é baseado na 1ª Lei de Fick de difusão (ilustrado na Fig. 10 com a concentração *vs* distância, que é a espessura do gel difusivo), que descreve, na forma de equação diferencial, a difusão de matéria em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico.

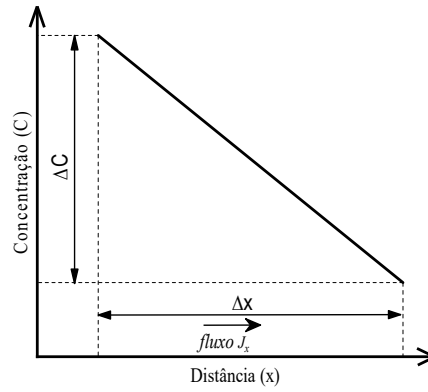


Figura 10: Ilustração gráfica da Primeira Lei de Fick. Elaborado pelo autor.

Nesta situação, estabelece-se um gradiente de concentração, produzindo um fluxo de partículas que tendem a homogeneizar a solução e uniformizar a concentração. Para a técnica *DGT*, as equações podem ser estabelecidas da seguinte forma:

O fluxo difusional F das espécies do analito que se difundem através da camada difusiva (gel difusivo) é expresso por:

$$F = D \cdot (C_b - C') \cdot \Delta d^{-1} \quad (6)$$

onde, D é o coeficiente de difusão do gel, C_b é a concentração do íon na solução externa, C' é a concentração no íon na resina e Δd é a espessura do gel difusivo.

Simplificando a Eq. 6, assumindo que os íons entram em equilíbrio com a resina através de uma forte ligação. Assim, a concentração C' é efetivamente nula. Assim:

$$F = D \cdot (C_b) \cdot \Delta d^{-1} \quad (7)$$

Por definição de fluxo, $F = M \cdot (At)^{-1}$, com M a massa do analito, A a área do pistão do dispositivo (onde a solução entra para o dispositivo) e t o tempo, a Eq. 2 pode ser reescrita como:

$$M = (DC_b At) \cdot \Delta d^{-1} \quad (8)$$

Para a determinação da massa M do analito e, a partir disso, determinar a concentração C_b do metal na solução externa pela Eq. 9 a seguir [92].

$$C_b = (M \Delta d) \cdot (DA t)^{-1} \quad (9)$$

A camada difusiva, de espessura conhecida e inerte às substâncias, é composta de um filtro de ésteres mistos de celulose (filtro protetor) e um gel de poliacrilamida-agarose. E como agente ligante emprega-se a resina Chelex-100 imobilizada em gel de poliacrilamida-agarose [93].

No interior do sistema *DGT*, o processo difusivo ocorre com um fluxo de íons que se difundem a partir da solução iônica para a resina adsorvente através da camada do gel difusivo de agarose, gerando, no interior do gel, um gradiente constante de concentração com ilustrado na Fig. 11.

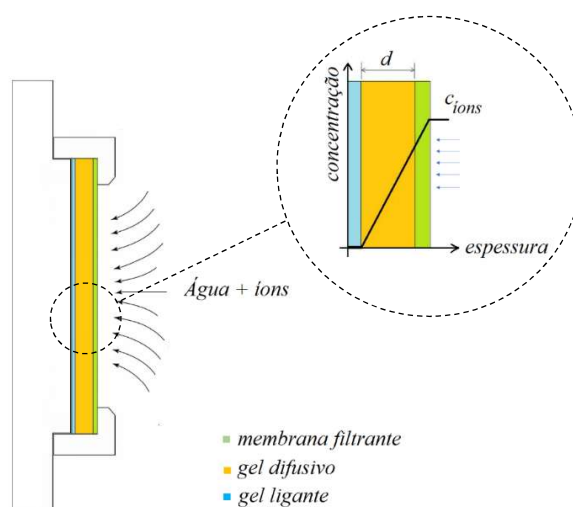


Figura 11: Diagrama esquemático do DGT montado com uma vista expandida do gel difusivo e o comportamento no seu processo difusivo. Elaborado pelo autor.

3.6 Sensores impedimétricos

Para as mais diversas aplicações em detecção, discriminação e monitoramento de compostos, especialmente os nocivos ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos, a necessidade de desenvolvimento de sensores tem se tornado essencial para o controle e manutenção da qualidade de vida. Os íons de metais pesados e os compostos orgânicos voláteis são um dos exemplos de elementos liberados constantemente em sistemas aquáticos e no ar, respectivamente, e em muitas das vezes, em dosagens capazes de impactar negativamente todo o sistema vivo. Sua aplicação pode ser estendida também para análise e controle de qualidade de alimentos e bebidas, análises clínicas e farmacêuticas [94] [95] etc.

Em face dessas necessidades, os sensores impedimétricos podem ser uma excelente alternativa.

Eles são uma classe de sensores que, em conjunto com técnicas analíticas, que já estão consolidadas devido ao alto grau de confiabilidade com baixo limite de detecção e boa sensibilidade, podem ser empregados como um sistema auxiliar de detecção em busca de reduzir o impacto causado por elementos poluentes. Seu princípio de detecção é baseado nas respostas elétricas coletadas por diferentes técnicas tais como potenciometria, voltametria, amperometria e por espectroscopia de impedância de diferentes materiais nos eletrodos como filmes finos poliméricos depositados sobre eletrodos, que responde a presença de diferentes analitos, gases, moléculas de DNA e enzimas, bactérias ou outros compostos de interesse [96] [97]. A língua eletrônica é um modelo de sensor impedimétrico amplamente utilizado para sensoriamento em meio líquido. É um dispositivo multissensorial composto por uma matriz de sensores não específico e de baixa seletividade que permite correlacionar os sinais elétricos de maneira a gerar um padrão de resposta de forma global, através do conjunto de respostas geradas por todos os eletrodos. Ela é baseada no sistema gustativo da língua humana, imitando os sentidos químicos humanos correlacionando os sinais elétricos com a habilidade humana de distinguir e comparar gostos (doce, azedo, amargo, salgado e umami) e obter, com isso, uma assinatura característica única para cada analito de interesse, seja ele orgânico ou inorgânico e compostos biológicos [98]. Neste trabalho, os dados foram coletados por espectroscopia de impedância, utilizando-os em seguida para determinação de uma assinatura e separação de informação, tornando possível a distinção de um composto ao outro. A seguir será feita uma contextualização dos princípios da espectroscopia de impedância.

4 Materiais e métodos

Nesse capítulo serão descritos os procedimentos experimentais de preparação de amostras, equipamento para a realização das medidas elétricas, métodos utilizados na manipulação dos materiais e descrição dos procedimentos para a montagem dos aparatos para realização dos experimentos com os sistemas de detecção de íons de metais pesados em solução e para detecção de compostos voláteis orgânicos.

4.1 Matrizes de sensores

O dispositivo sensor matricial utilizado neste trabalho foi uma placa de circuito impressa comercial projetada por alunos do laboratório de pesquisa onde esse trabalho foi desenvolvido (Unesp – IGCE). O processo de produção dessas placas foi por fotolitografia, sobre uma placa de fenolite comercial coberta, somente em uma única face, por uma camada de cobre. As trilhas de cobre formam propriamente os eletrodos interdigitados que ainda foram recobertas por uma fina camada de ouro para proteção contra oxidação e desgaste além de promover melhoramento no contato entre eletrodo-filme fino sobre eles. A seguir, na figura 12 tem-se o desenho de uma placa de circuito composta por 4 pares de eletrodos.

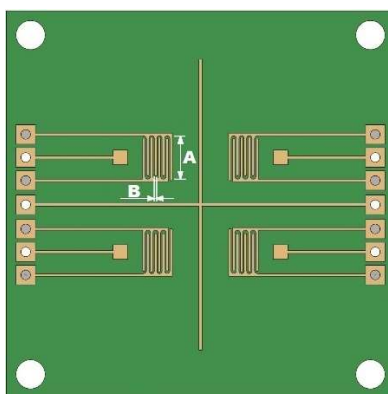


Figura 12: Placa de circuito impresso com quatro pares de eletrodos interdigitados.

Elaborado pelo autor.

As dimensões dos eletrodos interdigitados são, aproximadamente, $A = 4,8$ mm (comprimento do canal), $B = 0,16$ mm (largura do eletrodo). Fazendo a relação comprimento/largura (W/L), tem-se o valor de 255. Os benefícios da utilização desse modelo

de placa está na alta reprodutibilidade de fabricação dos eletrodos se comparado com outros métodos de fabricação como serigrafia, evaporação térmica de metais etc.

4.2 Preparação de hidrogéis condutores

Para a confecção dos hidrogéis condutores, utilizaram-se os polieletrólitos polietileno glicol diacrilato (PEGDa) de massa molecular 575 e polietileno glicol (PEG) de massa molecular 200, ambos da marca Sigma Aldrich e misturou-se numa proporção de 1:2, respectivamente. Para a formação da sua rede estrutural, fez-se o uso do fotoiniciador BAPO (97% de pureza) da marca Sigma Aldrich, responsável por promover ligações das cadeias laterais dos polieletrólitos e, portanto, formar a estrutura tridimensional do hidrogel condutor. A concentração do fotoiniciador foi de 0,67%, em massa, sobre a mistura PEGDa:PEG. Após a adição do fotoiniciador, o frasco da solução foi envelopado com papel alumínio para evitar uma pequena polimerização da solução sob a exposição à luz ambiente [99]. A seguir, na Fig. 13, têm-se as estruturas químicas dos compostos utilizados para a fabricação do hidrogel condutor.

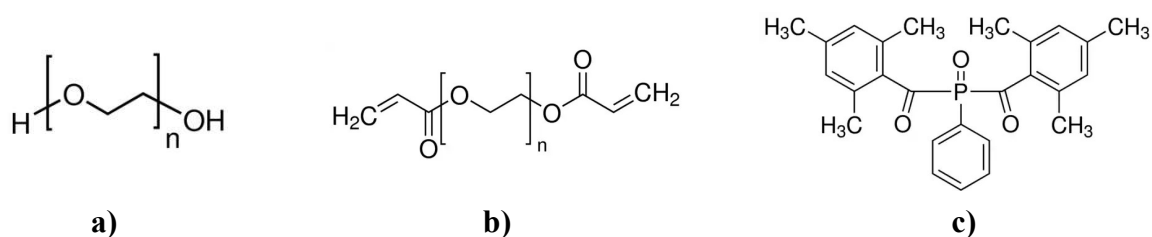


Figura 13: Estrutura química dos compostos utilizados para confecção do hidrogel condutor. a) PEG, b) PEGDa e c) bisfenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (BAPO). Ref. Sigma Aldrich.

Após a confecção da solução, cortou-se lâminas de vidro de forma que fosse possível confeccionar um hidrogel com diâmetro de 25 mm, que posteriormente será posicionado no porta amostra. Com duas lâminas separadas por um espaçador de espessura 0,6 mm em formato de U, prendeu-as com clips formando assim um pequeno reservatório para inserção da solução. Com uma seringa com agulha, inseriu-se a solução no pequeno reservatório formado pelas lâminas de vidro [Fig. 14.a)]. O processo de inserção da solução no pocinho foi realizado com luz ambiente apagada e somente com a lâmpada bulbo LED vermelha de 7W na bancada acesa. Em seguida, iluminou-se a solução com uma luz UV distanciada por

aproximadamente 10 cm por 8 minutos [Fig. 14.b)]. Após esse período, formou-se o hidrogel condutor através da polimerização da solução [Fig. 14.c)].

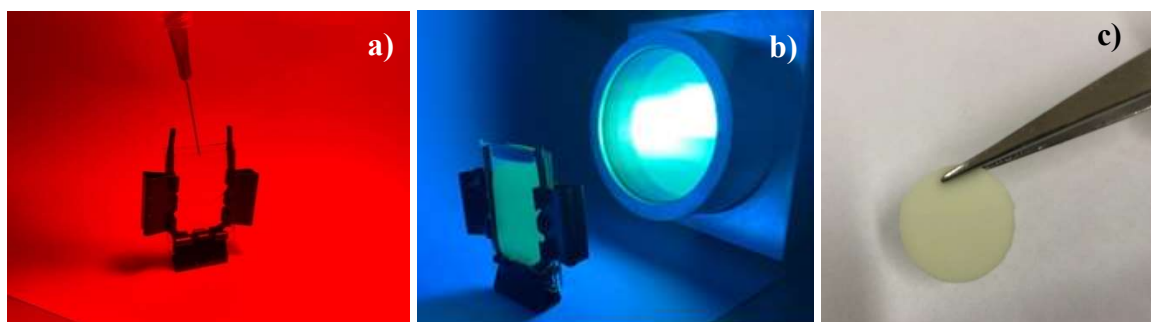


Figura 14: Deposição da solução no pocinho sob iluminação de luz vermelha a). Processo de polimerização do hidrogel condutor por luz UV b). Hidrogel condutor polimerizado e cortado c). Elaborado pelo autor.

4.3 Preparação do gel difusivo de agarose

Previamente à confecção do gel de agarose, construiu-se um mini reservatório com duas placas de vidro paralelas, separadas com um espaçador de 0,8 mm, semelhante à usada para a confecção do hidrogel condutor, mostrado na Fig. 13. Após a construção do mini reservatório, colocou-o na estufa à 85 °C para aquecer até à temperatura da solução de agarose. Após essa etapa, confeccionou-se o gel difusivo de agarose utilizando a agarose do tipo biologia molecular, com fator de eletroendosse (EEO) mínimo de 0,12, da marca Vivantis. Dissolveu-se a agarose à 1,5% de concentração, em água ultrapura, que foi aquecida previamente à 85 °C. Por 10 minutos, agitou-se a solução, no agitador magnético com base aquecida e ajustada à 85 °C. Após esse período, inseriu-se a solução por entre as placas paralelas de maneira uniforme, evitando a formação de bolhas de ar e manteve na estufa por 45 minutos. Após esse período, tirou o conjunto da estufa e deixou esfriar à temperatura ambiente, para em seguida retirar a agarose e cortar em formato circular para colocação posterior no porta amostra.

4.4 Preparação dos filmes finos para detecção de íons de metais pesados

Para a confecção dos filmes finos, utilizaram-se soluções químicas a partir de materiais poliméricos. Com o dispositivo sensor contendo 4 pares de eletrodos, confeccionaram-se 3 diferentes soluções, sendo que 1 par de eletrodo foi utilizado como eletrodo branco (sem material). Para o eletrodo 1, utilizou-se a solução de PVK e PBD (PVK/PBD). Para o eletrodo 2, a solução POMA e para o eletrodo 3, a solução de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). A solução de PVK/PBD foi confeccionada misturando na proporção 1:1, desses materiais, à 0,5% de concentração, em tolueno. A solução de POMA foi confeccionada à 1% de concentração, dissolvida em clorofórmio. E para solução de P3HT, dissolveu-se o polímero em tolueno à 0,2% de concentração. Após a confecção das soluções, deixaram-se agitando em um agitador magnético, a partir de uma barra magnética em cada frasco de solução, até dissolução completa. A seguir, na Fig. 15, têm-se as estruturas químicas dos compostos.

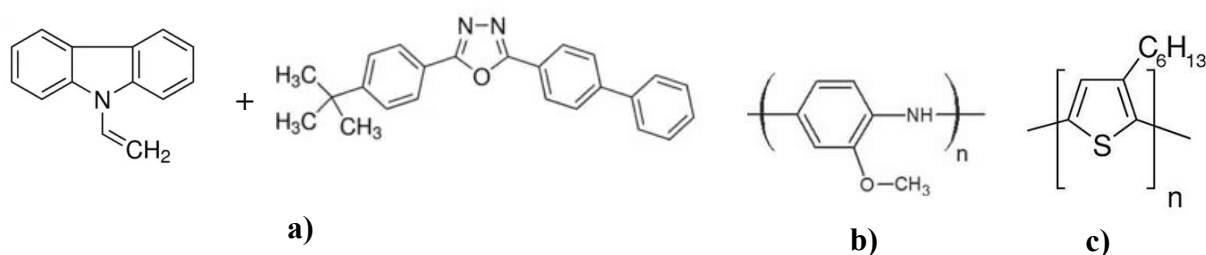


Figura 15: Estruturas químicas dos compostos utilizados para a confecção das soluções químicas utilizadas para a confecção dos filmes finos para o sistema de detecção de íons de metais pesados em solução. PVK/PBD **a)**, POMA **b)** e P3HT **c)**. Ref.: Sigma Aldrich.

O método de deposição por *drop-casting* é um método simples e de fácil manuseio para deposição de soluções químicas orgânicas e inorgânicas para a formação de filmes fino. A técnica consiste em aplicar uma pequena quantidade de solução em pequenas áreas de interesse, na superfície do substrato, utilizando pequenos volumes, na ordem de μL , evitando desperdício de material, devido a uma aplicação localizada e específica. Após a deposição da solução, realizou-se o processo de evaporação do solvente via sistema de temperatura controlada em estufa à vácuo. Na Figura 16 têm-se o esquemático das etapas da técnica.

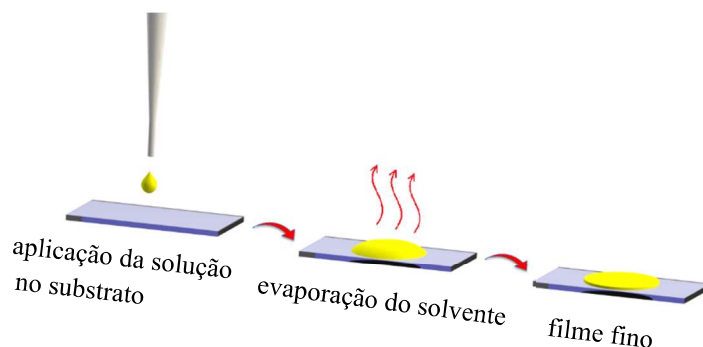


Figura 16: Técnica *drop-casting* para a produção de filmes fino. Elaborado pelo autor.

4.5 Deposição de filmes finos orgânicos

Para a confecção dos filmes fino, utilizou-se o método *drop-casting*. Antes de iniciar a deposição, realizou-se a limpeza da amostra da matriz de sensor em 3 passos. Primeiro passo, limpeza com detergente em água corrente para remoção de gorduras. Segundo passo, limpeza com álcool isopropílico em cuba ultrassônica por 15 minutos para remoção de outros contaminantes. O terceiro e último passo, foi a limpeza da superfície da amostra por plasma. Antes de efetuar esse passo, colou-se fita adesiva (Fita Mágica marca Scotch™ 3M) nos locais fora da região dos eletrodos, deixando somente os eletrodos expostos para a limpeza por plasma, para que, ao realizar o processo de deposição das soluções nos eletrodos, haja uma melhor adesão do material, tornando somente a região dos eletrodos mais hidrofílicas, melhorando a adesão da solução e evitando assim seu espalhamento para o eletrodo vizinho. Na Figura 17, têm-se as etapas da limpeza do terceiro passo e a deposição da solução sobre os eletrodos.

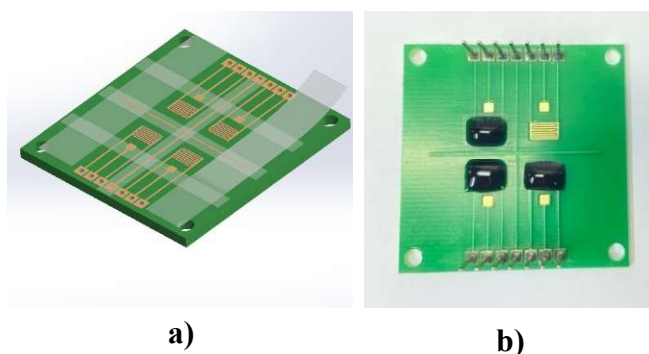


Figura 17: Preparação da amostra para a limpeza por plasma e deposição. Colagem de fitas adesivas de forma a expor somente a região dos eletrodos **a)**; soluções depositadas nas regiões hidrofilizadas, após a limpeza por plasma na região dos eletrodos **b)**. Elaborado pelo autor.

4.6 Preparação das soluções de íons de metais pesados

As soluções iônicas utilizadas foram produzidas a partir dos compostos: Cloreto de Manganês ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - peso molecular $197,90 \text{ g.mol}^{-1}$) para solução de íons de Mn^{2+} , Cloreto de Cobalto II Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - peso molecular $237,93 \text{ g.mol}^{-1}$) para solução de íons de Co^{2+} e Cloreto de Ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - peso molecular $270,30 \text{ g.mol}^{-1}$) para solução de íons de Fe^{2+} . Os sais utilizados foram da marca Labsynth LTDA. Para cada solução, preparou-se nas concentrações de 5 ppm, 20 ppm e 50 ppm, dissolvendo os compostos em água ultrapura por agitação através de barras magnética em um agitador magnético, para posterior análise, pelas matrizes de sensores em meio aquoso, dos íons metálicos em solução.

4.7 Espectroscopia de impedância elétrica

Em espectroscopia de impedância, busca-se uma resposta elétrica geral de todo o conjunto, como a condutividade eletrônica do material e transferência de elétrons na interface eletrodo-material, assumindo inicialmente que, as propriedades do sistema material-eletrodo são invariáveis no tempo, através da aplicação de um estímulo elétrico (tensão ou corrente) aplicada sobre os eletrodos separados por um meio material e em resposta a esse estímulo, observa-se uma corrente ou tensão. Considerando a aplicação de uma tensão como estímulo, aplica-se na forma de onda senoidal $V(t)$ com uma projeção, rotacionando sobre os eixos coordenados, V_0 , e frequência angular ω . A partir do tempo $t = 0$, as ondas no formato senoidal que serão produzidas em $\omega t = 90^\circ \left(\frac{\pi}{2}\right)$ e em $\omega t = 270^\circ \left(\frac{3\pi}{2}\right)$ correspondem aos valores máximos (sinal de pico V_p) na componente cosseno, produzindo $+V_0$ e $-V_0$, respectivamente. A expressão que representa os sinais senoidais $V(t)$ é dada por:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (11)$$

com ω em rad/s , V_0 a amplitude da tensão.

Sendo V_0 a amplitude do sinal, a distância pico a pico (V_{pp}) refere-se à duas vezes a amplitude de V_0 ($V_{pp} = 2V_0$). O valor efetivo ou valor rms (*root mean square*) de um sinal senoidal V_{RMS} é dado por:

$$V_{RMS} = \frac{V_o}{\sqrt{2}} = 0,707 \cdot V_o \quad (12)$$

O sinal de tensão V_{RMS} representa um valor constante de tensão capaz de gerar potência sobre uma resistência ôhmica, na qual ela produz uma mesma potência, liberada na forma de calor.

O tempo t referente ao sinal senoidal apresentado na Fig. 9 pode ser associado à frequência f (número de ciclos por segundo) e ao período T , com ambos conectados à frequência angular ω por $\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$.

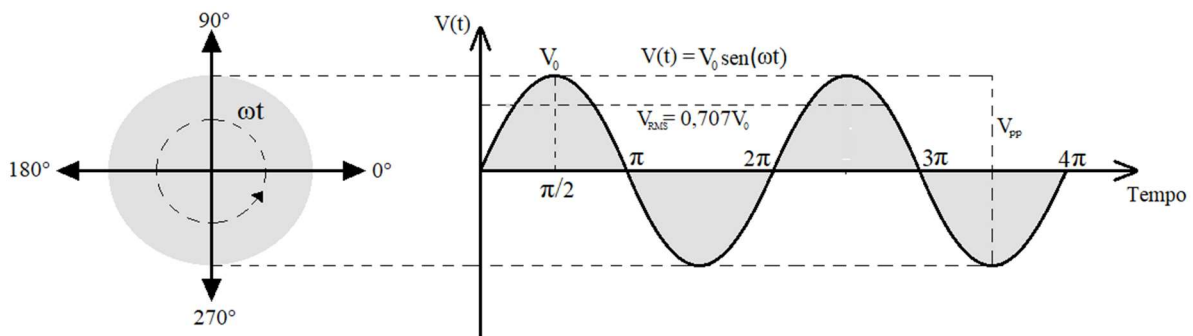


Figura 18: Representação de um vetor rotação com frequência angular constante ω e um sinal senoidal $V(t) = V_o \sin(\omega t)$. Elaborado pelo autor.

Quando dois sinais de mesma frequência angular ω e magnitude V_o são comparados, é necessário avaliar se há diferença de fase entre os dois sinais senoidais. Na Fig. 18 os dois sinais estão com uma defasagem, de um ângulo de fase φ entre os dois vetores de rotação com $V_2(t) = V_o \sin(\omega t - \varphi)$.

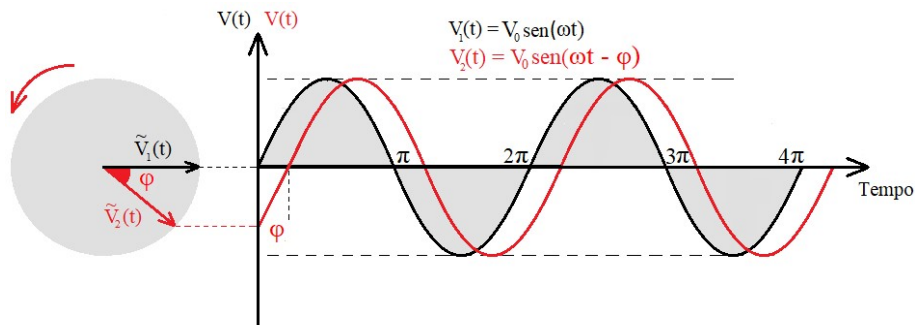


Figura 19: Diagrama de fasor para dois sinais senoidais $V_1(t)$ e $V_2(t)$. Elaborado pelo autor.

Um sinal elétrico de tensão $V(t)$ com defasagem φ , apresentando a parte Real do número complexo como sendo:

$$V(t) = V_o \text{sen}(\omega t + \varphi) = V_o \text{Re}\{e^{j(\omega t + \varphi)}\} = \text{Re}\{V_o e^{j\omega t} e^{j\varphi}\} \quad (7)$$

E na notação fasorial

$$V(t) = \tilde{V} e^{j\omega t} \quad (8)$$

com $\tilde{V} = V_o e^{j\varphi}$. Sendo ω constante, o termo $e^{j\omega t}$ (dependente do tempo) da Eq. 7 pode ser escrito como uma expressão em função da magnitude e da fase, por meio do uso de fasores, no domínio da frequência fazendo:

$$V(t) = V_o \cos(\omega t - \varphi) \Leftrightarrow \tilde{V}(t) = V_o e^{j\varphi} \quad (9)$$

domínio do tempo domínio da frequência

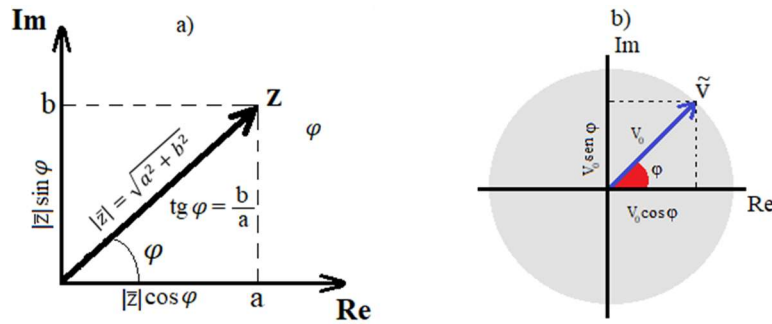


Figura 20: Representação de um número complexo z **a)** e fasor $\tilde{V}$ no plano complexo **b)**. Elaborado pelo autor.

Para um sinal de tensão aplicado com determinada frequência ω e amplitude V_o em uma amostra do tipo $V(t) = V_o \cos(\omega t)$, a resposta desse sinal em corrente, na mesma frequência ω , será $I(t) = I_o \text{sen}(\omega t + \varphi)$. Tem-se impedância $Z(\omega)$ definida como:

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad (10)$$

com Z' , a parte Real, representando a resistência no eixo x e Z'' , a parte imaginária, representando a reatância no eixo y e $|Z|$ o módulo da impedância. Seguindo a representação em número complexo da Eq.7, as suas componentes são dadas por:

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad (11)$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (12)$$

Com o módulo da impedância dada por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (13)$$

e o ângulo de fase φ sendo:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (14)$$

Portanto, a defasagem de uma corrente elétrica em relação a um sinal conhecido de voltagem pode ser representada através das componentes real e imaginária da impedância.

4.8 Montagem do sistema de detecção de metais pesados.

Para fixação e montagem do dispositivo com o hidrogel, gel de agarose e evitar vazamentos da solução iônica, desenvolveu-se um porta amostra em acrílico como indicado na Fig. 21, com a parte superior composta por um furo de Ø 25 mm de diâmetro para inserção da solução iônica de maneira que a solução fique em todos os eletrodos e a parte inferior do porta amostra, somente para apoio da amostra.

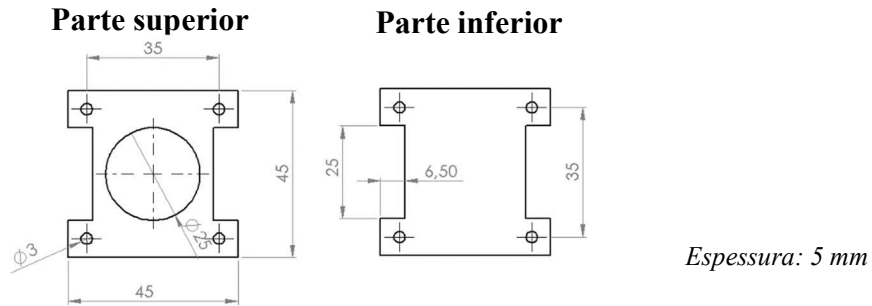


Figura 21: Dimensões do porta amostra em acrílico para montagem do sistema.

Elaborado pelo autor.

Com todos os componentes confeccionados e preparados, montou-se o sistema de medição e de detecção de íons metálicos composto por porta amostra, matriz de sensores com os filmes fino depositados nos seus eletrodos, hidrogel condutor e gel de agarose para realização das medidas elétricas por espectroscopia de impedância. Na Fig. 22 têm-se a vista 3D dos componentes do sistema e sua montagem (a) e o sistema de medida elétrica montado (b).



Figura 22: Vista tridimensional do sistema matricial de detecção de íons de metais pesados completo **a)** e sistema de medida elétrica por espectroscopia de impedância inserindo solução iônica no pocinho do porta amostra **b)**. Elaborado pelo autor.

4.9 Sistema para detecção de VOCs.

O dispositivo utilizado para detecção de cada tipo de solvente foi um nariz eletrônico composto por 4 pares de eletrodos (a mesma plataforma utilizada para a detecção de íons de metais pesados), com diferentes filmes fino depositados. O sistema de porta amostra para inserção do volume de solvente e enclausuramento do volátil, foi construído com uma câmara metálica cilíndrica vedada com tampa de vidro e suporte interno para fixação do dispositivo sensor, posicionando acima do solvente. Para efetuar as medidas elétricas, utilizou-se um analisador de impedância da marca Solartron modelo SI 1260 para coleta dos dados de impedância e capacitância. Para realização dos contatos elétricos, utilizou-se um multiplexador para realização das alternâncias dos eletrodos para a realização das medidas com tempos específicos de exposição ao volátil.

4.10 Preparação dos filmes finos para detecção de compostos voláteis orgânicos

Os filmes finos foram produzidos a partir de 4 materiais poliméricos. Para o eletrodo 1, utilizou-se a solução de MWCNT:P4VP. Para o eletrodo 2, a solução de PEDOT:PSS+PVP. Para o eletrodo 3, a solução de PANI:pTSA e para o eletrodo 4, a solução de P(VDF):[EMI][TFSA]. O MWCNT utilizado foi produzido por deposição química de fase de vapor, de pureza > 93%, massa 10.000 mg, com < 5% de pó contaminantes (Mg – Co – Fe). A suspensão de MWCNT:P4VPD foi confeccionada adicionando 3 mg de MWCNT +

12,5 mg de P4VPD em 5 ml do solvente DMF. Para o filme do eletrodo 2, utilizou-se a dispersão PEDOT:PSS à 1,3% em água ultrapura, adquirido da Sigma Aldrich e confeccionou-se uma solução de PVP à 2,6% em água e em seguida misturou-se em uma proporção 1:1 em massa. Para o eletrodo 3, confeccionou-se uma solução de PANI à 0,9% em DMF e outra solução de pTSA à 0,9% em DMF e em seguida, misturou-se as duas soluções na proporção 1:1 em massa. Para o eletrodo 4, confeccionou-se um gel iônico a partir da mistura do PVDF (em pó) com líquido iônico [EMI][TFSA] e acetona numa proporção 1:4:7, respectivamente. Deixou-se agitando a solução, por barras magnéticas em um agitador magnético, por 1 hora. O gel iônico foi produzido pela técnica *spin-coating*.

Primeiramente, realizou-se o processo de limpeza de superfície de uma lâmina de vidro por processo de limpeza em cuba ultrassônica, com acetona e depois com álcool isopropílico (15 minutos com cada solvente) e por último, limpeza por plasma por 10 minutos. Em seguida, fixou-se a lâmina de vidro no equipamento *spinner* e aplicou-se a solução sobre a superfície da lâmina. Ajustou-se o *spinner* para rotação em 1500 RPM por 30 segundos e espalhou-se a solução, produzindo uma película de gel iônico. Após esse processo, colocou-se a película em uma estufa à vácuo ajustada em 70 °C por 24 horas, para remoção de solventes residuais [97]. Os filmes finos para 3 eletrodos foram produzidos pelo mesmo procedimento descrito no subtópico 2.4 (*drop-casting*). Para o quarto eletrodo, após o processo de remoção de solventes residuais, retirou-se o gel iônico da estufa, destacou-o da lâmina de vidro, e posicionou-se sobre o eletrodo de maneira a ficar em contato com toda a área do eletrodo. Na Fig. 23 têm-se as estruturas químicas dos compostos.

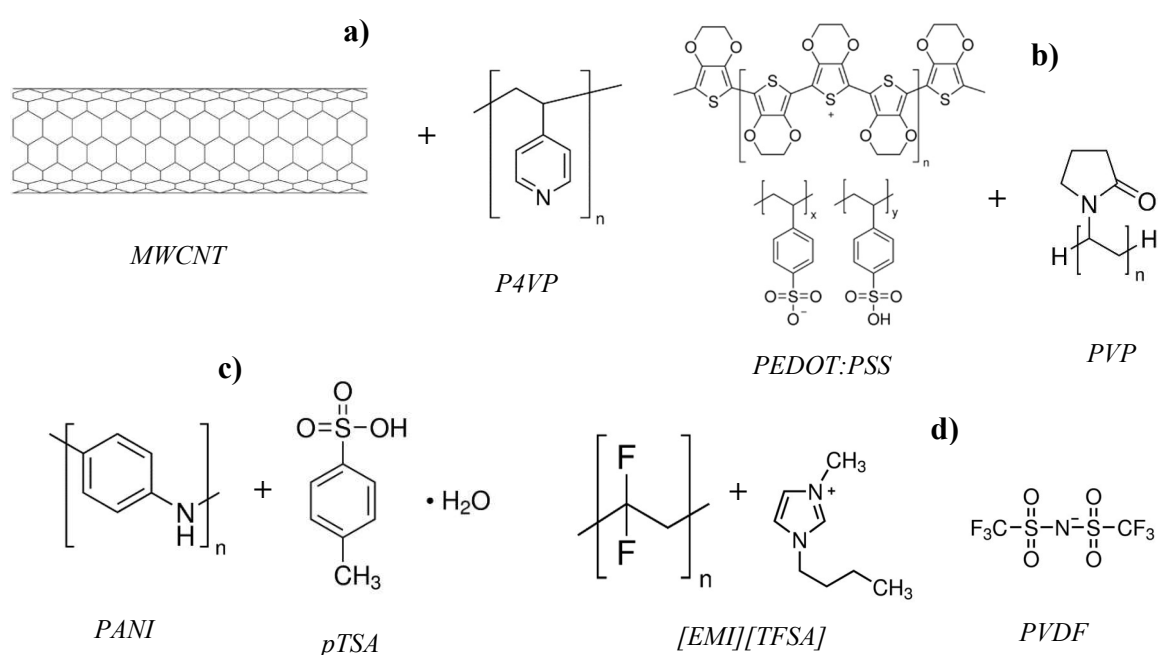


Figura 23: Estruturas químicas dos compostos utilizados para a produção dos filmes finos para o sistema de detecção de voláteis orgânicos. MWCNT+P4VP a), PEDOT:PSS+PVP b), PANI+pTSA c) e [EMI][TFSA]+PVDF d). Ref.: Sigma Aldrich.

4.11 Montagem do sistema de medida para detecção de VOCs.

Para a manutenção e controle da concentração dos compostos voláteis orgânicos estudados, foi produzido um sistema a partir de uma câmara metálica cilíndrica com uma tampa de vidro e vedada com anel de vedação de borracha (para evitar perdas e variações nas concentrações dos VOCs) (Fig. 24a) . Interno à câmara, utilizou-se um reservatório em plástico (que não sofresse reação com os solventes), para a inserção do volume de líquido. E, posicionando acima do reservatório com o solvente, produziu-se um suporte para a amostra, com os contatos elétricos, de maneira que o sensor ficasse em uma posição que pudesse “receber” o volátil nos seus eletrodos de forma constante e livre de barreiras físicas (Fig. 24b). Para avaliar a resposta ao volátil, por cada eletrodo, de forma automatizada e para evitar abrir o sistema podendo ocasionar mudanças da concentração do volátil, utilizou-se um multiplexador de 4 canais (Fig. 24c). As medidas foram realizadas coletando os dados para ar ambiente (sem o volátil) e com o volátil, expondo cada um por 5 minutos, repetindo 3 vezes (triplicata) cada etapa.

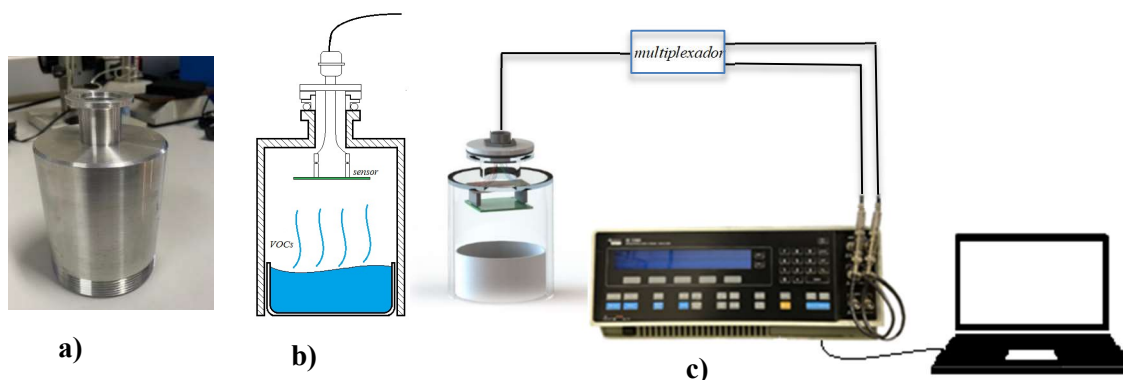


Figura 24: Sistema de medida elétrica de impedância e capacitância para detecção de compostos voláteis orgânicos. Câmara metálica para inserção da amostra e vedação dos VOCs a), vista em corte da câmara e do sensor de detecção de voláteis b) e sistema completo de medida elétrica c). Elaborado pelo autor.

4.12 Análise por Componentes Principais (PCA)

Com o avanço do desenvolvimento tecnológico e consequentemente de máquinas capazes de computar uma grande quantidade de variáveis e fatores, tornou-se capaz de ampliar em várias ordens de grandeza a capacidade de extrair informações de acontecimentos e fenômenos dos experimentos e medidas [100]. Com isso, cada vez mais fez-se necessário utilizar ferramentas matemáticas que possibilitem apresentar uma visão mais global do fenômeno e, portanto, conhecer a totalidade das informações fornecidas pelo conjunto das variáveis e suas relações, tornando assim a análise mais completa, a partir das interações entre as variáveis e fatores e, portanto, construir um conjunto de dados robusto capaz de fornecer informações de interesse.

A análise por componentes principais, do inglês *Principal Components Analysis (PCA)*, é uma ferramenta estatística cujo seu objetivo é descrever a estrutura e covariâncias de um conjunto de variáveis ou dimensões, através de combinações lineares dos elementos desse conjunto. Inicialmente essa técnica, descrita pelo matemático britânico Karl Pearson em 1902, tinha como objetivo solucionar problemas de interesse para biométricos como um método prático de cálculo para 2 ou 3 variáveis apenas. Com o avanço dos métodos computacionais e do poder de hardware da computação, o estatístico americano Harold Hotelling, em 1933, pôde abranger e generalizar o uso da técnica para mais aplicações, possibilitando fazer seu uso em um conjunto de dados com grandes quantidades de variáveis.

Com a aplicação sobre um conjunto de medições de um determinado experimento, a *PCA* é capaz de mostrar a forma e qual a importância que as dimensões impactam na variabilidade dos valores medidos, nos quais frequentemente explicitam as relações não vistas entre as dimensões com diversos tipos e grandezas de dados, das mais diversas áreas. Em áreas como na economia a partir do estudo do consumo doméstico de uma população em função da condição macroeconômica do país [101], em análise demográficas no estudo das características de grupos genéticos como evolução, dispersão, grau de parentesco dentre outras aplicações [102].

Em aplicações para desenvolvimento de sensores com diferentes princípios de funcionamento tais como por amperometria [103], potenciometria [104], fluorescência [105], aptaméricos [106], eletroquímicos [107], a *PCA* possui uma vasta aplicação para análises e detecção de elementos de interesse. Em sistema matricial de sensores, o seu uso tem sido essencial para determinação e classificação de compostos. Na literatura existem uma grande quantidade de trabalhos publicados, tais como por De Queiroz et al que a partir dos dados

obtidos por sistema matricial de sensores, possibilitou avaliar por *PCA* a presença de álcool e sais em água [108]. M. Facure et al mostrou em seu trabalho a detecção de diferentes elementos pesticidas através do uso da *PCA* [109] e assim como V. P. Scagion *et al* para análise qualitativa de amostras de leite [110]. Portanto, a amplitude de uso desta ferramenta estatística especialmente na análise de dados de sensores matriciais é extenso e de grande relevância.

A *PCA* proporciona uma atenuação das redundâncias ou até mesmo elimina e reduz a dimensão do conjunto de variáveis do sistema através da criação de uma nova base, na qual suas componentes são linearmente independentes e reduzidas em quantidade, a partir das componentes principais. Essas novas componentes são ordenadas de tal maneira a manter a maior porção da variância original nas primeiras componentes. Com isso, tem-se que a componente principal resultante da aplicação da *PCA* representa o eixo da nova base com a maior dispersão dos dados originais. Na Fig. 22, a seguir, tem-se a ilustração da componente principal 1 (CP1), que é o eixo da nova base da maior dispersão dos dados originais. A segunda componente principal (CP2), como sendo o eixo da segunda maior dispersão dos dados originais e assim segue para mais tantos quantos eixos de componentes principais forem necessários para representar a variabilidade dos dados [111].

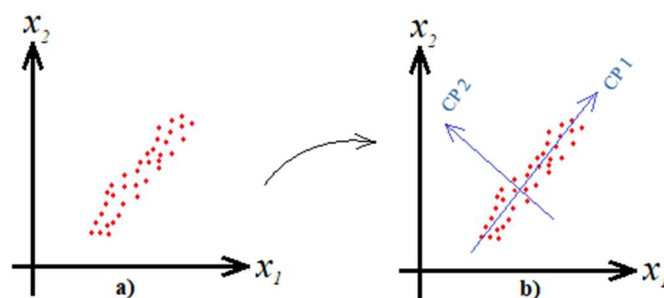


Figura 25: Representação bidimensional de um conjunto de dados nas coordenadas originais **a)** e aplicação de 2 componentes principais no caminho da maior e da segunda maior variabilidade dos dados com CP1 e CP2, respectivamente **b)**. Elaborado pelo autor.

Para o funcionamento da *PCA*, alguns conceitos -chaves definem o método tais como dimensionalidade, correlação, ortogonalidade, autovetores e matriz de covariância.

(1) Dimensionalidade

É o número de características ou parâmetros utilizados nos dados. Ao lidar com dados de alta dimensionalidade, como conjunto de dados e inúmeras variáveis, pode

ser complicado e difícil de visualizar e analisar as relações entre as variáveis. Minimizando o número de variáveis de um conjunto de dados, técnicas de redução de dimensionalidade como análise de componentes principais são implementadas para ainda preservar os dados mais essenciais. As variáveis originais são transformadas em componentes principais, na qual realizam associações lineares das variáveis iniciais.

(2) Correlação

Em estatística, correlação é uma medida que indica a direção e a intensidade da relação linear entre duas variáveis. A matriz de covariância é uma matriz quadrada que descreve as correlações entre todas as variáveis no conjunto de dados, determinada pela correlação. Usando o coeficiente de correlação, a intensidade e a direção da relação linear entre duas variáveis podem ser determinadas. Através desse cálculo que se chega ao componente principal.

(3) Ortogonalidade

Ortogonalidade refere-se ao arranjo das componentes principais, ortogonais entre si e independentes, na qual não há duplicação de informações. Cada componente principal é construída de modo a maximizar a variância, desde que as componentes sejam perpendiculares entre si.

(4) Autovetores

Na álgebra, um autovetor é um vetor da matriz que está submetido à uma transformação linear que varia até um determinado fator. O autovalor equivalente, representado comumente por λ , é um fator de escala para o autovetor. Os autovalores e autovetores, na *PCA*, são elementos que ajudam a calcular as variâncias a partir dos dados originais de maneira que sua dimensionalidade possa ser reduzida com precisão.

(5) Matriz de covariância

Matriz de covariância são indispensáveis no algoritmo do cálculo dos dados das componentes principais. Ela é um indicador da correlação entre duas variáveis aleatórias. Na análise da componente principal, a matriz de covariância irá ajudar

calcular a importância dos valores, calculando suas mudanças em conjunto e de como estão correlacionados.

Organização dos dados

Para início da análise PCA, as medidas coletadas dos experimentos com suas dimensões e ordens de grandeza necessitam ser arranjadas para então investigar e entender as informações contidas no conjunto de dados multivariados, com $p \geq 1$ variáveis.

Têm-se a anotação de x_{jk} para indicar um valor particular:

x_{jk} = medida da k -ésima variável observada do j -ésimo item.

A partir desse modelo de separação de dados, as n medidas de p variáveis é mostrada como a seguir.

	Variável 1	Variável 2	...	Variável k	...	Variável p
Item 1	x_{11}	x_{21}	...	x_{1k}	...	x_{1p}
Item 2	x_{21}	x_{22}	...	x_{2k}	...	x_{2p}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
Item j	x_{j1}	x_{j2}	...	x_{jk}	...	x_{jp}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
Item n	x_{n1}	x_{n2}	...	x_{nk}	...	x_{np}

A organização dos dados em uma matriz retangular, nomeada genericamente como $\mathbf{X}$, com n linhas e p colunas fica:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{jk} & \cdots & x_{jp} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix}$$

A matriz $\mathbf{X}$ contém os dados de todas as observações em todas as variáveis. Se n medições representam um subconjunto do conjunto completo de medições observadas, $\bar{x}$ é chamado de média da amostra para a primeira variável. A média é calculada a partir de n medidas em cada

uma das p variáveis no qual, para um conjunto completo de dados, terá p médias, calculadas por:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jk} \quad k = 1, 2, 3, \dots, p \quad (15)$$

Para medir a dispersão da média, calcula-se a variância, definida por n medidas, para uma primeira variável como:

$$s_1^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{j1} - \bar{x}_1)^2 \quad (16)$$

Na qual $\bar{x}_1$ é a média de x_{j1} 's. No caso geral, para p variáveis, tem-se:

$$s_k^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_k)^2 \quad k = 1, 2, 3, \dots, p \quad (17)$$

Descrevendo o método algebricamente, seja um vetor $\mathbf{X} = [\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, \dots, \mathbf{X}_p]$ a matriz de dados possuindo uma matriz de covariância $\mathbf{\Sigma}$, cujos autovalores λ são ordenados de forma decrescente $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \dots \geq \lambda_p$ sendo todos ≥ 0 e os autovetores associados $e_1, e_2, e_3, \dots, e_p$.

Seja $\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_p \end{bmatrix}$, tem-se $Y = \mathbf{a}^t \mathbf{X} = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots + a_p X_p$ uma combinação

linear dos elementos do vetor $\mathbf{X}$.

As combinações lineares da Eq. 17 a seguir, representando a componente principal 1 (Y_1), componente principal 2 (Y_2) e componentes (Y_p) para p variáveis, são então dadas por:

$$\begin{aligned} Y_1 &= \mathbf{a}_1^t \mathbf{X} = a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + a_{13} X_3 + \dots + a_{1p} X_p \\ Y_2 &= \mathbf{a}_2^t \mathbf{X} = a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + a_{23} X_3 + \dots + a_{2p} X_p \\ &\vdots \\ Y_p &= \mathbf{a}_p^t \mathbf{X} = a_{p1} X_1 + a_{p2} X_2 + a_{p3} X_3 + \dots + a_{pp} X_p \end{aligned} \quad (18)$$

As variâncias das componentes principais, nos casos de $i = k$ e a covariância para $i \neq k$ são obtidos fazendo:

$$\begin{aligned} Var(Y_i) &= a_i^t \sum a_i & i &= 1,2,3, \dots, p \\ Cov(Y_i, Y_k) &= a_i^t \sum a_k & i, k &= 1,2,3, \dots, p \end{aligned} \quad (19)$$

As componentes principais são combinações lineares não correlacionadas $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_p$, onde as variâncias avaliadas são as de maior valor possível e decrescendo na direção $Y_1 \rightarrow Y_p$.

Para uma análise genérica, tomando os autovetores a_i por e_i da matriz de covariância Σ do vetor X qualquer de dados, a i -ésima componente principal Y_i é:

$$Y_i = e_i^t X = e_{i1}X_1 + e_{i2}X_2 + e_{i3}X_3 + \dots + e_{ip}X_p, \quad i = 1,2,3, \dots, p \quad (20)$$

Com variância e covariância, respectivamente, dadas por:

$$\begin{aligned} Var(Y_i) &= e_i^t \sum e_i = \lambda_i & i &= 1,2,3, \dots, p \\ Cov(Y_i, Y_k) &= e_i^t \sum e_k = 0 & i, k &= 1,2,3, \dots, p \end{aligned} \quad (21)$$

Passos da aplicação de Componentes Principais

De maneira resumida e como passo-a-passo da aplicação da *PCA*, a seguir tem-se o seu algoritmo.

1. Antes de organizar os dados, normalizar o conjunto de dados de maneira que os dados fiquem numa mesma ordem de grandeza ou escala evitando que determinada(s) medida(s) se apresente com relevância “falsa” na sua análise.
2. Com o conjunto de dados padronizados, organizá-los em forma de matriz do tipo $n \times m$, com n , o número de amostras e m o número de variáveis medidas ou dimensões.
3. Calcular a matriz de covariância

4. Calcular os autovetores e autovalores associados à matriz de covariância.
5. Ordenar os autovetores de acordo com os autovalores associados de maneira que, o primeiro autovetor é a primeira componente principal. O segundo autovetor sendo a segunda componente principal e assim sucessivamente para outras componentes principais que forem necessárias para a análise.
6. As componentes de menor relevância, poderão ser descartadas da análise. Como parâmetro de percentual, a soma de componentes com mais de 85% da explicação das variâncias dos dados, tornando relevante e já possuindo uma explicação maioritária dos dados, com ideal de $\geq 90\%$.

5 . Resultados e discussões

Nesse capítulo serão apresentados os resultados coletados pelos sistemas de detecção de íons de metais pesados e de compostos orgânicos voláteis, em conjunto com as discussões e análises dos seus resultados. Anterior às análises com os sistemas completos, foram realizadas medidas de caracterização e análise dos componentes do dispositivo sensor de detecção de íons de metais pesados em solução. Analisou-se, por espectroscopia infravermelha por Transformada Fourier (FTIR), a composição do hidrogel condutor de PEGDa/PEG bem como sua estabilidade térmica por análise termogravimétrica. Alguns ensaios de verificação da capacidade de absorção de líquidos na estrutura do hidrogel condutor também foram realizados. Em seguida, as medidas elétricas com as soluções iônicas de Cobalto, Manganês e Ferro e a análise dos dados por Componentes Principais.

5.1 Caracterizações do hidrogel condutor de PEGDa/PEG

Para análise da composição química e sobre suas características moleculares, realizou-se medida de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) sobre uma amostra do hidrogel condutor de PEGDa/PEG. O intervalo de comprimento de onda analisado foi de 520-4020 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um espectrômetro Nicolet™ modelo iS20. A seguir, na Fig. 23, tem-se o espectro coletado.

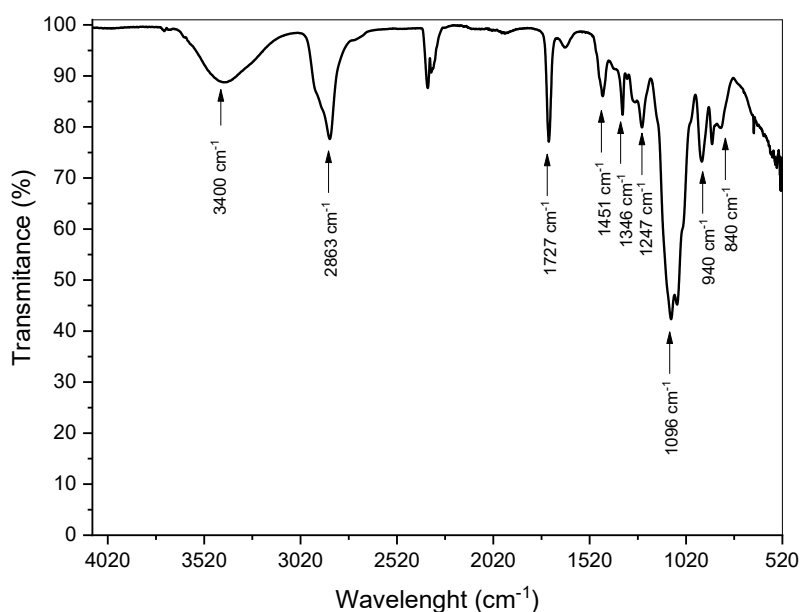


Figura 26: Espectro FTIR para o hidrogel condutor de PEGDa/PEG. Elaborado pelo autor.

Verifica-se pelo espectro FTIR da Fig. 26 diversos picos de absorção, característicos de diversos compostos do hidrogel, numa faixa espectral de 520-4100 cm^{-1} . No intervalo de 3400-1247 cm^{-1} , têm-se picos de absorções atribuídos ao PEGDa e de 1096-534 cm^{-1} , referentes ao PEG. Em 3400 cm^{-1} verifica-se um pico de absorção característico atribuído ao grupo hidroxila ($O - H$) por deformação axial, por alongamento. Em 2863 cm^{-1} , verifica-se um pico de absorção para o $C - H$ por deformação axial, por alongamento. Em 1727 cm^{-1} , referente ao grupo funcional carbonila ($C = O$) por deformação axial, por alongamento. Em 1451 cm^{-1} , pico de absorção relacionado ao grupo simétrico do metileno (CH_2). Em 1352 cm^{-1} , pico de absorção referente às deformações angulares assimétricas do $C - O$. Em 1247 cm^{-1} , o pico de absorção refere-se à absorção de $C - O - C$ por deformação axial, por alongamento. Os picos no intervalo de 1096-943 cm^{-1} , referem-se às absorções de $C - O - C$ relacionados ao PEG, por deformação axial. Em 880 cm^{-1} , tem-se o pico de absorção no modo de vibração angular, por flexão, para o $C - H$. E entre 829-534 cm^{-1} , têm-se picos relacionados às deformações axiais estrutural do $C - C$ [112].

A seguir, na Figura 27, tem-se o espectro da análise térmica realizada com uma amostra do hidrogel condutor de PEGDa/PEG. Anterior à medida, hidratou-se o hidrogel, inserindo-o em água ultrapura por 30 minutos. Em seguida, retirou-se o excesso de água da superfície com papel filtro e realizou-se o experimento.

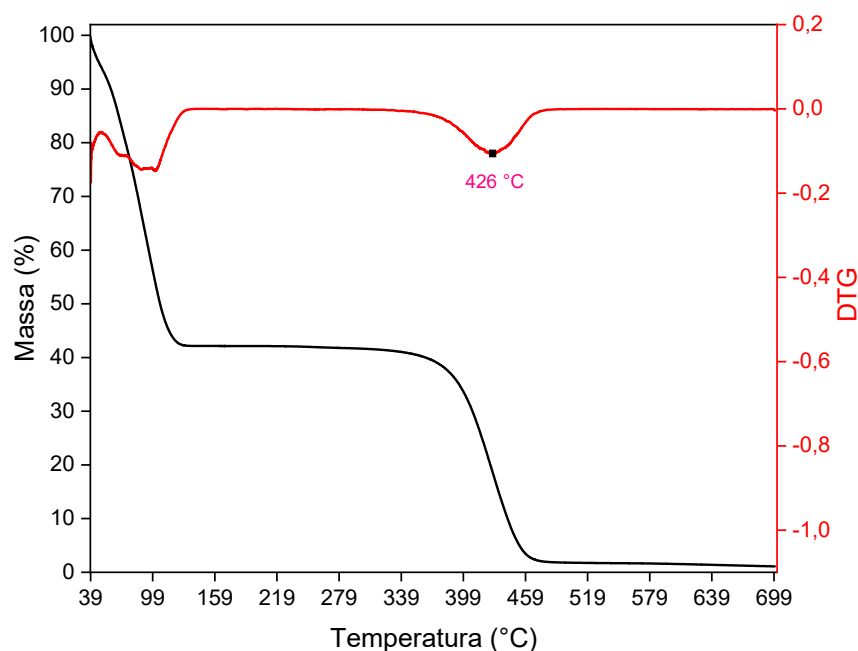


Figura 27: Espectro coletado por análise termogravimétrica para o hidrogel de PEGDa/PEG. Elaborado pelo autor.

No espectro da análise termogravimétrica da Fig. 27, observa-se 2 picos de decomposição do hidrogel, através da queima do material. Em torno de 110 °C tem-se a primeira perda, em torno de 40% em massa, referente a evaporação de água presente na estrutura. Em 430 °C tem-se outro pico, da decomposição total da amostra, que está relacionado com a degradação das cadeias do PEG/PEGDa [113].

A seguir, na Fig. 28, tem-se o estudo sobre a capacidade do hidrogel condutor em absorver água na sua estrutura interna, avaliando o fator de adesão (FA) de água na sua estrutura a partir da Eq. 23. Para isso, imergiu-se a amostra de hidrogel em água ultrapura por 1 hora para hidratação, em temperatura ambiente. Em seguida, retirou-se o excesso de água da superfície dos hidrogéis (foram utilizadas duas amostras como duplicata) com papel filtro e deu-se o início a análise. Mediu-se, inicialmente, as massas dos hidrogéis hidratados. Após um intervalo de 30 minutos em condições ambientes (temperatura de 25 °C e umidade de 60%), mediu-se as massas e verificou-se que 50% da água absorvida na sua estrutura foi evaporada. Após 60 minutos, mediu-se novamente as massas e mais 30% de água foi evaporada, totalizando 80% de água evaporada. Para os próximos períodos (120, 180, 240 e 360 min) não houve mais evaporação significativa de água, mantendo-se constante a quantidade de água na estrutura. Com isso, pode-se verificar a capacidade de absorção de líquido na estrutura do hidrogel, uma propriedade importante para quando for realizar as medidas elétricas com as soluções de íons de metais pesados.

$$F_A = \frac{m_{H_2O} - m_s}{m_s} \cdot 100\% \quad (22)$$

com m_{H_2O} a massa do hidrogel hidratado e m_s a massa do hidrogel seco.

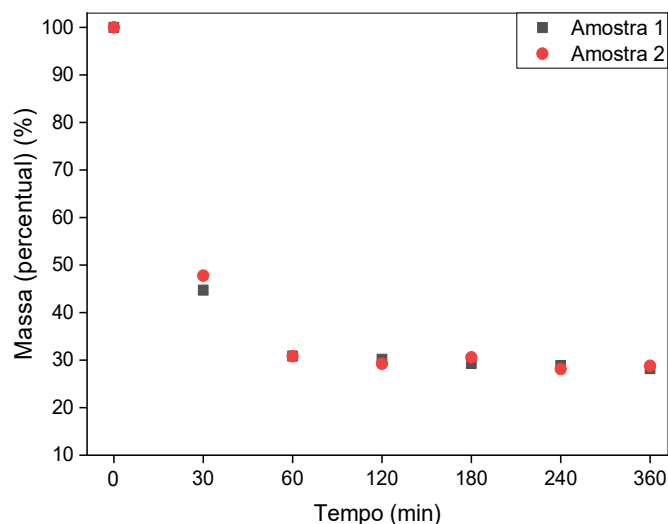


Figura 28: Teste de ensaio, em duplicata, da capacidade do hidrogel condutor de PEGDa/PEG em absorver água em sua estrutura. Elaborado pelo autor.

No gráfico a seguir, da Fig. 29, têm-se uma medida elétrica para o hidrogel de PEGDa/PEG para análise da sua condutividade elétrica. Para isso, cortou-se uma amostra do hidrogel condutor, no diâmetro de 8 mm e espessura 0,6 mm (espessura na qual será utilizada para os demais experimentos, em soluções contendo metais pesados), e coletou-se a medida de impedância na parte Real, utilizando um sistema de contato elétrico com o hidrogel do tipo sanduíche, realizando uma medida elétrica na transversal. Para isso, utilizou-se duas lâminas recobertas com ITO como eletrodo em contato elétrico com dois contatos metálicos, fixadas em um suporte. Na Fig. 29 a seguir tem-se o espectro.

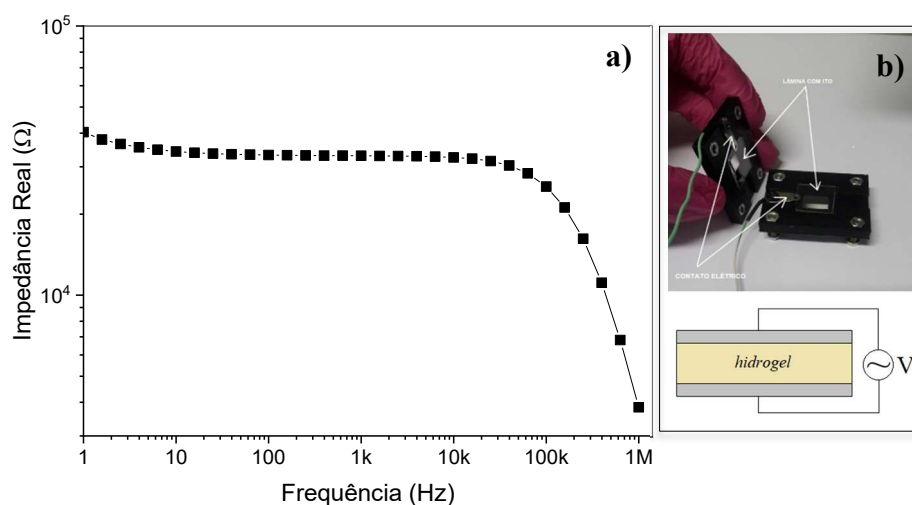


Figura 29: Medida elétrica do hidrogel condutor de PEGDa/PEG de impedância na parte Real **a)** e porta amostra, com eletrodos de contato de ITO, do tipo sanduíche **b)**. Elaborado pelo autor.

Observa-se na região intermediária do espectro (100Hz - 10 KHz) uma impedância na ordem de $4 \cdot 10^4 \Omega$, indicando uma resistência elétrica moderada do hidrogel. Na região de altas frequências (>100 KHz), verifica-se um aumento expressivo de corrente, atuando como um circuito em curto.

5.2 Medidas elétricas para o sistema de detecção de íons de metais pesados

Em seguida, após as caracterizações do hidrogel condutor, montou-se o dispositivo sensor com todos os seus elementos, como mostrado na Fig. 18a, e realizou-se as medidas elétricas por espectroscopia de impedância com as soluções iônicas, separadamente, por 3 eletrodos com diferentes filmes finos e 1 branco (sem filme fino). Os metais pesados estudados neste trabalho foram o Cobalto (Co^{2+}), Manganês (Mn^{2+}) e o Ferro (Fe^{2+}) nas concentrações de 10 ppm, 50 ppm e 100 ppm. As respostas elétricas foram avaliadas a partir da impedância na parte Real no domínio da frequência, no intervalo de 0,1 Hz à 10 MHz. Para cada concentração, a medida foi repetida 3 vezes com solução de íons de metais pesado e 3 vezes em água ultrapura, alternadamente, iniciando com a medida em água, como representado no esquema da Fig. 30 na qual, em cada coleta de dados com solução iônica, esperou-se 15 minutos para estabilização do fluxo de íons das soluções iônicas no sistema, para em seguida fazer a medida. Ao final de cada coleta de dados com solução de íons, o dispositivo foi desmontado e juntamente com o hidrogel, lavados com água ultrapura, e em seguida montou-se o sistema para o próximo ciclo de aquisição de dados.

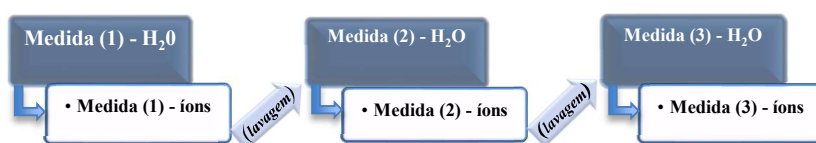


Figura 30: Desenho esquemático da sequência de realização das medidas elétrica com solução de íons de metais pesados e com água ultrapura. Elaborado pelo autor.

Nos dados a seguir, da Fig. 31, têm-se os espectros coletados em solução iônica com íons de Cobalto nas concentrações de 10 ppm, 50 ppm e 100 ppm.

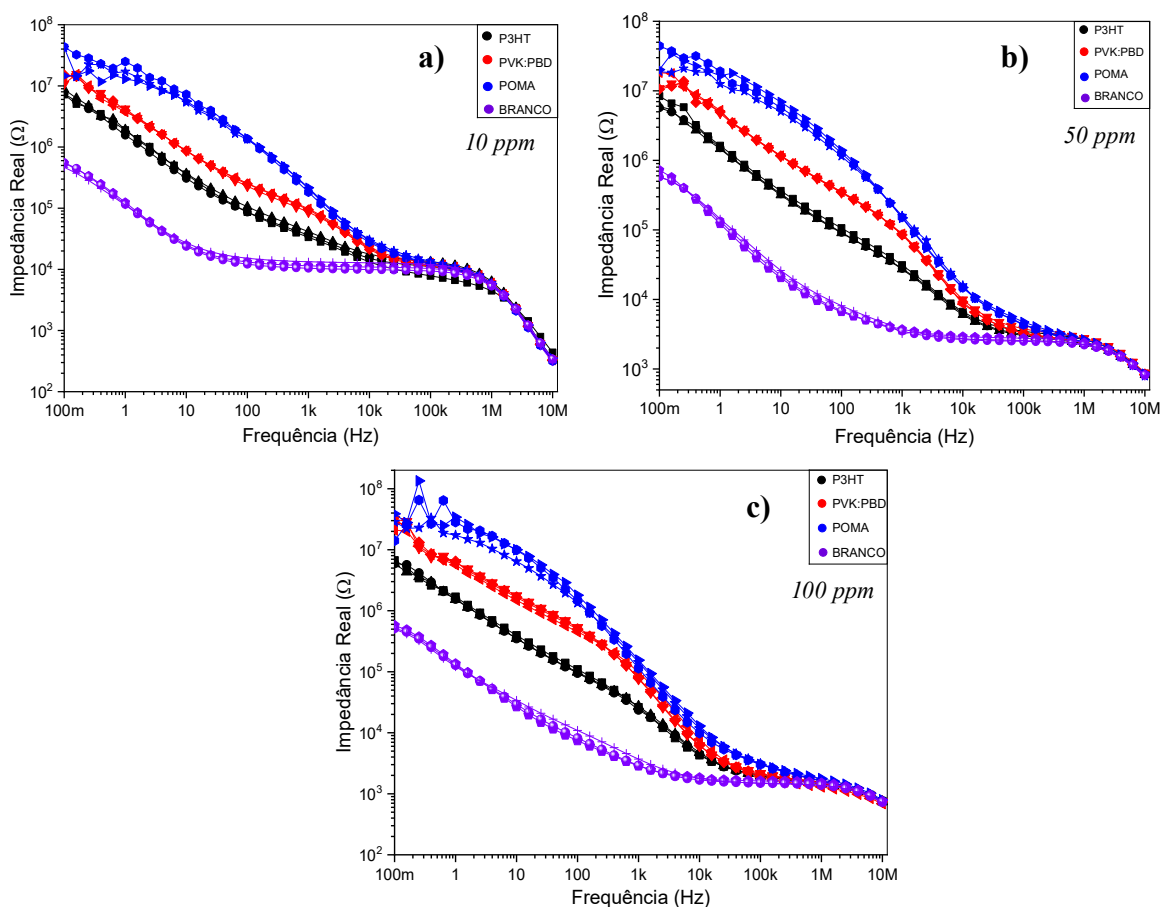


Figura 31: Espectros de impedância na Parte Real coletados com solução de íons de metais pesados de Cobalto (Co^{2+}) nas concentrações de 10 ppm (a), 50 ppm (b) e 100 ppm (c), em triplicata. Elaborado pelo autor.

No espectro da Fig. 31a, verifica-se diferentes respostas para a solução com metais pesados de Co^{2+} à 10 ppm em cada eletrodo de 10 MHz até 0,1 Hz. Para os eletrodos com filmes finos depositados, verificam-se respostas com impedâncias maiores comparados ao eletrodo branco devido a presença do material do filme em conjunto com a presença da solução com o eletrodo de P3HT respondendo em menor impedância com um regime linear de 1 KHz a 0,1 Hz, seguido com PVK:PBD, onde em menores frequências as respostas também estão associadas à resistências de contato. E em maiores valores de impedância, respondeu o eletrodo com POMA, na média, em 1 ordem de grandeza, se comparado à resposta vizinha (eletrodo de PVK:PBD). Na Fig. 31b, têm-se os espectros para solução iônica em 50 ppm. As respostas elétricas de impedância mantiveram a sequência de respostas para 10 ppm, na ordem de menores valores de impedância para maiores, eletrodo de P3HT, seguido pelo eletrodo de PVK:PBD e o de POMA, com ordens de grandezas semelhantes ao observado no espectro (a).

E para o espectro da Fig. 31c, têm-se as respostas para a solução em 100 ppm. Verifica-se características semelhantes aos observados anteriormente, porém aumentando em 1 ordem de grandeza para todas as repostas. Em todos os espectros, observou-se diferentes respostas por cada eletrodo, com as triplicatas sempre com valores de impedância muito próximos, possibilitando distinguir os espectros de cada eletrodo para os íons de Cobalto.

Nos dados a seguir, da Fig. 32, têm-se os espectros coletados em solução iônica com íons de Ferro nas concentrações de 10 ppm, 50 ppm e 100 ppm.

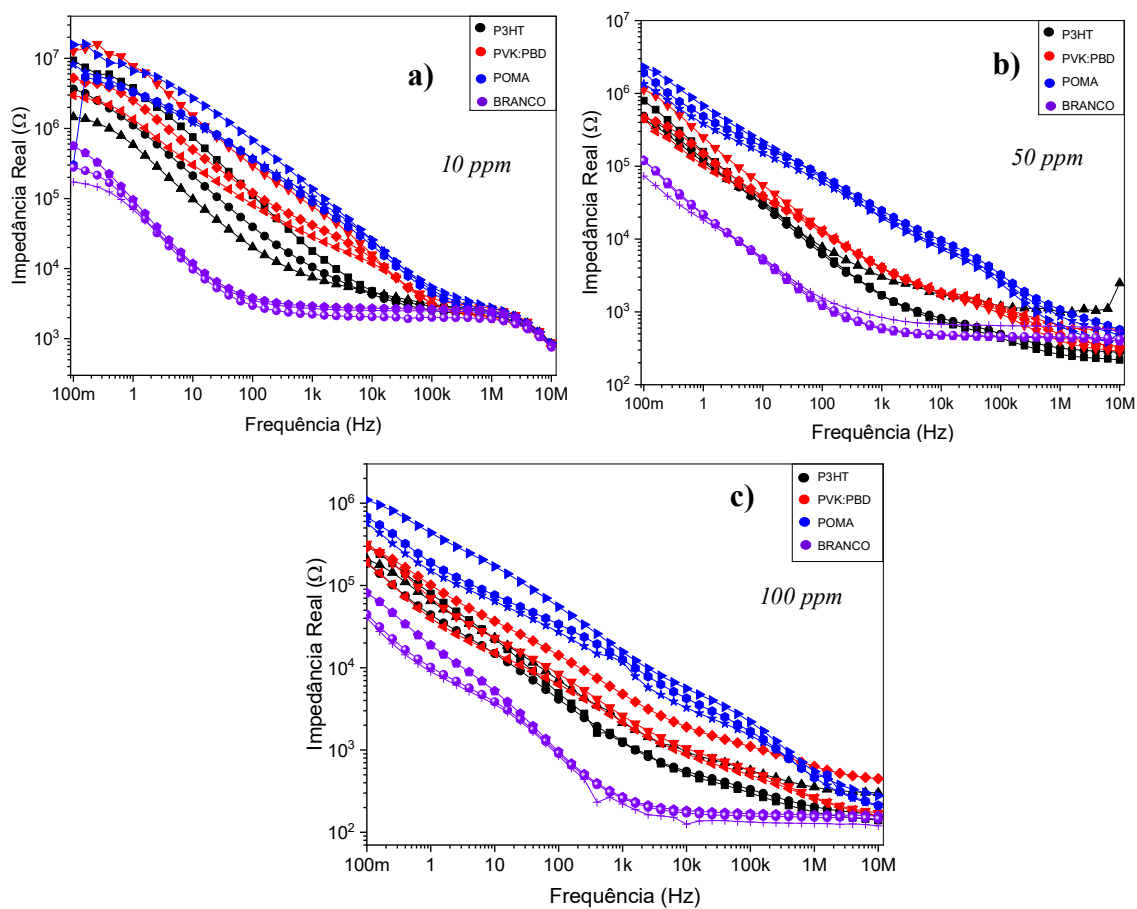
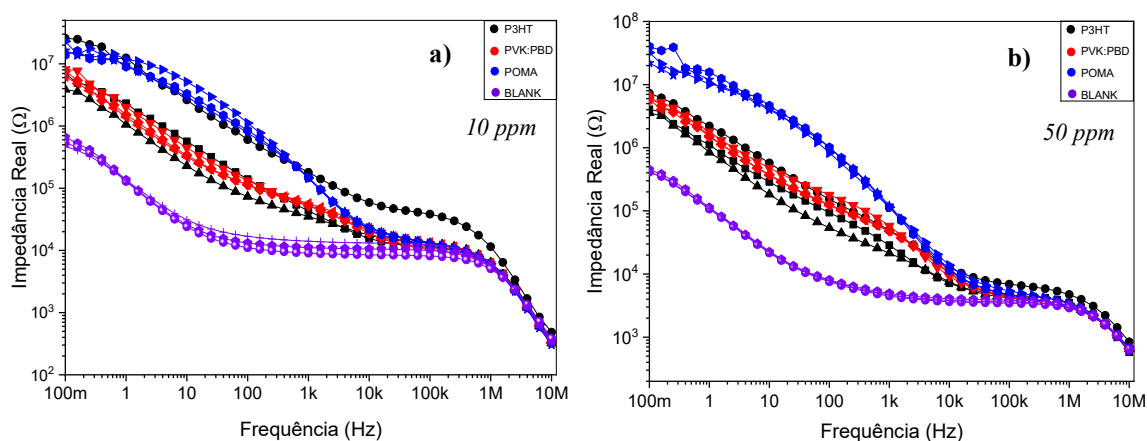


Figura 32: Espectros de impedância na Parte Real coletados com solução de íons de metais pesados de Ferro (Fe^{2+}) nas concentrações de 10 ppm (a), 50 ppm (b) e 100 ppm (c). Elaborado pelo autor.

No espectro da Fig. 32a, verifica-se diferentes respostas para a solução com metais pesados de Fe^{2+} à 10 ppm para cada eletrodo de 10 MHz – 0,1 Hz. No entanto verifica-se uma baixa separação dos espectros entre os eletrodos como as medidas obtidas com o eletrodo de PVK:PBD se sobrepondo com os espectros coletados pelos eletrodos de P3HT e POMA, mostrando que os eletrodos de PVK:PBD, POMA e P3HT o sistema não conseguiu distinguir

suficientemente bem os dados entre eles, tanto nas triplicatas como entre os eletrodos, para o íon de ferro à 10 ppm e somente o eletrodo branco separou de maneira clara, no eletrodo e na sua triplicata (com os espectros bem semelhantes entre si). Em 50 ppm, na Fig. 32b, verifica-se uma ligeira melhora na separação, especialmente para o eletrodo de POMA, distinguindo-se dos demais eletrodos. Entre os eletrodos de PVK:PBD e P3HT, uma medida do eletrodo de P3HT mistura-se com os espectros do PVK:PBD na faixa de 1 KHz – 100 KHz e para frequências abaixo de 1 KHz, os espectros dos 2 eletrodos se misturam, não possibilitando uma melhor separação e distinção melhor para o Fe^{2+} . Para o eletrodo branco, assim como em 10 ppm, obteve-se um espectro melhor, com sua triplicata bem reprodutiva e distinguindo-se melhor para os demais eletrodos. E para a solução em 100 ppm, Fig. 32c, manteve-se baixa separação entre os eletrodos de PVK:PBD e P3HT com duas medidas do eletrodo de PVK:PBD sobrepondo em uma do P3HT. E os espectros dos eletrodos POMA e o Branco foram os que obtiveram melhor distinção, não misturando com outro eletrodo bem como suas triplicatas ligeiramente reprodutivas, especialmente para o branco. Para o íon de Ferro, o sistema utilizado tem uma capacidade menor de distinguir nas concentrações estudadas. Quando houve aumento da concentração, em 100 ppm, a reprodutibilidade das medidas foi reduzida caracterizando uma possível degradação do filme.

Nos dados a seguir, da Fig. 33, têm-se os espectros coletados em solução iônica com íon de Manganês nas concentrações de 10 ppm, 50 ppm e 100 ppm.



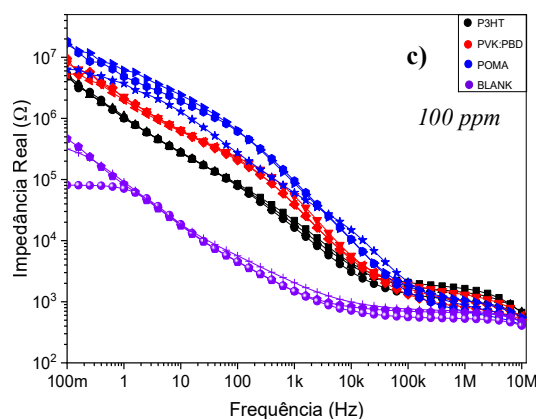


Figura 33: Espectros de impedância na Parte Real coletados com solução de íons de metais pesados de manganês (Mn^{2+}) nas concentrações de 10 ppm **a)**, 50 ppm **b)** e 100 ppm **c)**. Elaborado pelo autor.

No espectro da Fig. 33, têm-se os espectros para a solução com íons de metais pesados de Manganês. Na Fig. 33a verifica-se uma boa distinção entre as respostas entre os eletrodos de PVK:PBD e POMA. A triplicata obtida com o eletrodo de P3HT sobrepõe-se, com uma medida, com o eletrodo de POMA e duas com eletrodo de PVK:PBD, na região de 1 KHz – 0,1 KHz, mas com uma melhor separação entre 1 KHz – 1 MHz. Para a solução em 50 ppm, espectros da Fig. 33b, houver uma boa separação com o eletrodo de POMA e o branco, enquanto para os eletrodos de PVK:PBD e P3HT a distinção foi menor, onde a reprodutibilidade para as respostas com o eletrodo de P3HT foi baixa, com alguns espectros sobrepondo-se aos do eletrodo de PVK:PBD. E para a solução em 100 ppm, espectros da Fig. 33c, as respostas obtidas pelos 4 eletrodos foram bem separadas, com boa distinção em quase todo o espectro (0,1 Hz – 10 KHz), mostrando que para os íons de Manganês, em concentrações maiores, o sistema responde melhor, separando melhor as suas respostas.

Na Fig. 34, têm-se a análise por componentes principais a partir dos dados de impedância real. Para a análise, tomou-se todos os dados coletados do espectro de impedância, no intervalo de 0,1 – 10 MHz. Separou-se os dados em linhas e colunas, com os dados coletados por cada eletrodo, organizados em coluna e os dados para cada concentração, organizados em linhas, como mostrado ilustrativamente na Fig. 34 a seguir.

ELETRODO 1	ELETRODO 2	ELETRODO 3	ELETRODO 4	
MEDIDA 1	***	***	***	CONCENTRAÇÃO 1
MEDIDA 2	***	***	***	
MEDIDA 3	***	***	***	
***	***	***	***	CONCENTRAÇÃO 2
***	***	***	***	
***	***	***	***	
***	***	***	***	CONCENTRAÇÃO 3
***	***	***	***	
***	***	***	***	

Figura 34: Imagem ilustrativa da tabela na qual os dados de impedância real coletados pela matriz de sensores foram organizados para a realização da PCA. Elaborado pelo autor.

Ainda, previamente à análise, os dados foram tratados, a partir da relação da impedância coletada em água ultrapura na primeira medida para cada íon ($Z'_{ág1}$), que é o início de coleta da triplicata de cada íon, pela impedância coletada quando em solução com o analito (Z'_{an}) e, portanto, fazendo a relação $Z'_{ág1}/Z'_{an}$. As análises foram realizadas pelo software gráfico de análises de dados Originlab®.

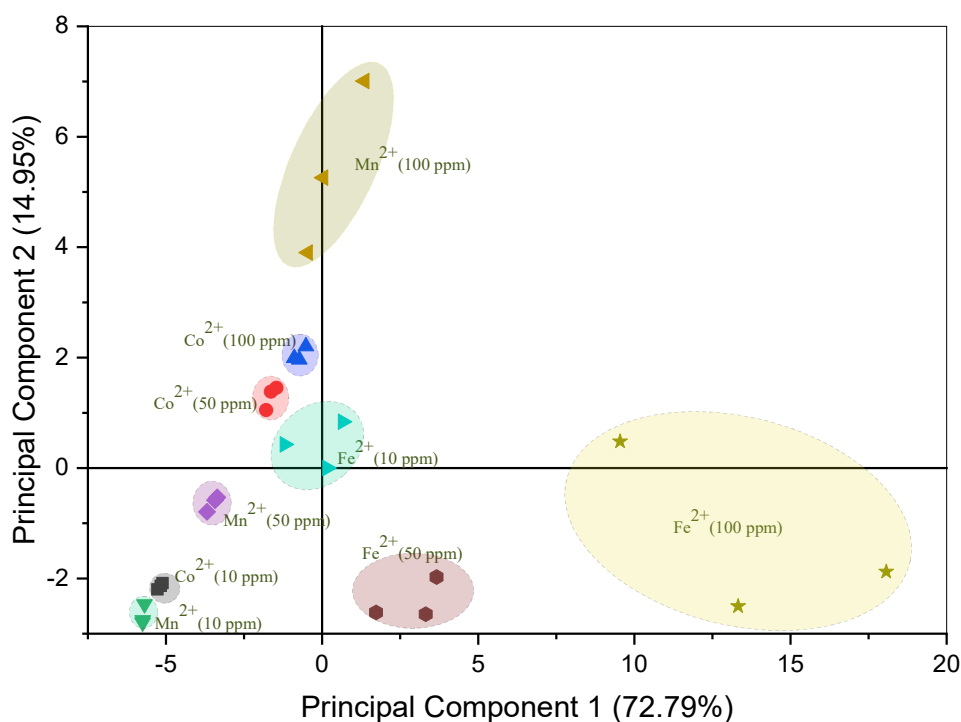


Figura 35: Gráfico de análise por componentes principais para os íons de metais pesados Co^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} a partir dos dados de impedância Real com o tratamento dos dados, fazendo $(Z'_{ág1}/Z'_{an})$. Elaborado pelo autor.

Na análise por componentes principais a partir dos dados de impedância Real da Fig. 35 observa-se a capacidade do sistema em separar as informações para cada solução de íons de metal pesado, contendo 87,74% da variância dos dados com 72,79% na primeira componente principal e 14,95% na segunda componente principal. Para a solução de íons de metal pesado de Co^{2+} é possível observar uma distribuição dos dados em cada concentração (10 ppm, 50 ppm e 100 ppm), com cada triplicata muito semelhante e com boa discriminação, especialmente para cada concentração avaliada, onde entre as concentrações mínima (10 ppm) e máxima (100 ppm), observou-se maior separação entre as duas e a concentração intermediária (50 ppm) com melhor separação em relação à com 10 ppm, se comparado com 50 ppm. Para a solução de íons de metal pesado de Mn^{2+} a separação dos dados foi maior (maiores distâncias entre as concentrações) se comparado com a de Co^{2+} . Em 10 ppm e 50 ppm observou-se, em cada triplicata, boa reprodutividade e separação dos grupos de concentração. Em 100 ppm, observou-se uma triplicata ligeiramente mais dispersa, mas ainda mostrando uma boa distinção da variação dos dados, sem sobreposição de dados de outro íon. E para a solução de íons de metais pesados de Fe^{2+} o sistema também foi capaz de separar as triplicatas por concentração e distinguir o analito. Para todos as soluções de íons de metais pesados estudados, o sistema mostrou, de forma global, boa capacidade em distinguir cada analito assim como pela sua concentração.

5.3 Medidas elétricas para o sistema de detecção de VOCs

A seguir serão mostrados os dados coletados para os compostos orgânicos voláteis estudados. Estudou-se compostos base (hidróxido de amônio 99,9%), ácido (ácido acético 99%) e álcoois (isopropanol PA 99% e etanol PA 99,7%) nas concentrações de 5, 10, 20 e 50 ppm. Para cada volátil de estudo, preparou-se uma amostra para a sua análise, totalizando 4 dispositivos sensores. O estudo foi realizado em atmosfera estática, a partir da inserção do líquido em um recipiente e então posto a evaporar, em condições ambientes (aproximadamente 25 °C e 60% RH), sobre a região dos eletrodos do dispositivo, em uma câmara vedada, evitando perdas e variação da concentração do volátil durante a realização da medida elétrica, conforme mostrado na Fig. 21. As medidas foram realizadas coletando a impedância na parte Real em função do tempo de exposição ao volátil, em uma frequência menor (100 Hz) e outra em uma frequência maior (1 KHz), a partir de um analisador de impedância Solartron modelo 1260. A coleta dos dados foi realizada a partir de ciclos de

exposição e coleta de dados do solvente ao sensor. Expôs-se o sensor 3 vezes em atmosfera com solvente e 3 vezes em ar ambiente, intercalando entre exposição ao ar ambiente e exposição em atmosfera com volátil. Inicialmente o sistema foi exposto ao ar ambiente por aproximadamente 20 minutos e coleta de dados. Em seguida, realizou-se a primeira exposição e coleta de dados em atmosfera com volátil por, aproximadamente 10 minutos. Após o primeiro ciclo, retirou-se o frasco com solvente da câmara de medidas e expôs-se ao ar ambiente (por aproximadamente 10 minutos). Repetiu-se esse procedimento de maneira a obter de 3 exposição ao ar ambiente e 3 exposições ao volátil, alternadamente, para obtenção de triplicata de dados.

Em função das semelhanças dos dados coletados pelos compostos orgânicos voláteis nas concentrações 5, 10, 20 e 50 ppm em 100 Hz e em 1 KHz, serão mostrados a seguir, os espectros coletados na menor concentração estudada (5 ppm) na maior frequência analisada (10 KHz). Na Fig.36 a seguir, têm-se os espectros de impedância na parte real em função do tempo para os voláteis de etanol, ácido acético, hidróxido de amônio e acetona em 5 ppm à 10 KHz.

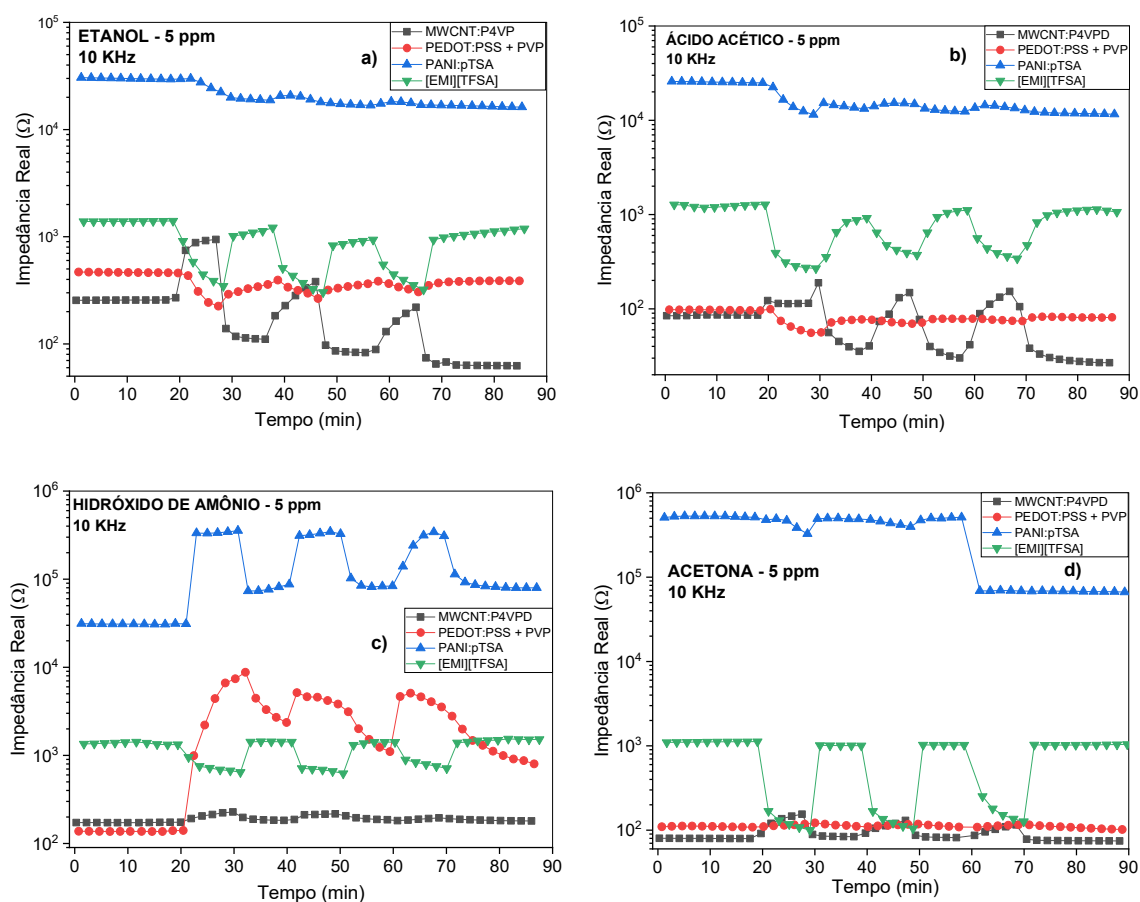


Figura 36: Espectros de impedância na Parte Real para os compostos orgânicos voláteis de etanol **a)**, ácido acético **b)**, hidróxido de amônio **c)** e acetona **d)** na concentração de 5 ppm em função do tempo, coletados na frequência de 10 KHz. Elaborado pelo autor.

Na Fig. 36 têm-se os espectros de impedância na parte Real em função do tempo coletados na menor concentração dos compostos voláteis estudados (5 ppm) na maior frequência, que foi em 10 KHz. Observando por eletrodo, verifica-se para o eletrodo com filme fino de MWCNT:P4VPD obteve-se diferentes intensidades de resposta dependendo do composto. Para o etanol (Fig. 36a) e para o ácido acético (Fig. 36b) em 5 ppm, as respostas elétricas durante às 3 exposições ao composto, foi em torno de 1 ordem de grandeza no sentido de aumento da resistência elétrica do filme fino de MWCNT:P4VP em cada exposição e, à medida que as exposições aos voláteis foram ocorrendo, observou-se também que a condutividade do filme aumentou à cada nova exposição, observado pelas respostas durante a exposição ao ar ambiente (linha de base), com as linhas de base decrescendo, em valores de resistência elétrica, após o fim de cada período de exposição aos VOCs. Isso pode ser caracterizado pela adsorção química das moléculas dos voláteis ao filme fino. O grau da interação voláteis-filme fino não é forte, sendo através de forças de interação fracas pois as linhas de base (durante a não exposição aos voláteis) decresceram em menos de 1 ordem de grandeza ($\sim 0,5$) com o aumento do número de exposição ao VOC [114].

Para os VOCs de hidróxido de amônio (Fig. 36c) e acetona (Fig. 36d), o eletrodo com MWCNT:P4VP obtiveram respostas de baixa intensidade durante as 3 exposições, alterando pouco a resistência do filme fino. Porém, suas linhas de base à cada fim de exposição aos voláteis voltou para o mesmo nível ao inicial (antes da primeira exposição aos VOCs). Para esses voláteis, observou-se que houve baixa interação voláteis-filme fino, interagindo fracamente a ponto de não se ligar aos filmes permanentemente, não aderindo à superfície do filme e respondendo somente durante à exposição aos voláteis.

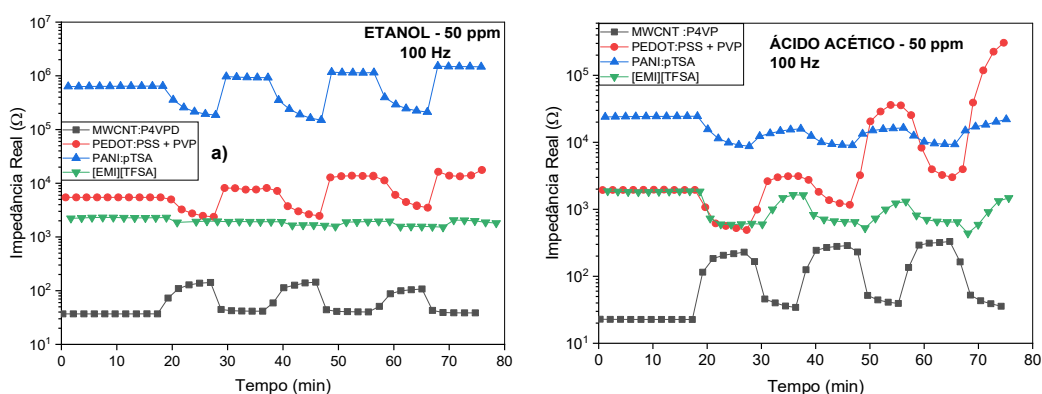
Para os VOCs de ácido acético (Fig. 36b) e acetona (Fig. 36d), o eletrodo com filme fino de PEDOT:PSS + PVP respondeu com baixa intensidade, quando na exposição aos voláteis, em 5 ppm. As interações dos voláteis com os filmes fino foram de baixas transferências de cargas durante as exposição aos voláteis, alterando as respostas em baixo nível e retomando, aproximadamente, para os valores da linha base, quando não em exposição. Para o solvente de hidróxido de amônio (Fig. 36c) observou-se um aumento expressivo da resistência elétrica (em até 2 ordens de grandeza) após a primeira exposição, caracterizando uma interação do solvente ao filme de maior intensidade, aderindo ao filme. A adesão das moléculas do volátil ao filme pode ser caracterizada por variação de ânions e cátions no filme, aumentando seu pH, causando o efeito do aumento da impedância do filme [115].

Para o eletrodo de PANI, observou-se uma interação baixa com os voláteis de etanol (Fig. 36a) e ácido acético (Fig. 36b) representados pela baixa variação da impedância. Para o volátil

de etanol, a interação volátil-filme fino, embora baixa, deu-se através da ligação entre os grupos amina e amida da PANI com átomos de oxigênio do volátil, com o mesmo em pequena concentração (5 ppm), variando até, aproximadamente, 0,1 ordem de grandeza, desde o início até o final da medida elétrica [116].

Para o eletrodo com a película de líquido iônico [EMI][TFSA] sobre os eletrodos, em todos os voláteis estudados, observou-se uma interação moderada dos voláteis com a superfície da película, no sentido de redução da impedância durante as exposições aos voláteis, variando entre 0,5 – 1 ordem de grandeza, e retornando aos valores iniciais de impedância, quando exposto ao ar ambiente. Atribui-se essa fácil dessorção das moléculas dos voláteis, após sua retirada, pela característica do filme, com uma estrutura de baixa porosidade, de forma que a adesão dos voláteis fosse somente superficial e de interação molecular fraca, durante a exposição aos voláteis. Após a remoção do volátil, as moléculas dos compostos foram liberadas da superfície das películas, fazendo com os espectros de impedância retornassem aos patamares iniciais à exposição aos voláteis. Mesmo com exposição ao volátil de acetona (Fig. 36d), cujo solvente é utilizado na fabricação da película, a interação foi somente com a superfície da película, não chegando ao ponto de dissolver ou mesmo variar a concentração da composição da película.

A seguir, na Fig. 37, têm-se os espectros coletados com a máxima concentração dos voláteis, em 50 ppm, na menor frequência aplicada, de 100 Hz.



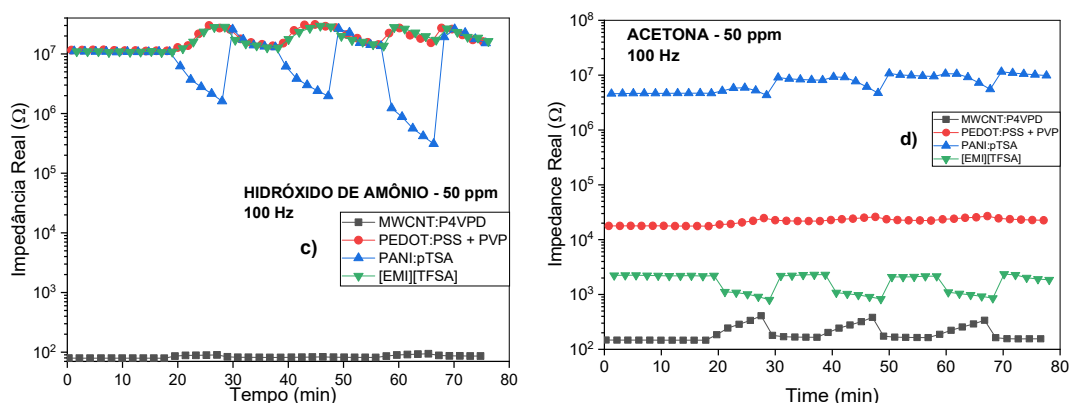


Figura 37: Espectros de impedância na Parte real para os compostos orgânicos voláteis de etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d) na concentração de 50 ppm em função do tempo, coletados na frequência de 100 Hz. Elaborado pelo autor.

Assim como em 5 ppm em 10 KHz, houve variação das respostas elétricas quando o sistema foi exposto aos voláteis em 50 ppm em 100 Hz. Para o eletrodo com MWCNT:P4VPD observa-se uma maior estabilidade nas 3 exposições ao volátil de etanol (Fig. 37a), com o sistema retornando aos valores próximos da linha de base (exposição ao ar ambiente) à cada fim de um ciclo de exposição. Para o solvente de ácido acético (Fig. 37b), observou-se uma maior intensidade das respostas durante os ciclos de exposição (comparado com 5 ppm), podendo atribuir, com isso, à maior quantidade de moléculas do solvente interagindo com o filme fino. Para o volátil de hidróxido de amônio (Fig. 37c), observou-se uma queda na resposta ao volátil, se comparado com 5 ppm. Pode-se atribuir à isso uma pequena degradação do filme, após as realizações das medidas elétricas nas concentrações anteriores, mas com o eletrodo ainda sendo capaz de aferir, variando a sua impedância durante os ciclos de exposições ao volátil. E para o volátil de acetona (Fig. 37d), a intensidade da resposta foi semelhante à obtida em 5 ppm, podendo caracterizar uma janela maior de variação da concentração do volátil para obter uma resposta elétrica mais intensa com possibilidade de não degradação do filme em concentrações maiores.

Para os eletrodos com filme fino de PEDOT:PSS+PVP, observa-se novamente respostas mais pronunciadas em 50 ppm, se comparados com 5 ppm. Para o volátil de etanol (Fig.37a), verifica-se padrões de respostas bem definidos nos ciclos de exposições, com as respostas se reestabelecendo ao da linha de base após retirar o volátil. Para o volátil de ácido acético (Fig. 37b), verifica-se intensas repostas e baixo retorno à linha de base, caracterizando uma interação e adesão maiores ao filme fino, devido à maior concentração do volátil. Para o volátil de hidróxido de amônio (Fig. 37c), verificam-se comportamentos de respostas com

intensidades e ordem de grandeza semelhantes, tanto para o de PEDOT:PSS+PVP como para o eletrodo com PANI:pTSA. Como os valores altos de impedância, em torno de $10^7 \Omega$, pode-se caracterizar uma certa degradação dos filmes com relativa semelhança entre eles. E para o volátil de acetona (Fig. 37d), a condutividade do filme reduziu em torno de 2 ordens de grandeza com o aumento da concentração do volátil e com baixa intensidade de variação das respostas nos ciclos de exposição à acetona.

Para os eletrodos com PANI:pTSA observam-se que para os voláteis de etanol (Fig. 37a), ácido acético (Fig. 37b) e hidróxido de amônia (Fig. 37c) verificou-se um aumento das repostas durante os ciclos de exposições aos voláteis. Isso pode ser atribuído à maior quantidade de moléculas dos voláteis interagindo com os filmes fino. E para a acetona (Fig. 37d), verificou-se uma definição maior das respostas durante os ciclos de exposições ao volátil, se comparado em 5 ppm, atribuído também à maior concentração do volátil.

Para o eletrodo com a película de líquido iônico [EMI][TFSA] sobre os eletrodos verificou-se respostas diferentes, com certa redução nas intensidades. Para os voláteis de etanol (Fig. 37a), de ácido acético (Fig. 37b), hidróxido de amônia (Fig. 37c) e acetona (Fig. 37d) verificaram-se redução das respostas nos ciclos de exposição, que pode estar relacionado à baixa frequência aplicada durante a medida. No entanto, as respostas foram bem definidas e bem definidas, indicando boa capacidade de detecção da presença dos voláteis.

Avaliando globalmente as respostas elétricas, o sistema produzido para detecção de compostos orgânicos voláteis foi capaz de realizar a aferição de cada composto com boa distinção e capacidade de detecção, fornecendo dados que poderão ser analisados por componentes principais para validação da capacidade de distinção dos compostos voláteis orgânicos.

A seguir, nas Fig. 38-41 têm-se as respostas elétricas produzidas pelos sensores em cada eletrodo para as concentrações de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm de cada volátil estudado em 100 Hz, possibilitando verificar os comportamentos elétricos relativos à intensidade das respostas e a forma com elas se deram em função da concentração do volátil.

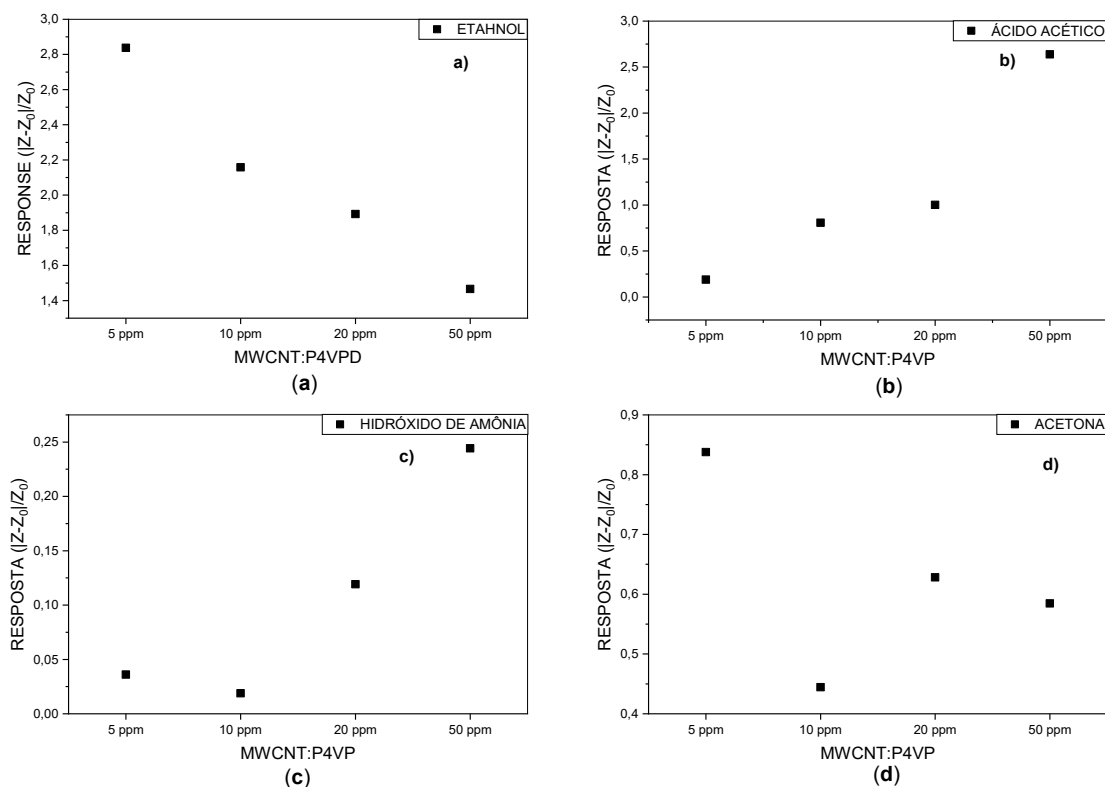


Figura 38: Resposta elétrica em 4 diferentes concentrações para os solventes etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônia c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de MWCNT:P4VP. Elaborado pelo autor.

Observando as respostas elétricas produzidas pelo eletrodo com filme fino de MWCNT:P4VP da Fig. 38a verifica-se que para o volátil de etanol à medida que a concentração do volátil aumentou a intensidade da resposta foi reduzindo, produzindo um comportamento linear decrescente. Para o volátil de ácido acético (Fig. 38b), a resposta foi linear crescente à medida que a concentração do volátil aumentou. Para o hidróxido de amônia (Fig. 38c), a resposta foi, assim como para o ácido acético, linear crescente, porém com uma intensidade de resposta menor, mas suficientemente capaz de responder ao composto. E para o volátil de acetona (Fig. 38d) é possível verificar um decréscimo na resposta à medida que a concentração aumentou com um desvio de comportamento decrescente em 10 ppm, possivelmente por algum artefato de medida.

Na Fig. 39 a seguir, têm-se as respostas elétricas obtidas pelo eletrodo com filme fino de PEDOT:PSS + PVP.

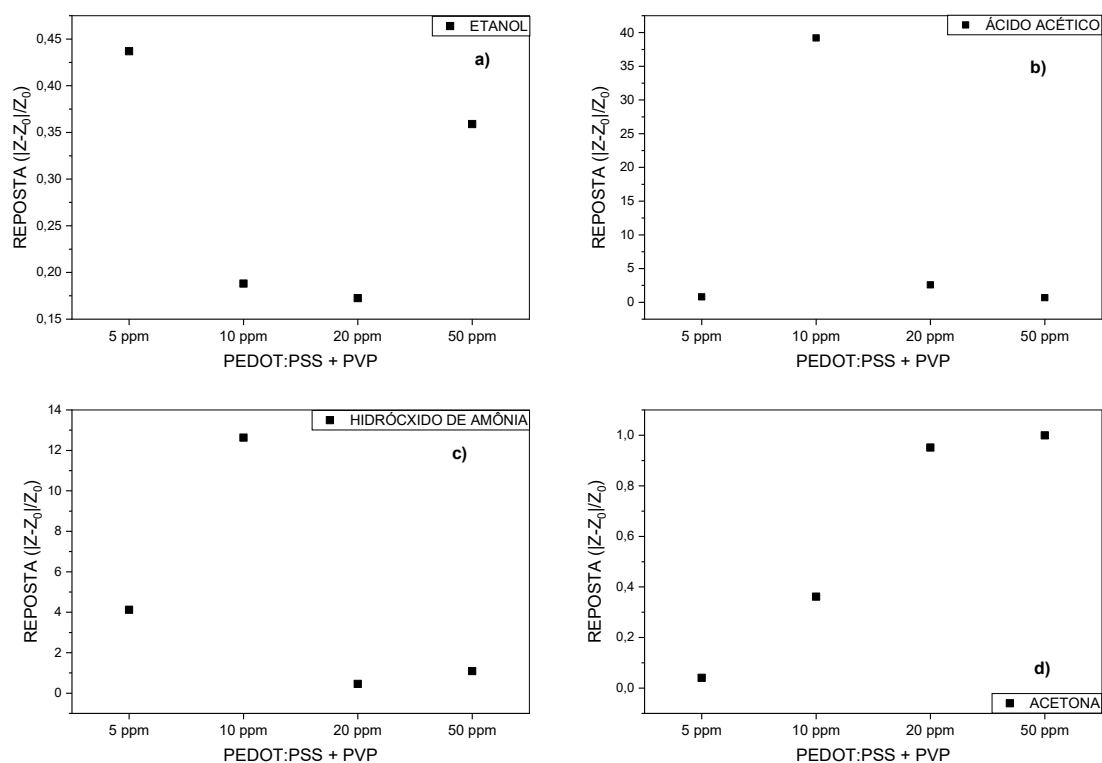


Figura 39: Resposta elétrica em 4 diferentes concentrações para os solventes etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de PEDOT:PSS + PVP. Elaborado pelo autor.

Observando as respostas elétricas produzidas pelo eletrodo com filme fino de PEDOT:PSS + PVP da Fig. 39a para o volátil de etanol, verificou-se maiores intensidade de resposta quando em 5 ppm e 50 ppm e para 10 ppm e 20 ppm, com intensidades semelhantes. Para o ácido acético (Fig. 39b), observou-se um comportamento linear crescente com a concentração, com exceção em 20 ppm, que respondeu numa intensidade muito acima dos demais. Para o hidróxido de amônia (Fig. 39c) houve uma tendência a responder linearmente decrescente com aumento da concentração, exceto em 20 ppm, que houve uma resposta elevada comparada aos demais. E para a acetona (Fig. 39d), a resposta obtida pelo eletrodo foi linearmente crescente com o aumento da concentração.

A seguir, na Fig. 40, têm-se as respostas elétricas coletadas pelo eletrodo com filme fino de PANI:pTSA.

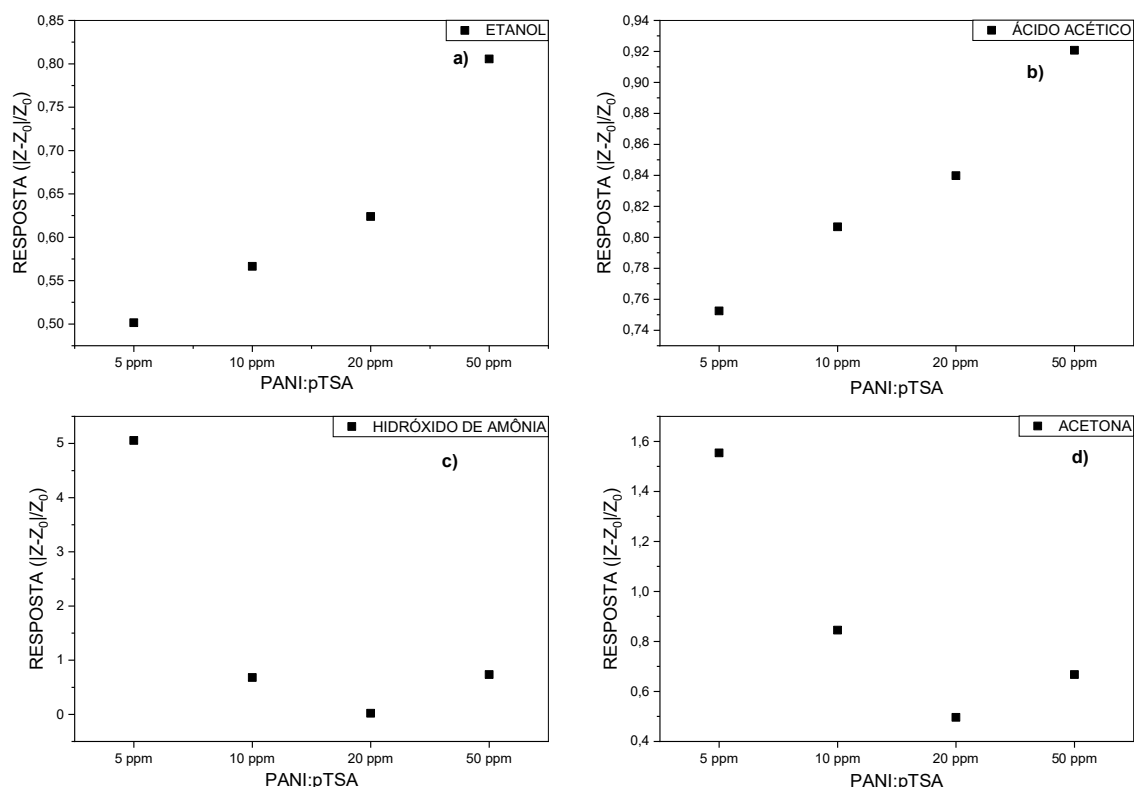


Figura 40: Resposta elétrica 4 diferentes concentrações para os voláteis de etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de PANI:pTSA. Elaborado pelo autor.

Observando as respostas elétricas produzidas pelo eletrodo com filme fino de PANI:pTSA da Fig. 40a para o volátil de etanol foram de baixa intensidade (0,5 em 5 ppm (mín.) e 0,83 em 50 ppm (máx.)) mas crescentes à medida que a concentração do volátil aumentou. Para o volátil de ácido acético (Fig. 40b) o eletrodo respondeu linearmente crescente com o aumento da concentração, ainda que em baixa intensidade (0,75 em 5 ppm (mín.) e 0,93 em 50 ppm (máx.)). Para o volátil de hidróxido de amônia (Fig. 40c), houve respostas entre 0,02 – 0,8 para 10, 20 e 50 ppm. Porém em 5 ppm, teve um salto, respondendo em torno de 5, o que possivelmente seja que, após a primeira exposição ao solvente, moléculas do solvente possam ter aderido ao filme, e não liberadas suficientemente para as medidas seguintes. E para o volátil de acetona (Fig. 40d), verificou-se um decréscimo da resposta com o aumento da concentração do volátil e uma possível estabilização de reposta a partir de 20 ppm até 50 ppm.

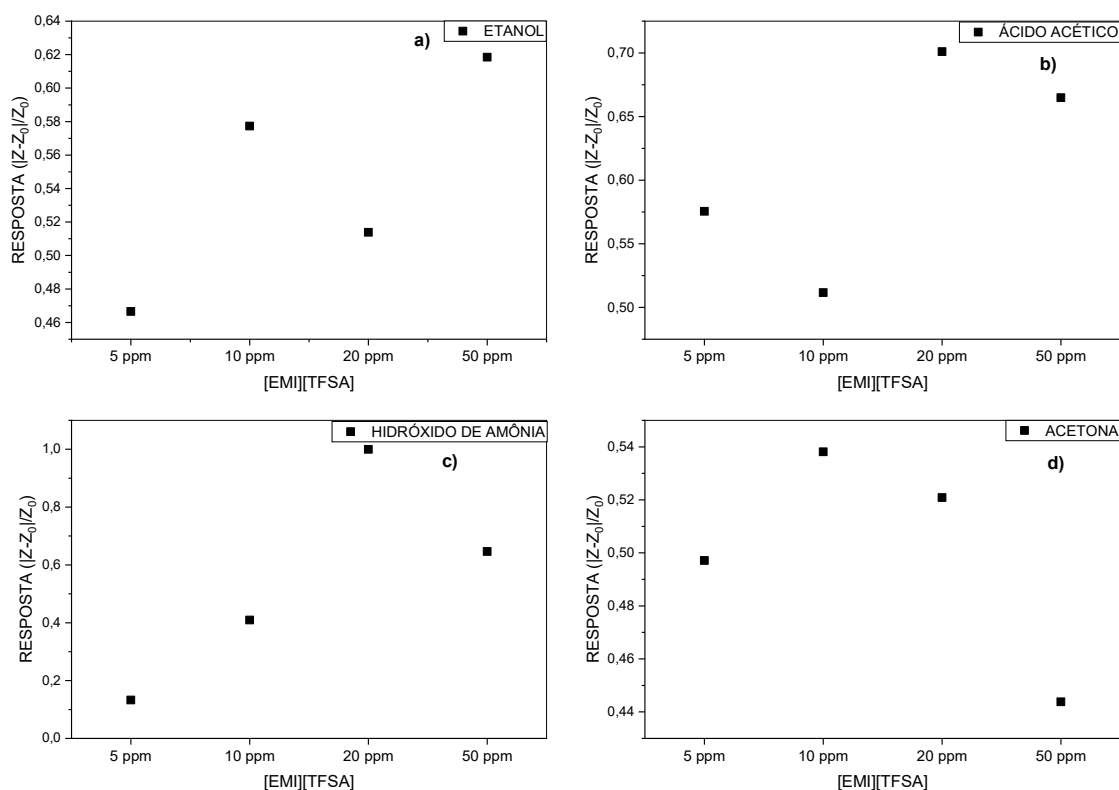


Figura 41: Resposta elétrica em 4 diferentes concentrações para os solventes etanol a), ácido acético b), hidróxido de amônio c) e acetona d), para o eletrodo com filme fino de líquido iônico de [EMI][TFSA]. Elaborado pelo autor.

Observando as respostas elétricas produzidas pelo eletrodo com filme fino de líquido iônico de [EMI][TFSA] da Fig. 41a, verifica-se uma baixa intensidade da resposta ao volátil de etanol, com um comportamento, por aproximação, linearmente crescente com a concentração, onde em 10 ppm houve um leve aumento da resposta de maneira que reduzisse o comportamento de linearidade da resposta elétrica. Para o volátil de ácido acético (Fig. 41b), verificou-se duas zonas com similaridades de respostas em 5 e 10 ppm e outra com 20 e 50 ppm, impossibilitando uma tendência comportamental das respostas. Observando essas respostas, aparenta-se que houve 2 períodos de coleta de dados (um período para 5 e 10 ppm e outro para 20 e 50 ppm), mas foi evitado onde, todas as medidas elétricas foram realizadas com um intervalo, entre as medidas, semelhantes, para que se evitasse períodos de recuperação e regeneração do sistema diferentes. Para o volátil de hidróxido de amônia (Fig. 41c), observa-se uma linearidade crescente das respostas com o aumento da concentração, excetuando em 20 ppm, na qual para manter a linearidade, a resposta deveria estar em torno de 0,5. E para o volátil de acetona, na Fig. 41d, a intensidade das respostas foram próximas umas das outras, onde uma pequena variação fez com que um comportamento linear não fosse obtido. Numa

análise geral, para todos os voláteis, por todos os eletrodos, as respostas elétricas obtidas relevantes, demonstrando tendências de respostas e variações em função das concentrações, mostrando que, para esse modelo de dispositivo coletando dados dos voláteis em atmosfera estática, apresentou capacidade e viabilidade de uso para essa aplicação.

A seguir, na Fig. 42, têm-se as análises por componentes principais em cada concentração a partir das respostas elétrica obtidas nas frequências de 100 Hz em cada concentração estudada após o tratamento dos dados com $(Z - Z_0)/Z_0$, com Z sendo os dados coletados com volátil e Z_0 , os dados obtidos em ar ambiente.

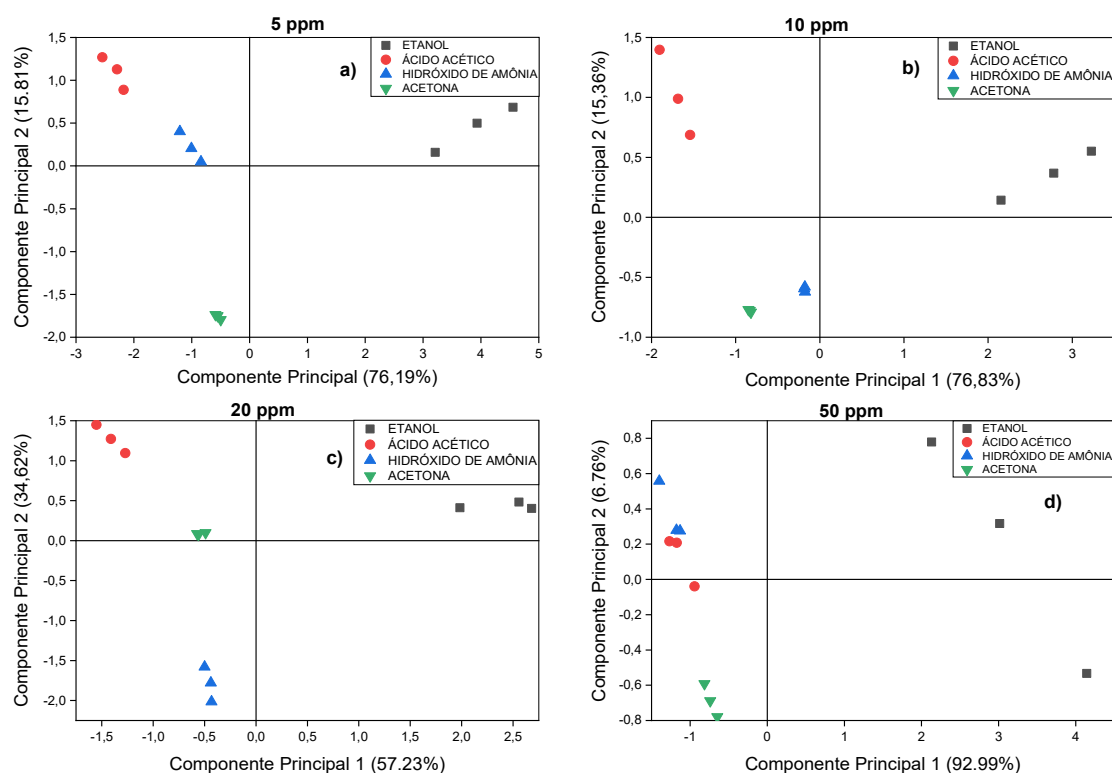


Figura 42: Análise por Componentes Principais para 4 diferentes concentrações de voláteis coletadas por espectroscopia de impedância em 100 Hz: 5 ppm a), 10 ppm b), 20 ppm c) e 50 ppm d). Elaborado pelo autor.

Na análise por componentes principais da Fig. 42, a partir dos dados de impedância Real, observa-se 92% a), 92,19% b), 91,85% c) e 99,75 d) da variância dos dados pelas duas primeiras componentes principais. Para todos os voláteis em todas as concentrações (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm), o sistema foi capaz de diferenciar todos os compostos em suas triplicatas, com seus pontos com elevadas proximidades para todas as concentrações e com elevada representatividade por 2 componentes principais. Para todas as concentrações, o

volátil de etanol se apresentou sempre no quadrante superior direito, com exceção de 1 dos pontos da triplicata, em 50 ppm, no quadrante inferior direito. O volátil de ácido acético, apresentou-se sempre no quadrante superior esquerdo, com exceção em 50 ppm, onde teve um ponto no quadrante inferior esquerdo. Para o volátil de hidróxido de amônio, apresentou-se em 2 quadrantes. Quadrante superior esquerdo (5 ppm e 50 ppm) e quadrante inferior esquerdo (10 ppm e 20 ppm). E para o volátil de acetona, em 5, 10 e 50 ppm apresentou-se no quadrante inferior esquerdo e em 20 ppm, no quadrante superior esquerdo. Globalmente analisando, em todas as triplicatas de medidas, os dispositivos responderam com elevada proximidade nas suas triplicatas, com satisfatória distinção dos compostos voláteis e sem sobreposição dos pontos.

A seguir, na Fig. 43, têm-se as análises por componentes principais em cada concentração a partir das respostas elétricas obtidas na frequência de 10 KHz para cada concentração estudada.

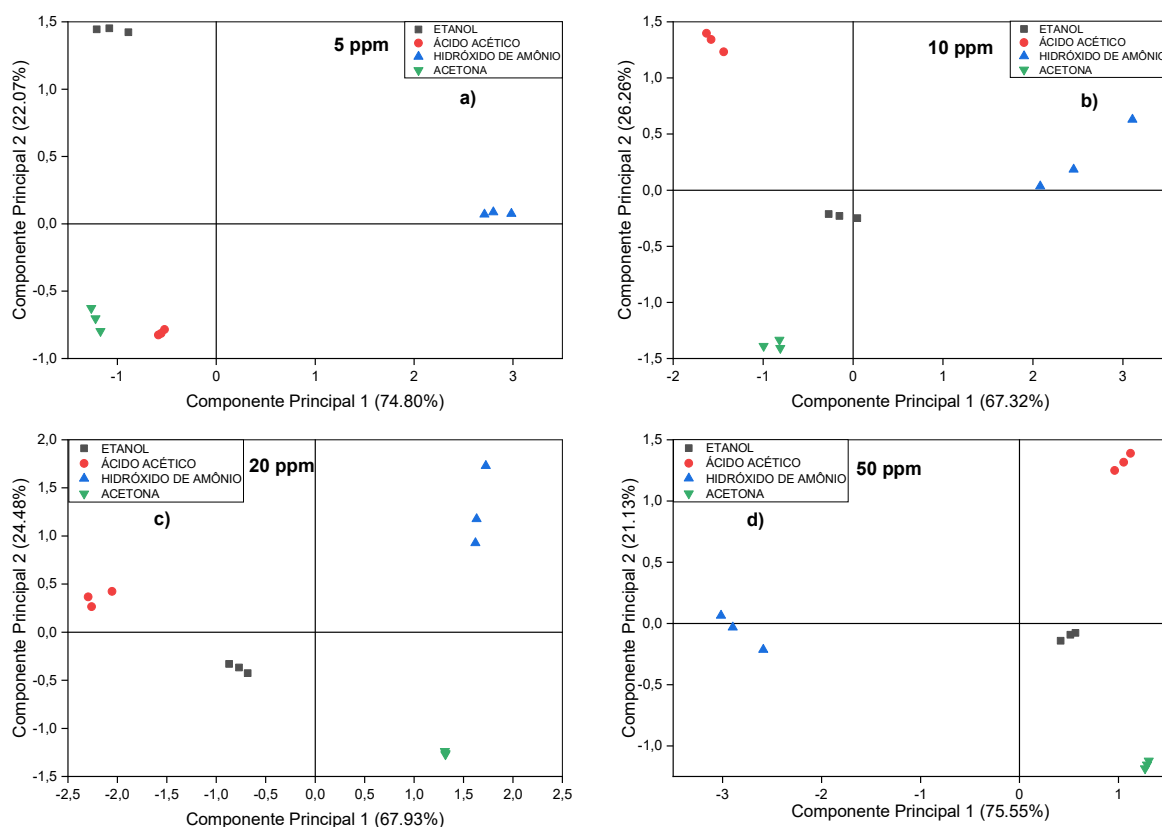


Figura 43: Análise por Componentes Principais para 4 diferentes concentrações de voláteis coletadas por espectroscopia de impedância em 10 KHz: 5 ppm a), 10 ppm b), 20 ppm c) e 50 ppm d). Elaborado pelo autor.

Na análise por componentes principais (Fig. 43) a partir dos dados de impedância Real, observa-se 96,87% a), 93,58% b), 92,41% c) e 96,68 d) da variância dos dados representados pelas duas primeiras componentes principais para as concentrações de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm, respectivamente. Assim como obtido em frequência menor (100 Hz), em 10 KHz, as análises representaram em mais de 90% pelas duas primeiras componentes principais. Para todas as concentrações, o volátil de etanol se apresentou sempre no quadrante superior direito, com exceção de 1 dos pontos da triplicata, em 5 ppm, no quadrante inferior direito. O volátil de ácido acético, apresentou-se no quadrante superior esquerdo para 5 ppm e 10 ppm, e para 20 ppm e 50 ppm, no quadrante inferior esquerdo. Para o volátil de hidróxido de amônio, apresentou-se em 2 quadrantes. Quadrante superior esquerdo (5 ppm, 20 ppm e em 50 ppm) e quadrante inferior esquerdo (10 ppm). E para o volátil de acetona, em 5 ppm e 20 ppm, no quadrante superior esquerdo e em 10 ppm e 20 ppm, no quadrante superior esquerdo.

A seguir, na Fig. 44, têm-se as análises por componentes principais a partir das respostas elétricas obtidas em 100 Hz e 10 KHz juntas, separadas por concentração.

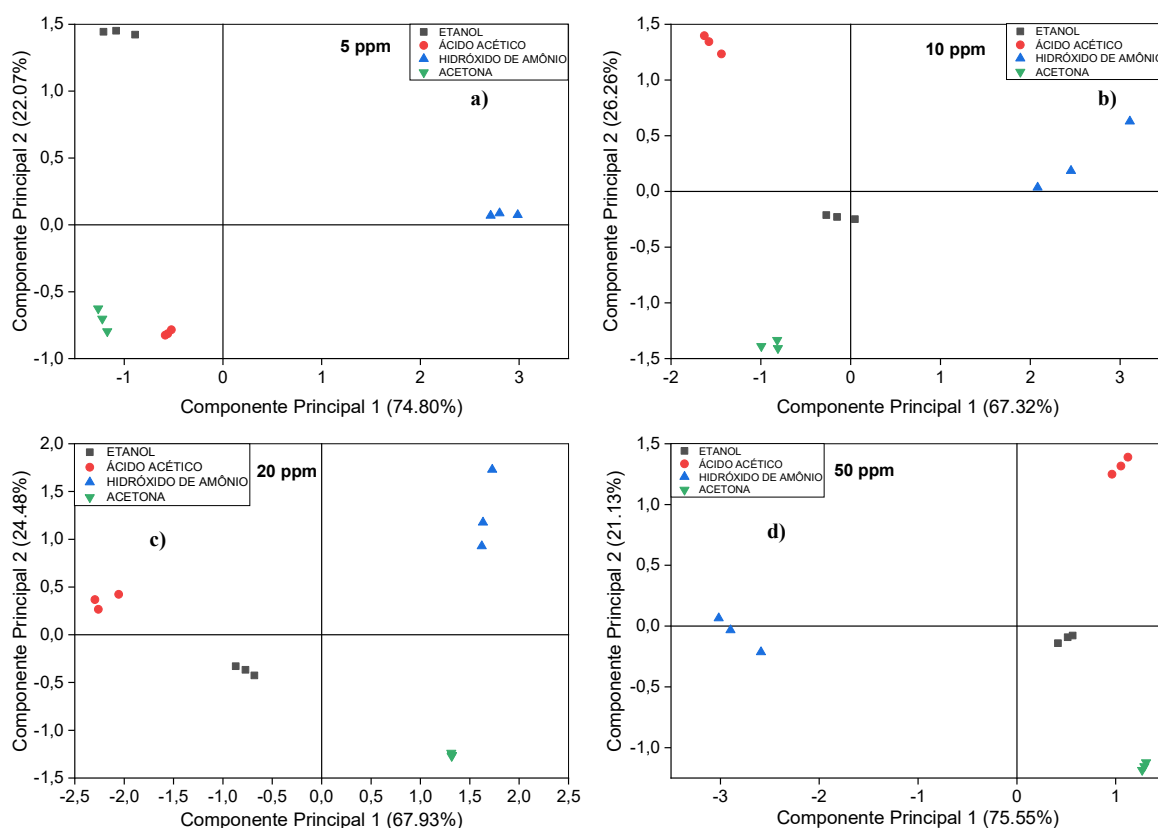


Figura 44: Análise por Componentes Principais para 4 diferentes concentrações de voláteis coletadas por espectroscopia de impedância em 10 KHz: 5 ppm a), 10 ppm b), 20 ppm c) e 50 ppm d). Elaborado pelo autor.

Na análise por componentes principais (Fig. 44) a partir dos dados de impedância Real em 100 Hz e 10 KHz juntos, observa-se 96,87% a), 93,58% b), 92,41% c) e 96,68% d) da variância dos dados são representados pelas duas primeiras componentes principais, 1 e 2, para as concentrações de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm, respectivamente. Novamente em todas as concentrações, as duas primeiras componentes principais responderam muito bem, com mais de 90% em todas as análises com excelente separação entre os gases, sem ocorrência de sobreposições, demonstrando que o dispositivo sensor é capaz de realizar, com efetividade, a distinção dos voláteis de etanol, ácido acético, hidróxido de amônia e acetona.

Na figura a seguir, Fig. 45, tem-se a análise por componentes principais com todos os dados, em 100 Hz e 10 KHz, avaliando a separação dos dados por composto orgânico volátil.

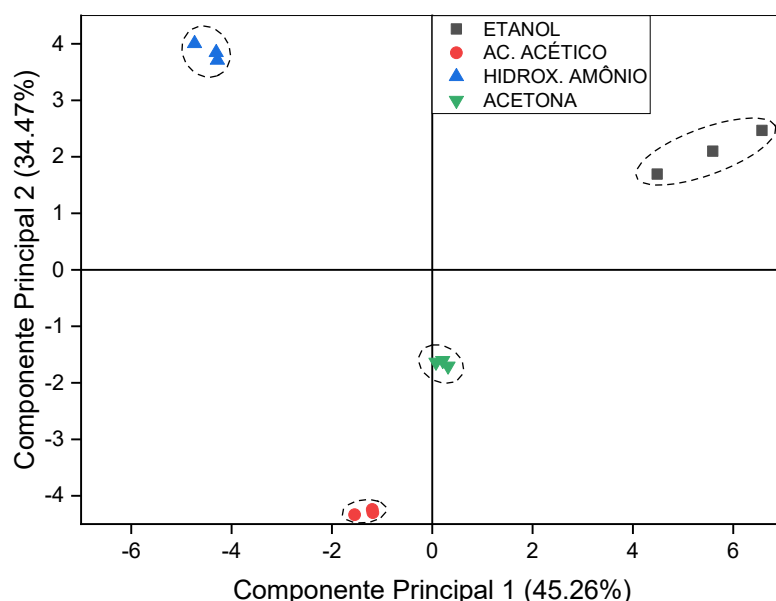


Figura 45: Gráfico de análise por componentes principais com os VOCs de etanol, ácido acético, hidróxido de amônia e acetona para todas as concentrações. Elaborado pelo autor.

Na análise por componentes principais a partir dos dados de impedância Real da Fig. 45 observa-se a capacidade do sistema em separar as informações para cada solução de íons de metal pesado, com as duas primeiras componentes principais respondendo 79,73% da variância dos dados. Para todos os compostos estudados, verifica-se a capacidade do sistema em separar os resultados de cada um, possibilitando identificar os voláteis de etanol, ácido acético, hidróxido de amônia e acetona com boa distinção, indicando que os sistemas desenvolvidos nesta tese para os VOCs são promissores para essa aplicação.

6 Considerações Finais

Nesta tese apresentou-se o desenvolvimento e a caracterização de dois sistemas de detecção de compostos poluentes. Um sistema matricial para a detecção de íons de metais pesados em água e outro sistema matricial para a detecção de compostos orgânicos voláteis (*VOCs*). A base para o desenvolvimento dos sistemas foi em placa de circuito impresso com 4 eletrodos interdigitados, nos quais em cada eletrodo, depositou-se filmes finos de diferentes materiais com diferentes estruturas, capazes de responder diferentemente entre eles para cada composto estudado, a partir de medidas elétricas por espectroscopia de impedância. Ainda, no desenvolvimento do sistema, o hidrogel condutor de PEG/PEGDa tornou capaz de realizar a absorção da solução com íons durante todas as análises, com todos os íons. O outro elemento do sistema de detecção de metais pesados essencial, foi a adição do gel de agarose. Assim como é comumente utilizado como gel difusivo no sistema DGT para a difusão de elementos de estudo em meio líquido, a sua inserção no sistema desta tese foi essencial para difusão dos íons de metais pesados, garantindo maior estabilização e refino na coleta dos dados, a partir do fluxo constante dos íons da solução até os eletrodos. Pelos dados coletados, observou-se que para os íons de metais pesados de Co^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} gerou-se respostas diferenciadas para composto, sem que houvesse sobreposições dos espectros. Essa separação é importante para a realização da análise dos dados por componentes principais, na qual se constrói uma boa análise a partir das distinções dos dados. Com isso, após realizar a padronização dos dados, essencial para parametrização ao fazer a *PCA*, verificou-se que o sistema desenvolvido possibilitou obter bons dados, com boa separação das triplicatas de cada solução de íon de metal pesado, tornando possível diferenciar as informações de cada íon em cada concentração estudada.

O sistema matricial para a detecção de compostos orgânicos voláteis, com base no mesmo circuito impresso do sistema de detecção de íons de metais pesados, porém com eletrodos diferentes (filmes finos), foi utilizado para tal. Com uma câmara capaz de evitar vazamentos e de garantir estabilização da concentração dos *VOCs* durante a realização dos experimentos, montou-se o sistema para a coleta dos espectros de impedância. Pelos dados coletados de impedância na parte real em função do tempo pelos compostos voláteis de etanol, ácido acético, hidróxido de amônio e acetona, observou-se que os eletrodos desenvolvidos puderam detectar a presença dos compostos à cada período de exposição, por uma triplicata de exposição. Para cada elemento estudado, os espectros mostraram boa capacidade de detecção

dos compostos, A partir do tratamento e padronização dos dados, a análise por *PCA* forneceu informações por volátil e por concentração, de maneira que possibilitou distinguir os compostos. Portanto, de acordo com as propostas iniciais do trabalho, em desenvolver os sistemas para detecção dos 2 tipos de compostos por matrizes de sensores, os objetivos foram alcançados com êxito, colaborando assim para um novo método de fácil desenvolvimento e baixo custo operacional na detecção de compostos poluentes.

6.1 Perspectivas futuras

Para trabalhos futuros, tem-se como pretensão avaliar uma gama maior de compostos, tanto para íons de metais pesados em água como para compostos voláteis orgânicos de maneira a avaliar a capacidade e amplitude dos eletrodos em detectar mais compostos ou possivelmente estudar novos materiais para os filmes fino, tanto para ampliar a capacidade como aprimoramento na detecção dos compostos avaliados nesta tese. E após o aprimoramento e aumento na amplitude de detecção, desenvolver um sistema de automatização de coleta de dados sem fio, a partir uma eletrônica embarcada nos 2 sistemas de detecção, de maneira que possibilite aplicar em campo, para uma primeira análise dos elementos de interesse em tempo real, seja no ambiente de estudo, através de desenvolvimento de aplicativo de celular para conexão e análise via *bluetooth* seja remotamente, conectando o sistema matricial de sensores via *wifi* para que então se tenha o envio de informação para um computador em outro local.

Referências

- [1] LI, T.; ZHU, X.; HAI, X.; BI, S.; ZHANG, X. Recent Progress in Sensor Arrays: From Construction Principles of Sensing Elements to Applications. *ACS Sensors*, v. 8, n. 3, p. 994–1016, 2023. DOI: 10.1021/acssensors.2c02596.
- [2] WEI, X.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, Z. Colorimetric sensor array for protein discrimination based on different DNA chain length-dependent gold nanoparticles aggregation. *Biosens. Bioelectron.*, v. 97, p. 332–337, 2017. DOI: 10.1016/j.bios.2017.06.020.
- [3] RIUL, A. et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. *Sensors Actuators, B Chem.*, v. 98, n. 1, p. 77–82, 2004. DOI: 10.1016/j.snb.2003.09.025.
- [4] LEGIN, A. et al. Tasting of beverages using an electronic tongue. *Sensors Actuators, B Chem.*, v. 44, n. 1–3, p. 291–296, 1997. DOI: 10.1016/S0925-4005(97)00167-6.
- [5] IHDE, M. H.; PRIDMORE, C. F.; BONIZZONI, M. Pattern-Based Recognition Systems: Overcoming the Problem of Mixtures. *Anal. Chem.*, v. 92, n. 24, p. 16213–16220, 2020. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c04062.
- [6] WILSON, A. D. Review of Electronic-nose Technologies and Algorithms to Detect Hazardous Chemicals in the Environment. *Procedia Technol.*, v. 1, p. 453–463, 2012. DOI: 10.1016/j.protcy.2012.02.101.
- [7] CHILO, J.; PELEGRI-SEBASTIA, J.; CUPANE, M.; SOGORB, T. E-Nose Application to Food Industry Production, 2016, p. 27–33.
- [8] HAJEB, P.; SLOTH, J. J.; SHAKIBAZADEH, S.; MAHYUDIN, N. A.; AFSAH-HEJRI, L. Toxic elements in food: Occurrence, binding, and reduction approaches. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, v. 13, n. 4, p. 457–472, 2014. DOI: 10.1111/1541-4337.12068.
- [9] ATIEH, M. A.; JI, Y.; KOCHKODAN, V. Metals in the Environment: Toxic Metals Removal. *Bioinorg. Chem. Appl.*, v. 2017, p. 2–4, 2017. DOI: 10.1155/2017/4309198.
- [10] NNAJI, N. D.; ONYEAKA, H.; MIRI, T.; UGWA, C. Bioaccumulation for heavy metal removal: a review. *SN Appl. Sci.*, v. 5, n. 5, 2023. DOI: 10.1007/s42452-023-05351-6.
- [11] HA, E. K. et al. Personal Exposure to Total VOC is Associated with Symptoms of Atopic Dermatitis in Schoolchildren. *J. Korean Med. Sci.*, v. 37, n. 8, p. 1–10, 2022. DOI: 10.3346/JKMS.2022.37.E63.
- [12] SETHI, S.; NANDA, R.; CHAKRABORTY, T. Clinical application of volatile organic compound analysis for detecting infectious diseases. *Clin. Microbiol. Rev.*, v. 26, n. 3, p. 462–475, 2013. DOI: 10.1128/CMR.00020-13.

- [13] SHIRASU, M.; TOUHARA, K. The scent of disease: Volatile organic compounds of the human body related to disease and disorder. *J. Biochem.*, v. 150, n. 3, p. 257–266, 2011. DOI: 10.1093/jb/mvr090.
- [14] ROGERS, K. R. Biosensors for environmental applications. *Biosens. Bioelectron.*, v. 10, n. 6–7, p. 533–541, 1995. DOI: 10.1016/0956-5663(95)96929-S.
- [15] LE, T.; PRIEFER, R. Detection technologies of volatile organic compounds in the breath for cancer diagnoses. *Talanta*, v. 265, p. 124767, 2023. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124767.
- [16] HAMOUCHE, H.; MAKHLOUF, S.; CHAOUCHI, A.; LAGHROUCHE, M. Humidity Sensor Based on Keratin bio Polymer Film. *Sensors Actuators, A Phys.*, v. 282, p. 132–141, 2018. DOI: 10.1016/j.sna.2018.09.025.
- [17] ESLAMIAN, M. Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices. *Nano-Micro Lett.*, v. 9, n. 1, p. 1–23, 2017. DOI: 10.1007/s40820-016-0106-4.
- [18] INOBEME, A. et al. Recent advances in instrumental techniques for heavy metal quantification. *Environ. Monit. Assess.*, v. 195, n. 4, p. 452, 2023. DOI: 10.1007/s10661-023-11058-3.
- [19] JYOTHI, N. R. Heavy Metal Sources and Their Effects on Human Health. *Intech*, v. 11, p. 13, 2020. Available at: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>.
- [20] ZHAN, W.; CHEN, Z.; HU, J.; CHEN, X. Vertical CuO nanowires array electrodes: Visible light sensitive photoelectrochemical biosensor of ethanol detection. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, v. 85, p. 90–97, 2018. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.06.002.
- [21] BANSOD, B. K. et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosens. Bioelectron.*, v. 94, p. 443–455, 2017. DOI: 10.1016/j.bios.2017.03.031.
- [22] ABOLI, E.; JAFARI, D.; ESMAEILI, H. Heavy metal ions (lead, cobalt, and nickel) biosorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from Citrus limetta leaves. *Carbon Lett.*, v. 30, n. 6, p. 683–698, 2020. DOI: 10.1007/s42823-020-00141-1.
- [23] BANFALVI, G. (Ed.). *Cellular Effects of Heavy Metals*. Debrecen: Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-94-007-0428-2.
- [24] MOHAMED, R. A. et al. Determination of trace elements in water and sediment samples from Ismaelia Canal using ion chromatography and atomic absorption spectroscopy. *Chem. Speciat. Bioavailab.*, v. 24, n. 1, p. 31–38, 2012. DOI: 10.3184/095422912X13257005726800.

- [25] KAUR, R.; BANSOD, B. K.; THAKUR, R. Spectroscopic Techniques and Electrochemical Sensors Technologies for Heavy Metal Ions Detection: A Review. *Int. J. Adv. Eng. Manag. Sci.*, v. 2, n. 9, p. 1622–1626, 2016. Available at: www.ijaems.com
- [26] ZHAO, F. et al. Ultra-sensitive detection of heavy metal ions in tap water by laser-induced breakdown spectroscopy with the assistance of electrical-deposition. *Anal. Methods*, v. 2, n. 4, p. 408–414, 2010. DOI: 10.1039/b9ay00160c.
- [27] GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, v. 66, n. 3–4, p. 193–241, 2011. DOI: 10.1016/j.sab.2010.12.011.
- [28] LOSEV, V. N. et al. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP-OES determination of metals in natural waters. *Microchem. J.*, v. 123, p. 84–89, 2015. DOI: 10.1016/j.microc.2015.05.022.
- [29] KATIYAR, R. et al. Design and development of electrochemical potentiostatic circuit for the sensing of toxic cadmium and lead ions in soil. *Eng. Res. Express*, v. 3, n. 4, 2021. DOI: 10.1088/2631-8695/ac3637.
- [30] Lx, D. Q. J. L. H.; Kdqj, K.; Ldq, K. D. R.; Rqj, D. A portable sensor system for detection of cooper ions in water samples, pp. 2019–2022, 2019.
- [31] RADOVANOVIĆ, M. et al. Flexible sensors platform for determination of cadmium concentration in soil samples. *Comput. Electron. Agric.*, v. 166, p. 105001, 2019. DOI: 10.1016/j.compag.2019.105001.
- [32] RIUL, A. et al. Recent advances in electronic tongues. *Analyst*, v. 135, n. 10, p. 2481–2495, 2010. DOI: 10.1039/c0an00292e.
- [33] EL KAZZY, M. et al. An overview of artificial olfaction systems with a focus on surface plasmon resonance for the analysis of volatile organic compounds. *Biosensors*, v. 11, n. 8, 2021. DOI: 10.3390/bios11080244.
- [34] BALALI-MOOD, M. et al. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front. Pharmacol.*, v. 12, n. April, p. 1–19, 2021. DOI: 10.3389/fphar.2021.643972.
- [35] BALDWIN, I. T. et al. Volatile signaling in plant-plant interactions: ‘Talking trees’ in the genomics era. *Science (80-.)*, v. 311, n. 5762, p. 812–815, 2006. DOI: 10.1126/science.1118446.
- [36] JALAL, A. H. et al. Prospects and Challenges of Volatile Organic Compound Sensors in Human Healthcare. *ACS Sensors*, v. 3, n. 7, p. 1246–1263, 2018. DOI: 10.1021/acssensors.8b00400.

- [37] KARL, K. J. T. et al. Efficient Atmospheric Cleansing of Oxidized Organic Trace Gases by Vegetation. *Science*, n. November, p. 816–820, 2010.
- [38] DUDAREVA, N. et al. Plant Volatiles: Recent Advances and Future Perspectives, v. 2689, 2007. DOI: 10.1080/07352680600899973.
- [39] WANG, L. et al. Impacts of future land use and land cover change on mid-21st-century surface ozone air quality: Distinguishing between the biogeophysical and biogeochemical effects. *Atmos. Chem. Phys.*, v. 20, n. 19, p. 11349–11369, 2020. DOI: 10.5194/acp-20-11349-2020.
- [40] GAO, X. et al. The Impact of Anthropogenic VOC Emissions on Atmospheric Pollution: A Case Study of a Typical Industrialized Area in China. *Atmosphere (Basel)*, v. 14, n. 10, p. 1–16, 2023. DOI: 10.3390/atmos14101586.
- [41] SOUZA, M. D. O.; SÁNCHEZ, B.; FUENTES, M.; GILARANZ, J.; CANELA, M. C. Analytical validation using a gas mixing system for the determination of gaseous formaldehyde. *Anal. Methods*, v. 12, n. 43, p. 5247–5256, 2020. DOI: 10.1039/d0ay01363c.
- [42] BORBON, A.; FONTAINE, H.; LOCOGE, N.; VEILLEROT, M.; GALLOO, J. C. Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterization in urban air - Part I: Source identification. *Atmos. Environ.*, v. 37, n. 29, p. 4051–4064, 2003. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00525-9.
- [43] XU, Y. et al. Emission characteristics of volatile organic compounds from typical coal utilization sources: A case study in Shanxi of Northern China. *Aerosol Air Qual. Res.*, v. 21, n. 9, p. 1–15, 2021. DOI: 10.4209/aaqr.210050.
- [44] FRIEDRICH, R.; OBERMEIER, A. Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds. *React. Hydrocarb. Atmos.*, p. 1–39, 1999. DOI: 10.1016/b978-012346240-4/50002-3.
- [45] HATA, H.; OKADA, M.; FUNAKUBO, C.; HOSHI, J. Tailpipe VOC emissions from late model Gasoline Passenger Vehicles in the Japanese Market. *Atmosphere (Basel)*, v. 10, n. 10, 2019. DOI: 10.3390/atmos10100621.
- [46] ANDREAE, M. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. an updated assessment. *At. Chem. Phys.*, v. 15 (4), p. 955–966, 2019. Available at: <https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2019-303/acp-2019-303.pdf>.
- [47] YANG, J. et al. Potential Emissions of Insecticide VOCs and Their Correlations between Agricultural Emissions and Meteorological Factors. *Agric.*, v. 13, n. 1, p. 1–15, 2023. DOI: 10.3390/agriculture13010066.

- [48] HE, D. C. et al. Emission of volatile organic compounds (VOCs) from application of commercial pesticides in China. *J. Environ. Manage.*, v. 314, p. 115069, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115069.
- [49] MANNSCHRECK, K. et al. A database for volatile organic compounds. *J. Atmos. Chem.*, v. 42, n. 1, p. 281–286, 2002. DOI: 10.1023/A:1015708211775.
- [50] BENNETT, G. F. Volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Hazard. Mater.*, v. 50, n. 2–3, p. 518, 2007. DOI: 10.1016/0304-3894(96)88837-6.
- [51] LI, A. J.; PAL, V. K.; KANNAN, K. A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environ. Chem. Ecotoxicol.*, v. 3, p. 91–116, 2021. DOI: 10.1016/j.enceco.2021.01.001.
- [52] AEA Energy & Environment. Climate Change Consequences Of VOC Emission Controls. 2007. Available at: http://naei.defra.gov.uk/reports/reports?report_id=486.
- [53] EPPING, R.; KOCH, M. On-Site Detection of Volatile Organic Compounds (VOCs). *Molecules*, v. 28, n. 4, 2023. DOI: 10.3390/molecules28041598.
- [54] LEE, J. et al. Quantitative analysis of adsorption and desorption of volatile organic compounds on reusable zeolite filters using gas chromatography. *PLoS One*, v. 15, n. 1, p. 1–11, 2020. DOI: 10.1371/journal.pone.0227430.
- [55] PRESTAGE, J. et al. Selective Detection of Volatile Organics in a Mixture Using a Photoionization Detector and Thermal Desorption from a Nanoporous Preconcentrator. *ACS Sensors*, v. 7, n. 1, p. 304–311, 2022. DOI: 10.1021/acssensors.1c02344.
- [56] OU-YANG, C. F. et al. Characterization of industrial plumes of volatile organic compounds by guided sampling. *Chemosphere*, v. 241, p. 124957, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124957.
- [57] GAS, M. et al. Characterization of Volatile Organic Compounds in ‘Rossa di Tropea’ Onion by Means of Headspace Solid-Phase. 2021.
- [58] SEKIMOTO, K.; KOSS, A. R. Modern mass spectrometry in atmospheric sciences: Measurement of volatile organic compounds in the troposphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, 2021. DOI: 10.1002/jms.4619.
- [59] BROWN, R. W. et al. Dependence of thermal desorption method for profiling volatile organic compound (VOC) emissions from soil. *Soil Biol. Biochem.*, v. 160, n. March, p. 108313, 2021. DOI: 10.1016/j.soilbio.2021.108313.
- [60] LI, Z.; ASKIM, J. R.; SUSLICK, K. S. The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. *Chem. Rev.*, v. 119, n. 1, p. 231–292, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00226.

- [61] KIM, H. J.; LEE, J. H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors Actuators, B Chem.*, v. 192, p. 607–627, 2014. doi: 10.1016/j.snb.2013.11.005.
- [62] STETTER, J. R.; LI, J. Amperometric gas sensors - A review. *Chem. Rev.*, v. 108, n. 2, p. 352–366, 2008. doi: 10.1021/cr0681039.
- [63] SPINELLE, L. et al. Review of portable and low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds. *Sensors (Switzerland)*, v. 17, n. 7, 2017. doi: 10.3390/s17071520.
- [64] GROSS, P. A.; JARAMILLO, T.; PRUITT, B. Cyclic-Voltammetry-Based Solid-State Gas Sensor for Methane and Other VOC Detection. *Anal. Chem.*, v. 90, n. 10, p. 6102–6108, 2018. doi: 10.1021/acs.analchem.8b00184.
- [65] BLUE, R.; UTTAMCHANDANI, D. Chemicapacitors as a versatile platform for miniature gas and vapor sensors. *Meas. Sci. Technol.*, v. 28, n. 2, 2017. doi: 10.1088/1361-6501/28/2/022001.
- [66] ZHANG, C.; CHEN, P.; HU, W. Organic field-effect transistor-based gas sensors. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 8, p. 2087–2107, 2015. doi: 10.1039/c4cs00326h.
- [67] FU, Y. Q. et al. Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications, v. 89, 2017. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006.
- [68] JAKUBIK, W. P. Surface acoustic wave-based gas sensors. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 3, p. 986–993, 2011. doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.174.
- [69] ASKIM, J. R.; SUSLICK, K. S. Hand-Held Reader for Colorimetric Sensor Arrays. *Anal. Chem.*, v. 87, n. 15, p. 7810–7816, 2015. doi: 10.1021/acs.analchem.5b01499.
- [70] BOOKSH, K. S.; KOWALSKI, B. R. *Theory of Analytical Chemistry*, 1994. doi: 10.1021/ac00087a001.
- [71] LIU, M. et al. A star-nose-like tactile-olfactory bionic sensing array for robust object recognition in non-visual environments. *Nat. Commun.*, v. 13, n. 1, p. 1–10, 2022. doi: 10.1038/s41467-021-27672-z.
- [72] MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review, v. 42, p. 15119–15141, 2016.
- [73] FU, L. et al. Conductive Hydrogel-Based Electrochemical Sensor: A Soft Platform for Capturing Analyte, 2021. doi: 10.3390/chemosensors9100282.

- [74] HALL, N. Twenty-five years of conducting polymers. *Chem. Commun.*, n. 1, p. 1–4, 2003. doi: 10.1039/b210718j.
- [75] DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) back to basics. *Environ. Chem.*, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2012. doi: 10.1071/EN11084.
- [76] AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.*, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015. doi: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- [77] MENEGÁRIO, A. A.; YABUKI, L. N. M.; LUKO, K. S.; WILLIAMS, P. N.; BLACKBURN, D. M. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. *Anal. Chim. Acta*, v. 983, p. 54–66, 2017. doi: 10.1016/j.aca.2017.06.041.
- [78] YAMADA, T. et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nat. Nanotechnol.*, v. 6, n. 5, p. 296–301, 2011. doi: 10.1038/nnano.2011.36.
- [79] AHN, Y.; LEE, H.; LEE, D.; LEE, Y. Highly conductive and flexible silver nanowire-based microelectrodes on biocompatible hydrogel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, n. 21, p. 18401–18407, 2014. doi: 10.1021/am504462f.
- [80] MAWAD, D.; LAUTO, A.; WALLACE, G. G. Conductive Polymer Hydrogels, pp. 19–44, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-25322-0_2.
- [81] HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, v. 64, suppl., p. 18–23, 2012. doi: 10.1016/j.addr.2012.09.010.
- [82] STEPHAN, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.*, v. 42, n. 1, p. 21–42, 2006. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [83] FANG, J. et al. Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application: 1. Synthesis, proton conductivity, and water stability of polyimides from 4,4' -diaminodiphenyl ether-2,2' -disulfonic acid. *Macromolecules*, v. 35, n. 24, p. 9022–9028, 2002. doi: 10.1021/ma020005b.
- [84] HESS, M. et al. Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.*, v. 78, n. 11, p. 2067–2074, 2006. doi: 10.1351/pac200678112067.
- [85] LEE, C. J. et al. Ionic Conductivity of Polyelectrolyte Hydrogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 10, n. 6, p. 5845–5852, 2018. doi: 10.1021/acsami.7b15934.

- [86] HE, S. et al. A review on the use of impedimetric sensors for the inspection of food quality. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, v. 17, n. 14, p. 1–30, 2020. doi: 10.3390/ijerph17145220.
- [87] HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, v. 60, n. 3, p. 781–850, 1988. doi: 10.1103/RevModPhys.60.781.
- [88] PETERS, A. J.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. *Anal. Chim. Acta*, v. 478, n. 2, p. 237–244, 2003. doi: 10.1016/S0003-2670(02)01512-X.
- [89] DAVISON, W. Diffusive gradients in thin films for environmental measurements.
- [90] LI, C. et al. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. *Environ. Chem. Lett.*, v. 17, n. 2, p. 801–831, 2019. doi: 10.1007/s10311-018-00839-9.
- [91] ZHANG, H.; DAVISON, W. In Situ Speciation Measurements of Trace Components in Natural Waters Using Thin-Film Gels. *Nature*, v. 367, p. 546–548, 1994.
- [92] COLAÇO, C. D. et al. Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração. *Quim. Nova*, v. 35, n. 7, p. 1360–1364, 2012. doi: 10.1590/S0100-40422012000700014.
- [93] ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution, v. 67, n. 19, p. 3391–3400, 1995.
- [94] JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis, v. 30, n. 3, 2002. doi: 10.2307/1270093.
- [95] JOLLIFFE, I. T.; CADIMA, J. Principal component analysis: A review and recent developments. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, v. 374, n. 2065, 2016. doi: 10.1098/rsta.2015.0202.
- [96] ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.*, v. 2, n. 4, p. 433–459, 2010. doi: 10.1002/wics.101.
- [97] LEE, K. H. et al. ‘Cut and stick’ rubbery ion gels as high capacitance gate dielectrics. *Adv. Mater.*, v. 24, n. 32, p. 4457–4462, 2012. doi: 10.1002/adma.201200950.
- [98] IMANI, M. et al. Monitoring of polyethylene glycoldiacrylate-based hydrogel formation by real time NMR spectroscopy. *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, v. 16, n. 1, p. 13–20, 2007.

- [99] LEE, H.; FANG, N. X. Micro 3D printing using a digital projector and its application in the study of soft materials mechanics. *J. Vis. Exp.*, n. 69, 2012. doi: 10.3791/4457.
- [100] LIU, Z. et al. Solvent-free synthesis and properties of novel solid-solid phase change materials with biodegradable castor oil for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 147, p. 177–184, 2016. doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.009.
- [101] GUIRGUIS, M. Z. Application of a principal component analysis, (PCA), based on the macroeconomic factors, namely, personal consumption expenditures, gross private domestic investment, net export of goods and services and government consumption expenditures and gross inve. 2018, pp. 1–21.
- [102] ELHAIK, E. Principal Component Analyses (PCA)-based findings in population genetic studies are highly biased and must be reevaluated. *Sci. Rep.*, v. 12, n. 1, p. 1–35, 2022. doi: 10.1038/s41598-022-14395-4.
- [103] 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. doi: 10.1002/elan.200603586.
- [104] CUARTERO, M.; RUIZ, A.; GALIÁN, M.; ORTUÑO, J. A. Potentiometric Electronic Tongue for Quantitative Ion Analysis in Natural Mineral Waters. *Sensors*, v. 22, n. 16, 2022. doi: 10.3390/s22166204.
- [105] FENG, C. et al. Fluorescent electronic tongue based on soluble conjugated polymeric nanoparticles for the discrimination of heavy metal ions in aqueous solution. *Polym. Chem.*, v. 10, n. 18, p. 2256–2262, 2019. doi: 10.1039/c9py00033j.
- [106] KIRBY, R. et al. Aptamer-based sensor arrays for the detection and quantitation of proteins. *Anal. Chem.*, v. 76, n. 14, p. 4066–4075, 2004. doi: 10.1021/ac049858n.
- [107] DEL VALLE, M. Electronic tongues employing electrochemical sensors. *Electroanalysis*, v. 22, n. 14, p. 1539–1555, 2010. doi: 10.1002/elan.201000013.
- [108] DE QUEIROZ, D. P. et al. The use of an e-tongue for discriminating ethanol/water mixtures and determination of their water content. *Sensors Actuators, B Chem.*, v. 230, p. 566–570, 2016. doi: 10.1016/j.snb.2016.02.080.
- [109] FACURE, M. H. M. et al. Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites. *Talanta*, v. 167, p. 59–66, 2017. doi: 10.1016/j.talanta.2017.02.005.
- [110] SCAGION, V. P. et al. An electronic tongue based on conducting electrospun nanofibers for detecting tetracycline in milk samples. *RSC Adv.*, v. 6, n. 105, p. 103740–103746, 2016. doi: 10.1039/c6ra21326j.

- [111] HÄRDLE, W.; SIMAR, L. Applied Multivariate Statistical Analysis. Appl. Multivar. Stat. Anal., n. April, 2003. doi: 10.1007/978-3-662-05802-2.
- [112] SHAMELI, K. et al. Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method. Int. J. Mol. Sci., v. 13, n. 6, p. 6639–6650, 2012. doi: 10.3390/ijms13066639.
- [113] REDDY, P. R. S. et al. Synthesis of alginate based silver nanocomposite hydrogels for biomedical applications. Macromol. Res., v. 22, n. 8, p. 832–842, 2014. doi: 10.1007/s13233-014-2117-7.
- [114] BOHLI, N. et al. Multiwalled carbon nanotube based aromatic volatile organic compound sensor: Sensitivity enhancement through 1-hexadecanethiol functionalization. Beilstein J. Nanotechnol., v. 10, p. 2364–2373, 2019. doi: 10.3762/bjnano.10.227.
- [115] KADEM, B. Y. et al. The effects of the PEDOT:PSS acidity on the performance and stability of P3HT:PCBM-based OSCs. J. Mater. Sci. Mater. Electron., v. 29, n. 22, p. 19287–19295, 2018. doi: 10.1007/s10854-018-0055-4.
- [116] PUTRI, N. P.; KOMARIYAH, A. Y.; SUNARTI, T.; SUAEBAH, E.; ROHMAWATI, L. Characteristics of the PANI Thin Film Fabricated by the Electrodeposition Method and its Performance as an Alcohol Gas Sensor. J. Phys. Conf. Ser., v. 2392, n. 1, 2022. doi: 10.1088/1742-6596/2392/1/012013.



Integration of diffusive gradient thin-film devices and functionalized electrode sensing matrix for discriminative detection of heavy metals in water environments

José B. Cantuária¹ · João V. Mendes² · Lucas Fugikawa-Santos^{2,3}

Received: 12 January 2024 / Accepted: 9 April 2024
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2024

Abstract

This study presents a novel approach combining diffusive gradient thin-film devices and a sensing matrix of functionalized electrodes for discrimination and quantification of heavy-metals in water environments. The experimental setup uses four sensing units with interdigitated gold-plated electrodes and an ionic conductive hydrogel. Impedance measurements were conducted using a gain/phase analyzer in the frequency range from 10 MHz to 0.1 Hz. Principal component analysis was applied to enhance data interpretation. The results showed distinct clusters for cobalt (Co²⁺) and manganese (Mn²⁺) ions at concentrations ranging from 10 to 100 ppm, indicating the potential for discrimination between water samples contaminated with these analytes. The integration of IoT and low-cost instruments enables real-time monitoring, wireless transmission of data, and cloud storage. This research contributes to the development of cost-effective methods for heavy metal detection and environmental monitoring, facilitating improved water quality assessment and prompt risk mitigation.

Introduction

Heavy metal ions are significant contributors to water contamination in rivers, lakes, seas, and oceans, posing a risk to human health even at low concentrations. These non-biodegradable elements, when accumulated in organs and tissues, can lead to various diseases, including liver, lung, bone, and respiratory system cancers, as well as cardiovascular and neurological problems, due to their high toxicity [1, 2]. Heavy metals originate from both natural and industrial sources, with industrial activities releasing

considerably larger quantities of these substances. They can disperse through various means, impacting food chains, drinking water sources, and the entire biosphere, thereby compromising ecosystems and biodiversity [3–5].

To address the challenges posed by heavy metal contamination, several well-established analytical techniques have been developed for analysis and speciation of these elements. Examples of these techniques include Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS), X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), and Neutron Activation Analysis (NAA) [6]. These techniques are extensively employed in laboratories to determine the concentration and speciation of various metal ions.

The technique of diffusive gradient in thin films (DGT), which was pioneered in the 1990's in the UK, is an environmental chemistry technique used to detect and quantify elements and compounds present in aqueous environments [7]. Since its inception, this technique has found widespread applications in various research fields. For instance, it is utilized to determine in situ concentrations of labile inorganic species, perform chemical analysis of solutions, evaluate the bioavailability of trace metals in water and soil (potential sources of environmental pollution), and has industrial applications, particularly in the mining sector, as well as in

✉ Lucas Fugikawa-Santos
lucas.fugikawa@unesp.br

José B. Cantuária
bruno.cantuaria@unesp.br

João V. Mendes
joao.v.mendes@unesp.br

¹ Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences, São Paulo State University (UNESP), São José do Rio Preto, Brazil

² Institute of Geosciences and Exact Sciences, São Paulo State University (UNESP), Rio Claro, Brazil

³ Environmental Studies Center, São Paulo State University (UNESP), Rio Claro, Brazil