

# Detecção de metais pesados em amostras de água utilizando “língua eletrônica”

## *Detection of heavy metals in water samples using “electronic tongue”*

**Patrícia A. Antunes**

Doutora em Química Analítica pela USP - São Carlos e docente na FAI

**Álvaro A. Pereira,**

Discentes de Iniciação Científica - Unesp Presidente Prudente

**Carlos J.L. Constantino e Antônio Riul Jr.**

Doutores em Física Aplicada e Docentes da Unesp Presidente Prudente

### Resumo

A “língua eletrônica” é um dispositivo que combina filmes de espessura nanométrica de diferentes materiais depositados sobre eletrodos interdigitados (sensores), medidas elétricas e análise estatística. Tal dispositivo tem sido bastante utilizado no controle de qualidade de bebidas, produtos farmacêuticos, distinção de sabores e, mais recentemente, em controle ambiental, monitorando os níveis de contaminação por pesticidas, herbicidas e outras substâncias prejudiciais ao meio ambiente. Neste artigo, a língua eletrônica é utilizada no controle ambiental, mais especificamente na detecção de íons de metais pesados em água. A fim de aumentar a sensibilidade da detecção, os eletrodos interdigitados foram recobertos com filmes ultrafinos chamados Langmuir-Blodgett (LB) de três tipos de materiais orgânicos: corante (bis (butilimido perileno)), polímero condutor (polipirrol) e lignina (produto natural extraído de bagaço de cana de açúcar). Combinando estes eletrodos com métodos estatísticos de análise de dados foi possível a detecção dos íons metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) em concentrações da ordem de ppb (mg/L).

### Palavras-chave

Detecção de metais pesados na água, língua eletrônica, avaliação ambiental.

### Abstract

The “electronic tongue”, a device which combines sensor of nanometers thickness with statistical programs of computer, has been used in quality control of beverages, pharmaceutical products, distinction of savour and recently in the environmental field, controlling pesticides, herbicides and other kinds of substances. In this paper, the electronic tongue is employ in the environmental field, detecting heavy metal as copper, cadmium and lead in water. To increase the sensibility of detection, the interdigitated gold electrodes are modified with a deposition of films of Langmuir-Blodgett (LB). In this way, it was

deposited LB films of a dye (bis-buthylimido perylene), a conductor polymer (polypyrrol) and lignins (natural product from sugar cane). Combining these electrodes with statistical methods are possible the detection of heavy metal ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) in water in concentrations around of ppb (mg/L).

## Key words

Detection of metals in water samples, electronic tongue, environmental evaluation.

## Introdução

### Língua eletrônica

A utilização da língua eletrônica iniciou-se pela busca de dispositivos capazes de monitorar continuamente produtos sem a necessidade de exposição de seres humanos a substâncias tóxicas ou de paladar desagradável. O paladar é um dos sentidos mais complexos, pois as células receptoras respondem de maneira seletiva ou mais ampla a um determinado gosto, uma vez que, vários mecanismos de percepção estão envolvidos neste processo de reconhecimento.

Desta forma, as línguas eletrônicas deveriam imitar o reconhecimento do paladar e não simplesmente a distinção das substâncias e ainda serem capazes de detectar concentrações muito abaixo das concentrações reconhecidas pelo paladar humano (RIUL, 2003).

Hoje as línguas eletrônicas são utilizadas nos mais variados campos alimentícios, tais como análises de bebidas, água, café, leite, sucos. A área ambiental também é beneficiada pelo desenvolvimento das línguas eletrônicas, uma vez que são possíveis a detecção e monitoramento dos níveis de contaminação por metais pesados, ácidos húmicos, herbicidas e pesticidas em rios e mananciais, e no saneamento básico, controlando a qualidade da água nas estações de tratamento (CONSTANTINO, 2004). Na indústria farmacêutica, a língua eletrônica pode ser usada para testar medicamentos e melhorar o sabor dos remédios amargos.

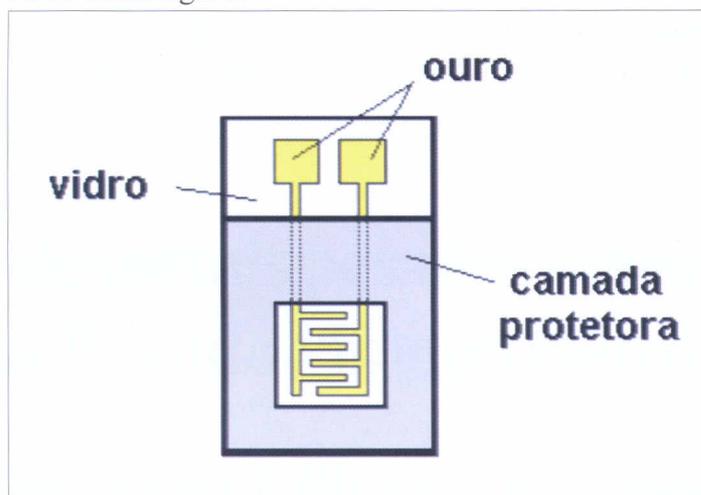
O princípio de medida utilizada pela língua eletrônica está baseado em espectroscopia de impedância (IP, do inglês "*impedance spectroscopy*") (MACDONALD, 1987). As medidas de IP são uma ferramenta poderosa para investigar interações entre analitos e os materiais que constituem as unidades sensoriais, pois diferentes materiais apresentam propriedades elétricas distintas que são afetadas diretamente de acordo com o meio líquido que se encontram (LEGIN *et al.*, 2000).

A técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente em se fazer medidas utilizando-se uma tensão alternada *ac* na entrada do circuito em estudo (unidades sensoras no nosso caso) para se obter valores de capacitância e condutância como resposta (MACDONALD, 1987). A varredura de impedância ocorre para uma faixa de frequência relativamente ampla (geralmente entre 1 Hz e 1 MHz), em que a condutância pode ser facilmente convertida em perda dielétrica (G/w), permitindo a detecção de dispersões características dos materiais que recobrem os eletrodos interdigitados (filmes LB no nosso caso), consequência de variações provocadas pelas substâncias adsorvidas nestes materiais (RIUL *et al.*, 2003).

## Dispositivo

O sensor é formado pela deposição de filmes finos nanoestruturados sobre eletrodos interdigitados de ouro, conforme mostrado na Figura 1. Os filmes podem ser depositados sobre os eletrodos através

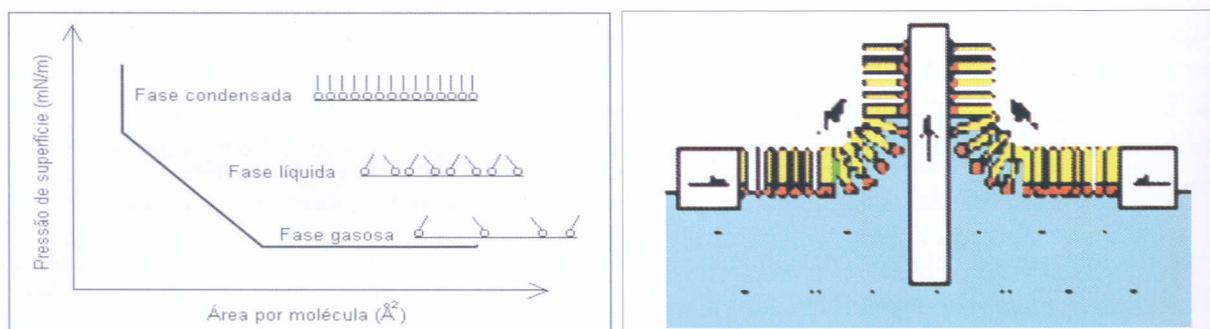
das técnicas de LB ou automontagem.



**Figura 1:** Representação esquemática do eletrodo interdigitado utilizado na detecção dos metais pesados.

A técnica LB aplicada à nanotecnologia faz-se pela fabricação de filmes com espessura controlada, da ordem de angstroms e pela manipulação da arquitetura molecular. A isoterma de pressão de superfície-área molecular média ( $p-A$ ) é o primeiro passo requerido para se obter sucesso na fabricação dos filmes LB, o qual ocorre pela transferência da monocamada da água para um substrato sólido.

A Figura 2a mostra de uma maneira esquemática a formação do filme de Langmuir. A Figura 2b apresenta a deposição do filme LB.



**Figura 2:** a) Isoterma  $p-A$  característica de filmes de Langmuir de moléculas anfifílicas simples e as respectivas fases do filme durante a compressão b) Representação esquemática da deposição de filmes LB sobre eletrodos interdigitados.

A fabricação de filmes auto-montados não requer o aparato tecnológico envolvido na fabricação dos filmes LB. Consiste na imersão de um substrato, geralmente carregado por tratamento químico, em soluções de poliânions e policátions, cujas moléculas adsorvem espontaneamente no eletrodo por interação eletrostática (Decher *et al.*, 1992). O sistema substrato/camada é lavado em água com o mesmo pH das soluções iônicas, e imergido novamente na solução de carga contrária à da primeira imersão.

Neste trabalho foram empregados eletrodos interdigitados cobertos com 5 camadas de filmes LB de bis (butilimido) perileno, polipirrol, e ligninas obtidas do bagaço de cana-de-açúcar.

### Tratamento estatístico / PCA

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês “*Principal Component Analysis*”), ou transformação de Karhunen-Loeve, é um método estatístico multivariado que cria um novo sistema de

eixos através de combinações lineares dos dados originais, chamadas de Componentes Principais (PC, do inglês “*Principal Component*”), buscando sempre a máxima variabilidade dos resultados e mínima perda de informações. As combinações lineares são efetuadas de modo que os dados possam ser representados por um número menor de fatores descritivos, reduzindo a dimensão do conjunto analisado. Por esse motivo o PCA é amplamente usado para facilitar a interpretação, projeção, descrição e extração de características de conjuntos multivariados e no pré-tratamento de dados para Redes Neurais Artificiais para o reconhecimento de padrões, mineração de dados e escolha de variáveis em métodos estatísticos.

Os dados para PCA são apresentados na forma de matriz, na qual as linhas representam as observações (amostras analisadas) e as colunas as variáveis (no nosso caso as unidades sensoriais compondo a língua eletrônica), e o número de cada Componente Principal é igual ao número de variáveis utilizadas.

Geralmente a Primeira Componente Principal (PC1) contém a maior porcentagem de explicação dos dados, a Segunda Componente Principal (PC2) explica a segunda maior parcela da variabilidade, e assim sucessivamente (Barroso, 2003). Portanto, nem todos os Componentes Principais terão significância, e geralmente 70% da variância total dos dados está contida na soma das duas primeiras PCs.

O PCA tem sido amplamente utilizado na análise sensorial de “*línguas eletrônicas*”, como por exemplo, na distinção dos padrões de paladar (doce, salgado, azedo e amargo), na análise de bebidas comerciais como café, água mineral, cerveja, vinho, chá e efeitos de supressão (Toko *et al.*, 1996, Legin *et al.* 1997, Di Natalie *et al.*, 1997, Winqvist *et al.*, 1997, Winqvist, 2000, Holmin *et al.* 2001, Lvova *et al.*, 2002, Legin *et al.*, 2003, Riul, 2003, Riul *et al.*, 2004, Constantino *et al.*, 2004). Alguns trabalhos trazem boa descrição do método para analisar poluentes em água (Di Natale *et al.*, 1997), e verificar o envelhecimento e qualidade de leites e sucos (Winqvist *et al.*, 1997, Legin *et al.*, 1997).

Em trabalhos mais recentes verificou-se que o PCA está sendo utilizado na análise qualitativa de águas minerais e suco de maçãs, analisando-se a capacidade do dispositivo na discriminação dessas substâncias ao reduzir o número de sensores (Riul *et al.*, 2003).

A **Figura 3**: representa de maneira esquemática como é realizada a medida utilizando a “língua eletrônica”: o eletrodo puro, a deposição do filme LB, a formação do sensor, a medida elétrica e o processamento de dados.

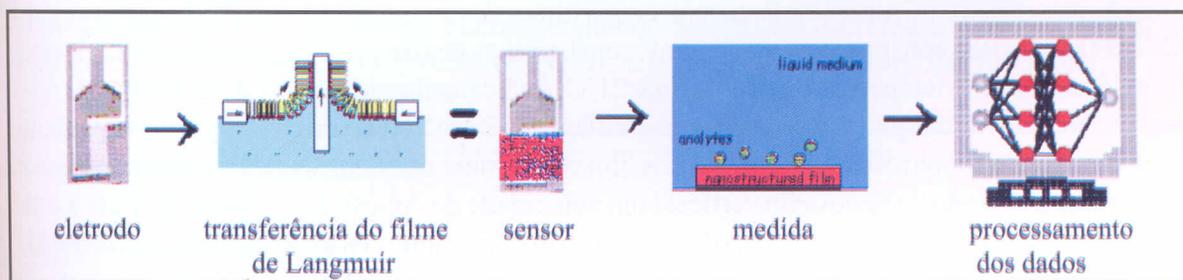


Figura 3: Representação esquemática da medida elétrica utilizando a “língua eletrônica”.

### Metais pesados

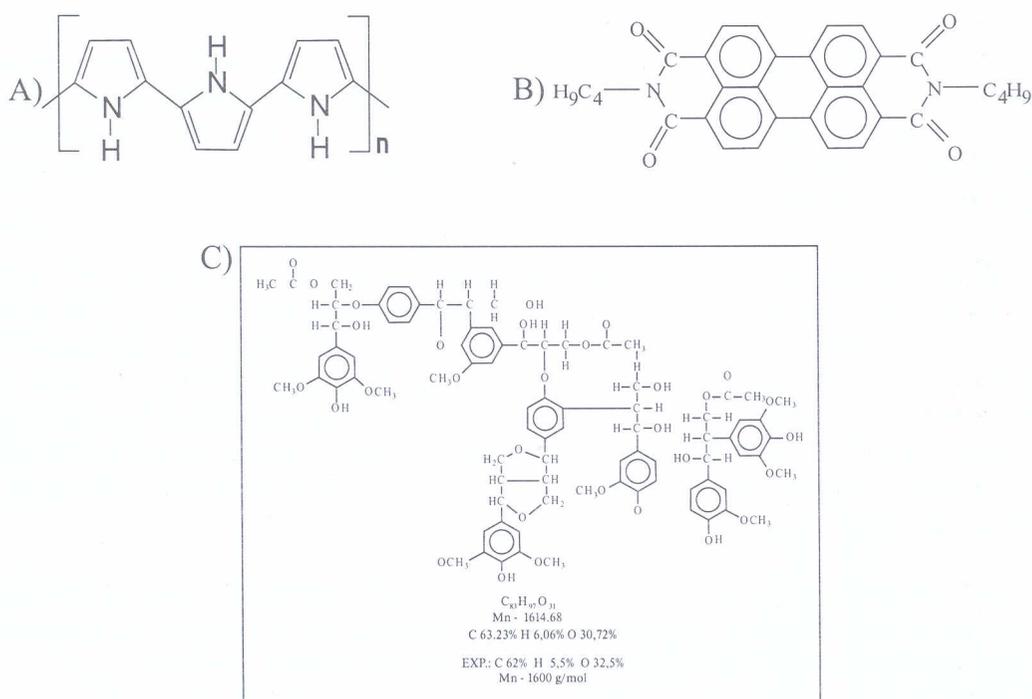
Os metais pesados são muito usados na indústria e estão em vários produtos presentes no dia a dia das pessoas. O perigo destes elementos está no ar, no solo e na água. Quando absorvidos pelo ser humano, os metais pesados (elementos de elevada massa molecular) se depositam no tecido ósseo e gorduroso e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação. Esse processo na maioria das vezes acarreta o desenvolvimento de doenças.

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais pesados e em doses muito pequenas, os chamados micronutrientes. Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana

quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Para os metais aqui estudados, chumbo e cobre, as concentrações máximas permitidas em meio aquoso são 0,01 e 2,00 mg/L. (ppm), respectivamente (SABESP, 2005).

## Parte experimental

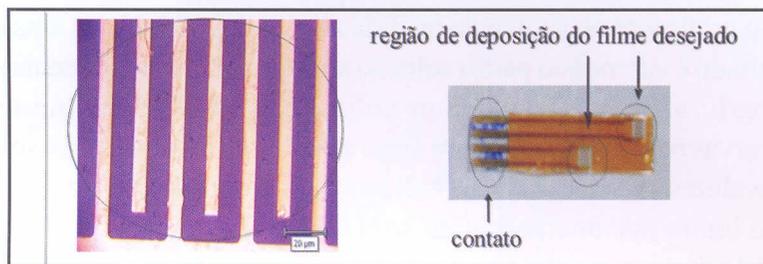
A síntese de polipirrol foi realizada de acordo com o proposto na literatura (MELLO *et al.*, 1999). O butilimido perileno foi obtido do Centro de Pesquisa da Xerox do Canadá e as soluções foram preparadas em 10% THA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a fim de garantir total dissolução (ANTUNES *et al.*, 2001). A lignina foi extraída de cana-de-açúcar, através de extração com fluido super crítico (PASQUINI, 2003). A Figura 4 apresenta a estrutura dos compostos que constituem as 3 unidades sensoras.



**Figura 4:** Estrutura das moléculas utilizadas como unidades sensoras: a) polipirrol, b) butilimido perileno e c) fragmento de lignina, proposta por W. Glasser em Fengel, *et al.*, 1984.

As isotermas pressão de superfície-área molecular (filmes de Langmuir) foram obtidas em uma cuba KSV 2000 equipada com um sensor Wilhelmy, com barreiras de compressão paralelas com velocidade de 10 mm/min<sup>-1</sup> e temperatura de subfase de 21°C. As 5 camadas de filmes LB foram transferidas para um eletrodo interdigitado a uma pressão constante de 27 mN/m<sup>-1</sup> para o bis butilimido perileno, 30 mN/m<sup>-1</sup> para o polipirrol e 20 mN/m<sup>-1</sup> para os filmes de lignina, que correspondem a fase condensada dos filmes. O método de deposição vertical com velocidade de deposição variando de 1 até 4 mm/min<sup>-1</sup> foi utilizado para resultar em uma deposição do tipo Y (implica na deposição de uma camada a cada imersão e retirada do substrato) com uma relação de transferência próxima de 1.

Os eletrodos interdigitados utilizados possuem 50 dígitos, sendo cada um com 10 mm de largura e 0,1 mm de altura, estando 10 mm separados de cada um. A Figura 5 mostra um eletrodo interdigitado contendo 50 pares de trilhas de Au, com cerca de 7 mm de largura cada. As medidas de impedância foram realizadas utilizando um analisador de impedância Solartron 1260A. Cada medida foi "varrida" 5 vezes e com a tensão alternada variando em uma faixa de frequência entre 1 Hz e 1 MHz para todos os eletrodos sensoriais. As medidas foram realizadas com íons metálicos de Cu<sup>+2</sup> em concentrações variando de 0,2 a 20 mg/L e Pb<sup>+2</sup> em concentrações variando de 0,001 a 0,1 mg/L. Os eletrodos foram cuidadosamente lavados com água ultrapura (18,2 MWcm) depois de cada medida e os experimentos repetidos a fim de se obter reprodutibilidade.



**Figura 5:** Eletrodos interdigitados: a) detalhes das trilhas condutoras de Au onde são depositados os filmes LB; b) sensor com a indicação de onde é realizado o contato e de onde é depositado o filme.

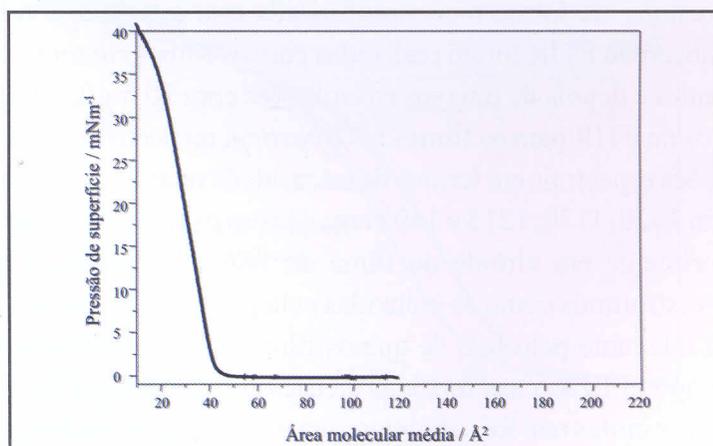
Medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas a fim de verificar a possível interação entre o metal analisado e a unidade sensora. Assim sendo, as medidas de FTIR foram realizadas no espectrógrafo Bruker modelo Vector 22, com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 64 *scans* tanto para filmes LB como *casting*. No caso dos filmes LB foi purgado  $\text{N}_2$  no compartimento onde a amostra é colocada. Enquanto o  $\text{N}_2$  era purgado no compartimento, iam-se tirando espectros em seqüência para acompanhar a queda dos ruídos provenientes de  $\text{CO}_2$  e água e determinar então o tempo mais adequado para se obter um espectro com uma relação sinal/ruído aceitável. Este tempo foi de cerca de 15 minutos, sendo este procedimento adotado para a tomada do sinal de *background* do filme.

## Resultados e discussão

### Sensor de lignina

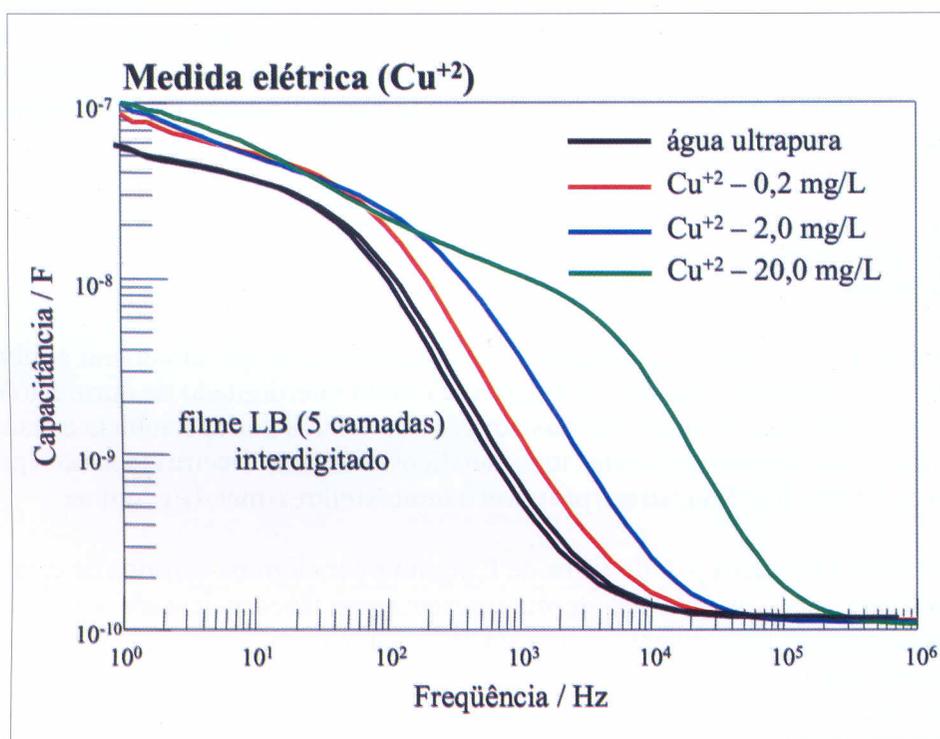
Para o sensor de lignina são apresentados os resultados básicos que envolvem a fabricação do sensor: filme de Langmuir e transferência para o eletrodo interdigitado de ouro. São mostrados também os resultados das medidas elétricas através dos valores de capacitância e resistência em função das diferentes concentrações dos íons metálicos. Em uma terceira etapa são apresentados os espectros de FTIR a fim de mostrar a provável interação entre o metal e a lignina.

A Figura 6 mostra a isoterma p-A do filme de Langmuir para lignina extraída de cana de açúcar utilizando butanol como solvente. A isoterma apresenta uma fase condensada bastante definida e uma fase líquida pouco proeminente. Esta característica permite a formação do filme LB, uma vez que a transferência do filme da subfase aquosa para o substrato sólido ocorre em valores de pressão correspondente a fase condensada do filme de Langmuir. Utilizando um sensor interdigitado com filme de lignina butanol contendo 5 camadas de filme LB foram realizadas medidas elétricas em soluções aquosas contendo  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  para 3 concentrações diferentes.



**Figura 6:** Isotermas p-A da amostra de lignina obtida espalhando-se um volume de 200mL (0,8 mg/ml) sobre subfase de água ultrapura mantida à  $\sim 20^\circ\text{C}$ , velocidade das barreiras igual a 10 mm/min.

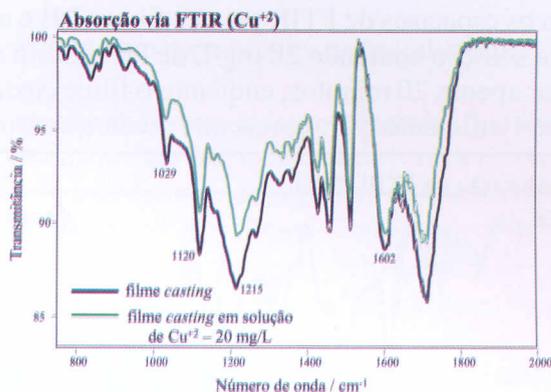
A Figura 7 mostra o gráfico da capacitância medida *versus* a frequência da tensão alternada a que o eletrodo interdigitado é submetido para a solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$  nas concentrações de 0,2 mg/l; 2,0 mg/L. e 20,0 mg/L., além da água ultrapura utilizada como referência (neste caso da Figura 7 são mostradas as curvas para a água ultrapura antes e depois da medida para a solução de  $\text{Cu}^{2+}$  mais concentrada). Os valores de concentração utilizados correspondem a uma ordem de grandeza acima e abaixo do limite máximo permitido pela SABESP para água ser considerada potável (Sabesp, 2005). Vale destacar que cada curva apresentada na Figura 7 contém na realidade 15 varreduras que ficaram superpostas. Considerando a alta sensibilidade deste tipo de sensor, determinada em parte por sua geometria, os resultados obtidos asseguram uma ótima reprodutibilidade. Além disso, a mudança na capacitância do filme LB com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  sugere uma interação entre o íon e a lignina. Os valores muito próximos de capacitância encontrados para a água ultrapura antes e depois da imersão na solução com o íon seguida da lavagem (curvas em preto na Figura 7) mostram que a interação íon/lignina deve ser de natureza física (interação dipolar).



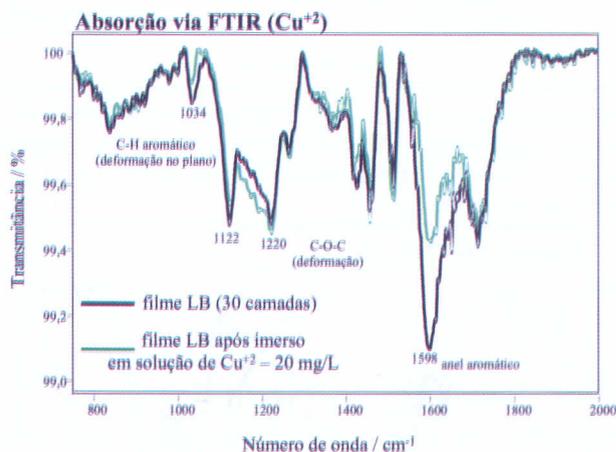
**Figura 7:** Capacitância versus frequência da tensão alternada para solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$  nas concentrações de 0,2 mg/L.; 2,0mg/L. e 20,0 mg/L.

Na tentativa de investigar de forma mais aprofundada esta interação íon/lignina, medidas de espectroscopia via absorção FTIR foram realizadas para os filmes *casting* e LB com 30 camadas de lignina butanol antes e depois de imersos em soluções com 20 mg/L. de  $\text{Cu}^{2+}$ . As Figuras 8 e 9 mostram os espectros de FTIR para os filmes LB e *casting*, respectivamente. Podem-se observar pequenas modificações espectrais em termos de intensidade relativa para o filme *casting*, como é o caso das bandas em 1029, 1120, 1215 e 1602  $\text{cm}^{-1}$ . Já para os filmes LB, tais mudanças são mais acentuadas, provavelmente em virtude do filme ser nanoestruturado, o que o tornaria mais sensível a mudanças estruturais como as induzidas pela presença do íon metálico. Esta diferença torna-se ainda mais relevante pelo fato de que os filmes LB foram imersos na solução por 20 minutos (mesmo tempo utilizado nas medidas elétricas) enquanto que os filmes *casting* foram imersos por 1 hora (20 minutos não foi suficiente para apresentarem mudanças espectrais).

As bandas mencionadas acima se referem aos modos de vibração do anel aromático e do grupo éter (C-O-C), conforme indicado na Figura 8.

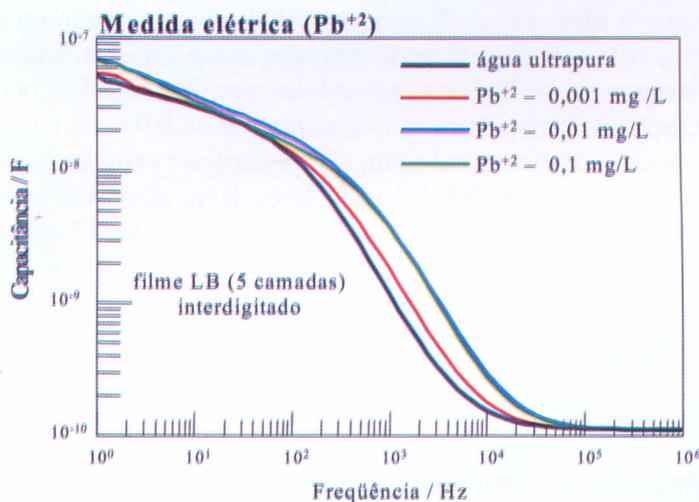


**Figura 8:** Espectros de absorção FTIR do filme LB contendo 30 camadas de lignina butanol depositado em ZnSe, antes e depois de ser imerso por 20 minutos em solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$  a uma concentração de 20 mg/L.



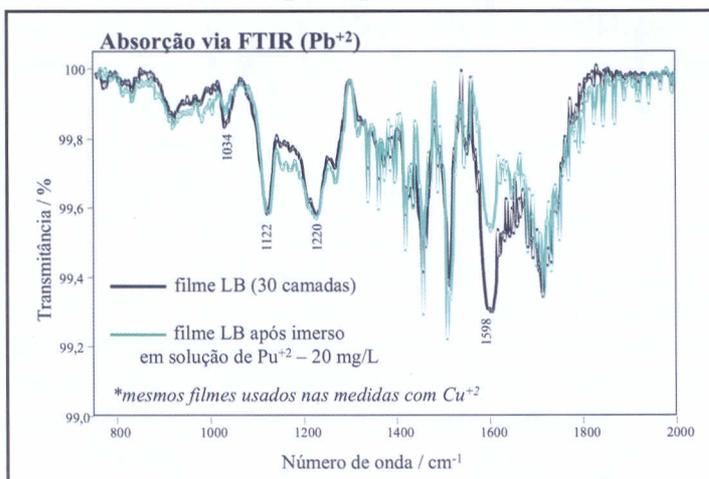
**Figura 9:** Espectros de absorção FTIR do filme casting de lignina butanol depositado em ZnSe, antes e depois de ser imerso por 1 h em solução aquosa de  $\text{Cu}^{2+}$  a uma concentração de 20 mg/L.

As medidas elétricas e de FTIR realizadas para as soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  foram realizadas também para soluções contendo  $\text{Pb}^{2+}$ . A Figura 10 apresenta os resultados de capacitância *versus* frequência da tensão alternada para a solução aquosa de  $\text{Pb}^{2+}$  para as concentrações de 0,001 mg/L, 0,01 mg/L e 0,1 mg/L, também uma ordem de grandeza acima e abaixo do limite máximo permitido (SABESP, 2005) para considerar a água potável.

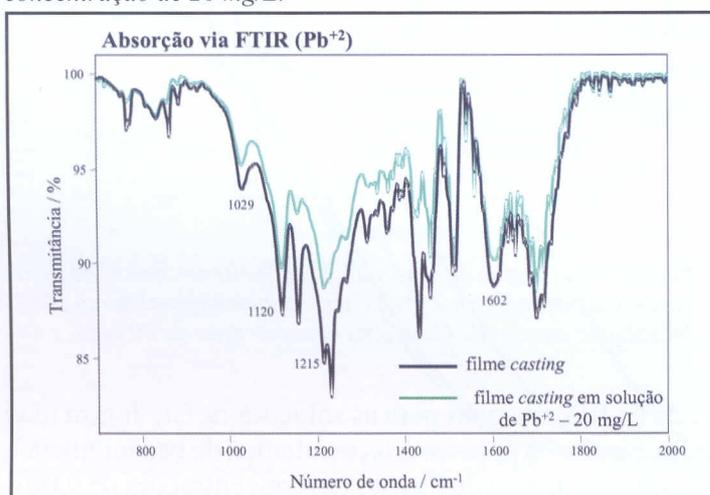


**Figura 10:** Capacitância medida *versus* a frequência da tensão alternada para solução aquosa de  $\text{Pb}^{2+}$  nas concentrações de 0,001 mg/L; 0,01 mg/L e 0,10 mg/L.

As Figuras 11 e 12 mostram os espectros de FTIR para os filmes LB e *casting*, respectivamente, antes e depois de imersos na solução contendo 20 mg/L de  $Pb^{2+}$ . Assim como para o  $Cu^{2+}$ , o filme LB foi imerso na solução por apenas 20 minutos, enquanto o filme *casting* ficou por 1 hora, pois 20 minutos também não foram suficientes para apresentar mudanças espectrais significativas.



**Figura 11:** Espectros de absorção FTIR do filme LB contendo 30 camadas de lignina butanol depositado em ZnSe, antes e depois de ser imerso por 20 minutos em solução aquosa de  $Pb^{2+}$  a uma concentração de 20 mg/L.



**Figura 12:** Espectros de absorção FTIR do filme *casting* antes e depois de ser imerso por 20 minutos em solução aquosa de  $Pb^{2+}$  a uma concentração de 20 mg/L.

É importante destacar que o filme LB de 5 camadas sobre o interdigitado de Au utilizado para as medidas elétricas (Figura 10) e o filme LB de 30 camadas sobre ZnSe utilizado para as medidas de FTIR (Figura 11) são os mesmos já utilizados nas medidas com  $Cu^{2+}$ . Este fato pode ser o responsável, por exemplo, pela saturação do sensor para as concentrações de 0,01 e 0,1 mg/L de  $Pb^{2+}$  conforme mostra as medidas da Figura 10. Porém, tal saturação poderia ser oriunda da própria concentração excessiva de  $Pb^{2+}$  na solução. Esta possibilidade parece bastante plausível, pois como mostram os espectros de FTIR, seja para filmes LB (Figura 11) ou *casting* (Figura 12), as mudanças espectrais proporcionadas pela presença do  $Pb^{2+}$  em solução são ainda mais significativas que as apresentadas pelo  $Cu^{2+}$ . Uma conclusão final requererá a repetição destas medidas com  $Pb^{2+}$  utilizando um novo sensor e concentrações intermediárias entre 0,01 e 0,1 mg/L e um novo filme LB para as medidas de FTIR.

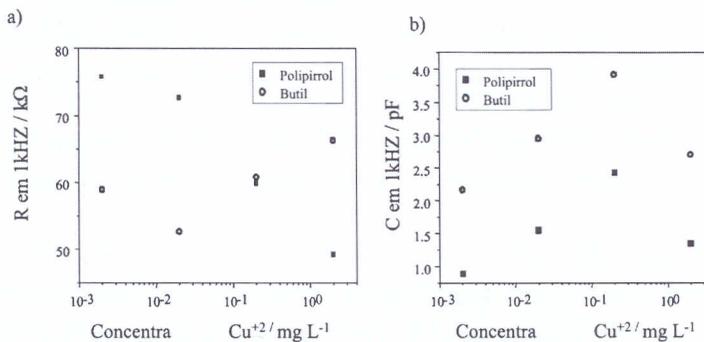
### Sensores de butilimido perileno e polipirrol

Para os sensores de bis (butilimido) perileno e polipirrol são apresentados os resultados envolvendo medidas elétricas e o tratamento estatístico para a detecção de cobre. Resultados envolvendo chumbo

também foram realizados, mas não são apresentados neste trabalho.

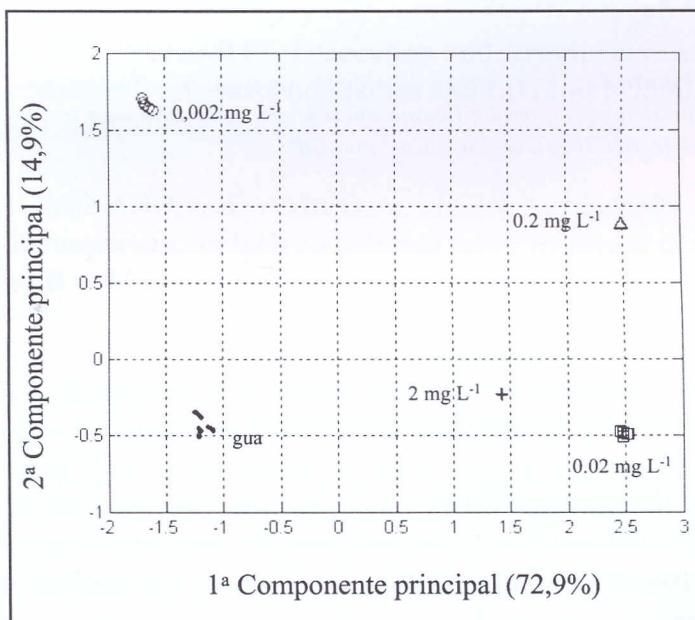
Da mesma maneira que a isoterma da lignina, as isotermas do bis (butilimido) perileno e do polipirrol (figuras não mostradas) apresentam uma fase condensada bem definida. Os filmes LB de 5 camadas foram depositados em eletrodo interdigitado de ouro e mergulhados em soluções aquosas com diferentes concentrações de cobre e chumbo. A Figura 13 mostra os valores de a) resistência (R) e b) capacitância (C) na frequência de 1 kHz para o cobre. A frequência de 1 kHz é a mais indicada pois é a região de frequência mais sensível para as propriedades dos filmes nanoestruturados.

Os valores de capacitância para ambos os filmes mostram similaridades com um valor máximo em  $0,2 \text{ mg/L}^{-1}$  na série de concentração estudada. Por outro lado, nos valores de resistência há uma inversão de valores abaixo ou acima de  $0,2 \text{ mg/L}^{-1}$ . Estes resultados mostram que tanto o bis butilimido perileno, como o polipirrol são sensíveis na detecção de  $\text{Cu}^{2+}$  em baixas concentrações (ANTUNES, 2005). Além disso, suas diferenças podem ser utilizadas como complemento de sensibilidade na construção de uma unidade única de língua eletrônica.



**Figura 13:** a) Resistência e b) capacitância em 1 kHz versus solução de  $\text{Cu}^{2+}$  em diferentes concentrações para filmes LB de 5 camadas de bis (butilimido) perileno e polipirrol depositados em eletrodos interdigitados de ouro.

A Figura 14 apresenta PCA produzido com os dados apresentados na Figura 13. Este PCA mostra a capacidade de distinção entre a água ultrapura e soluções de diferentes concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  para os dois materiais utilizados como sensor.



**Figura 14:** Gráfico de PCA obtido com os dados da Figura 13 para o bis (butilimido) perileno e polipirrol mergulhados em água ultrapura ( $18,2 \text{ MWcm}$ ) e soluções aquosas com diferentes concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ .

É possível observar a reprodutibilidade dos resultados, uma vez que há uma pequena variação entre as representações da água e soluções. As medidas com a água ultrapura foram realizadas antes e após as medidas das soluções do  $\text{Cu}^{+2}$ , mostrando que não há alteração na estrutura do filme ou perda ao longo das medidas. Desta forma, as medidas com água ultrapura totalizaram 4 experimentos (1 antes, 1 depois e 2 medidas entre as soluções com diferentes concentrações), as quais originaram 20 pontos muito próximos, como pode ser visto na Figura 14. Os estudos de interações entre o metal e o filme fino também foram realizados através de espectroscopia vibracional e eletrônica, e observa-se que há interação física entre os metais e os filmes nanoestruturados (resultados não apresentados neste artigo).

## Língua eletrônica

A Figura 15 apresenta um PCA com 3 unidades sensoras (lignina, bis (butilimido) perileno e polipirrol) utilizado na detecção de 3 metais diferentes,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ , (ANTUNES *et al.* 2005). Pelo gráfico é possível observar a distinção dos três metais, mostrando que a combinação de filmes nanoestruturados, medidas elétricas e análise estatística podem ser promissoras nas análises de amostras reais e complexas, como é o caso de amostras de água de rios, lagos, águas tratadas e não tratadas.

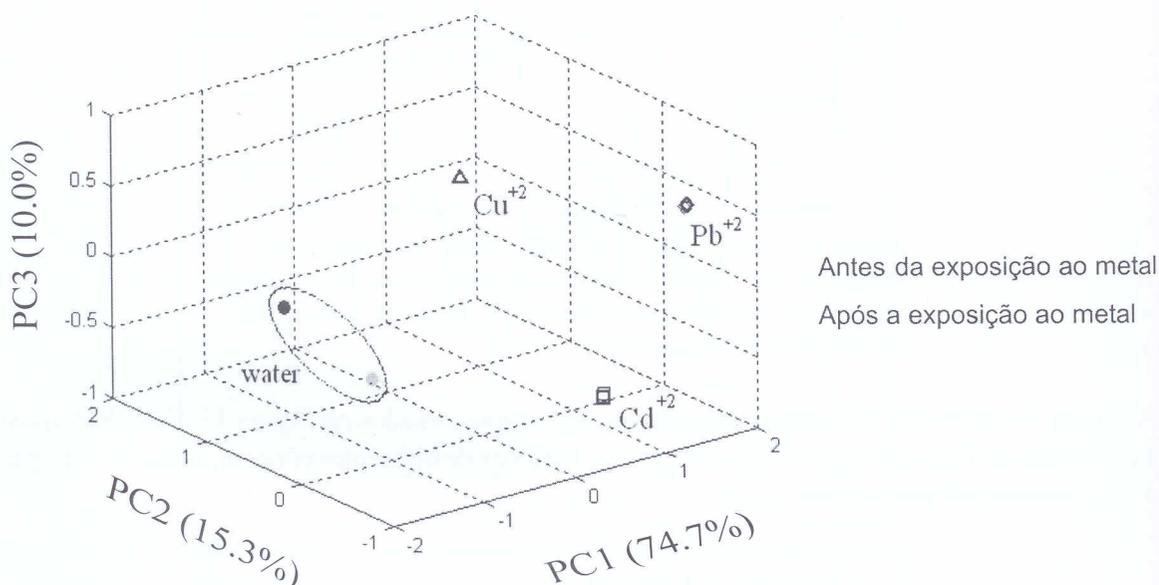


Figura 15: PCA para as 3 unidades sensoras (bis (butilimido) perileno, polipirrol e lignina imersos em água ultrapura, e soluções 2mg/L de  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$ .

## Conclusão

O primeiro passo para que lignina, polipirrol e bis (butilimido) perileno pudessem ser utilizados como sensores de metais pesados foram as alterações ocorridas em isotermas p-A (filme de Langmuir). A presença de uma fase condensada bem definida para tais materiais permitiu a formação de filmes LB e conseqüentemente pudessem ser depositados em eletrodos interdigitados de ouro.

As variações nas medidas de capacitância e resistência de soluções contendo metais pesados em diferentes concentrações utilizando os 3 diferentes sensores, bem como a reprodutibilidade e reversibilidade das medidas foi outra etapa importante e decisiva para a aplicação dos sensores.

A partir da espectroscopia de absorção FTIR foi possível investigar a interação dos diferentes materiais e os íons metálicos, mostrando que os cátions divalentes devem interagir com os anéis aromáticos através de seus elétrons deslocalizados, no caso da lignina.

A boa reprodutibilidade das medidas elétricas evidencia que filmes LB de lignina, polipirrol e bis (butilimido) perileno podem vir a compor uma das unidades sensoras dos sistemas denominados “língua eletrônica”.

O trabalho apresentado neste artigo é apenas um começo.

As próximas etapas envolvendo a detecção de metais pesados em soluções aquosas consistem na sistematização do método (temperatura, faixa de concentração, espessura do filme LB, entre outras) já em andamento, ampliação no número de metais detectáveis, utilização de soluções contendo misturas metálicas e finalmente a aplicação do método em amostras reais.

## Referências

ANTUNES, P.A., CONSTANTINO, C.J.L., AROCA, R.F., **Packing and Surface Enhanced Fluorescence of PTCd Derivatives with Varying Alkyl Chains in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films**, *Langmuir*, v.17, p.2958, 2001.

ANTUNES, P.A., SANTANA, C.M., AROCA, R.F., OLIVEIRA Jr., O.N., CONSTANTINO, C.J.L., RIUL Jr. A. **The use of Langmuir-Blodgett films of a perylene derivative and polypyrrole in the detection of trace levels of Cu<sup>2+</sup> ions**, *Synthetic Metals*, v.48, p.21, 2005a..

ANTUNES, P.A., SANTANA, C.M., CONSTANTINO, C.J.L., AROCA, R.F., GIACOMETTI, J.A., RIUL Jr. A., **Nano-assembled films in the detection of heavy metal ions**, In: EUROSENSOR CONFERENCE, 2005, Barcelona, Espanha, Book of Abstract, 2005b.

BARROSO, L.P., ARTES, R. Apostila de minicurso: **Análise de Componentes Principais**. In 10º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica, Depto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Lavras, 2003.

CONSTANTINO, C.J.L., ANTUNES, P.A., VENÂNCIO, E.C., CONSOLIN, N., FONSECA, F.J., MATTOSO, L.H.C., AROCA, R.F., OLIVEIRA Jr, O.N., RIUL, Jr, A. **Nanostructured Films of Perylene Derivatives: high performance materials for taste sensor applications**, *Sensor Letters*, v.2, p.95, 2004

DECHER, G., HONG, J.D. e SCHIMITT, J. **Creation and structural comparison of ultrathin films assemblies transferred freely suspended films and LB films in liquid crystals**, *Thin Solid Films*, v.210-211, p.831, 1992.

DINATALE, C., MACAGNANO, A., D'AMICO, A., LEGIN, A., VLASOV, Y., RUDNITSKAYA, A., Selenev, B., **Multicomponent analysis on polluted water by means of an electronic tongue**, *Sensors and Actuators B*, v.44, p.423, 1997.

HOLMIN, S., SPÅNGEOUS, P., KRANTZ-RÜLCKER, C., WINQUIST, F., **Sensors and Actuators B**, v.76, p.455, 2001.

LEGIN, A., RUDNITSKAYA, A. VLASOV, Y., DI NATALE, C., DAVIDE, F., D'AMICO, A., **Testing of beverages using an electronic tongue**, *Sensors and Actuators B*, v.44, p.291, 1997.

LEGIN, A., RUDNITSKAYA, A., VLASOV, Y., DI NATALE, C., D'AMICO, A. **Application of electronic tongue for qualitative and quantitative analysis of a complex media**, *Sensors and Actuators B*, v.65, p.232, 2000.

LEGIN, A., RUDNITSKAYA, A., LVOVA, L., VLASOV, Y., DI NATALE, C., D'AMICO, A., **Evolution of Italian wine by a electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception**, *Analytica Chemical Acta*, v.484, p.33, 2003.

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

MACDONALD J.R., **Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems** John Wiley & Sons, New York, 1987.

MELLO, S.V., DHANABALAN, A., OLIVEIRA Jr., O.N., **LB films of parent polypyrrole**, *Synthetic Metal*, v.102, p.1433, 1999.

PASQUINI, D., PIMENTA, M.T.B., FERREIRA, L.H., CRUVELO, A.A.S., **Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO<sub>2</sub> associated with co-solvent 1-butanol/water**, *Journal of Supercritical Fluids*, v.34, p.125, 2003.

Pesquisa FAPESP, **Degustação virtual** v.84. Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br>, 2003 acesso em: 10 fevereiro 2005.

RIUL Jr. A., **A ciência imitando o corpo humano**, *Physicae*, v. 3, p.39, 2003.

RIUL Jr, A., GALLARDO, A. M., MELLO, S.V., BONE, S., TAYLOR, D. M., MATTOSO, L.H.C., **An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline**, *Synthetic Metals*, v.132, p.109, 2003.

RIUL Jr, A., de SOUSA, H.C., MALMEGRIM, R.R SANTOS Jr, D.S. dos, CARVALHO, A.C.PL.F., **Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks**, *Sensors and Actuators B*, v.98, p.77, 2004.

SABESP, **Normas da ABNT**, disponível <<http://www.sabesp.com.br>>, acessado em abril de 2005.

Toko, K., **Taste sensor with global selectivity**, *Materials Science and Engineering C*, v. 4, p.69, 1996.

WINQUIST, F., WIDE, P., LUNDSTRÖM, I., **Eletronic tongue based on voltametry**, *Analytica Chimica Acta*, v.357, p.21, 1997.

WINQUIST, F., HOLMIN, S., KRANTZ-RÜLCKER, C., WIDE, P., LUNDSTRÖM, I., **A hybrid electronic tongue**, *Analytica Chimica Acta*, v.406, p.147, 2000.

Disponível em, <<http://www.eng.man.ac.uk/merg/Research/datafusion.org.uk/pca.html>>, acessado em 19 de fevereiro de 2005.

Disponível em <[http://www.din.uem.br/ia/pca/pca1\\_oferecidos.htm](http://www.din.uem.br/ia/pca/pca1_oferecidos.htm)>, acessado em 19 de fevereiro de 2005.

Disponível em <[http://www.din.uem.br/ia/pca/pca1\\_oferecidos.htm](http://www.din.uem.br/ia/pca/pca1_oferecidos.htm)>, acessado em 19 de fevereiro de 2005.