

## DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS MICROFLUÍDICOS EM PAPEL EMPREGANDO DETECÇÃO COLORIMÉTRICA PARA ANÁLISE DE FERRO EM ÁGUAS NATURAIS

Loana G. Aguiar<sup>1</sup>, Jacqueline M. Petroni<sup>2</sup>, Bruno Gabriel de Lucca<sup>3</sup>

1. Estudante de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI/UFMS)
2. Pesquisadora de Pós-Doutorado do INQUI/UFMS
3. Professor do INQUI/UFMS / Orientador

### Resumo

Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um dispositivo colorimétrico microfluídico em papel para determinação de ferro em águas naturais, empregando análise de imagens digitais. Os dispositivos foram construídos através do método de impressão a cera e utilizados para determinação de ferro pela reação colorimétrica com fenantrolina. O método foi avaliado na faixa de concentração de 0,1 a 30 mg mL<sup>-1</sup>. O dispositivo proposto apresentou resultados satisfatórios, fornecendo um limite de detecção útil para a detecção de ferro em águas naturais (0,1 mg/L) e boa linearidade em relação à curva de calibração. O método proposto foi aplicado para a análise de ferro em águas naturais, apresentando teor de ferro abaixo dos valores estabelecidos pelo CONAMA, uma vez que o limite de detecção obtido com os microdispositivos de papel foi de 0,1 mg/L.

**Palavras-chave:** Microfluídica; detecção colorimétrica;  $\mu$ PAD.

**Apoio financeiro:** CNPq/Capes.

### Introdução

Os microdispositivos à base de papel ( $\mu$ PAD) são sistemas microfluídicos que utilizam substratos à base de papel como uma alternativa aos sistemas convencionais já conhecidos. Esses dispositivos apresentam como vantagens a simplicidade no manuseio e baixo custo de análises uma vez que, o papel é um material orgânico de baixo custo, acessível e compatível com a maioria das aplicações químicas, bioquímicas e médicas. A utilização dos  $\mu$ PADs requer baixo volume de amostra e reagentes (KOVARIK, 2013). Além disso, esses dispositivos, são altamente compatíveis com diversos métodos de detecção como colorimetria, espectrometria de massas, quimioluminescência, eletroquímica e fluorescência o que, possibilita seu uso em análises do tipo *point-of-care* (POC) (CARDOSO, 2014; MARQUES, 2014).

O contínuo desenvolvimento de  $\mu$ PADs possibilita dispositivos com diferentes designs e formatos (2D e 3D) bem como, o alcance de menores limites de detecção (SANTOS, 2017; SANTHIAGO, 2014). Sua versatilidade possibilita a obtenção de resultados juntamente ao local de análise, pelo uso de sistemas POC, sem a necessidade de trânsito da amostra para laboratórios além de ser dispensada a presença de profissional qualificado no momento da manipulação (CARDOSO, 2014; SANTHIAGO, 2014).

A detecção colorimétrica é uma opção interessante para este tipo de dispositivo, pois os resultados podem ser observados a olho nu, sem uso de equipamento mais complexo, podendo ser utilizados smartphones para a obtenção dos resultados. A análise digital das imagens para quantificação dos analitos faz uso de correlações colorimétricas quantitativas através da câmera de telefones ou scanner de mesa para digitalizar resultados, permitindo a medição da intensidade da cor. Sensores portáteis usando smartphones são uma das principais tendências em análises *point-of-care* (SANTOS, 2013).

Baseado nisso, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método alternativo, simples e de baixo custo para fabricação de  $\mu$ PADs utilizando impressão a cera como método de formação de barreiras hidrofóbicas para aplicação na determinação de ferro em águas naturais.

### Metodologia

**Materiais e reagentes:** Foram utilizados como reagentes o sulfeto de ferro II amoniacal hexahidratado PA 97% (Neon), cloridrato de hidroxilamina PA 96% (Proquímios), 1,10 – fenantrolina PA 98%(Proquímios), ácido acético glacial PA (Dinâmica). A amostra de água foi coletada do Lago do Amor localizado no município de Campo Grande/MS. Os materiais utilizados foram: folha de papel A4 (Suzano Report) tamanho (297 x 210 mm) gramatura 75 g/m<sup>2</sup>. Os equipamentos: scanner de mesa HP Deskjet 3050, impressora Xerox ColorQube 8570, chapa aquecedora (quimis) plataforma 20 cm diâmetro, balança analítica eletrônica M214AI (Weblabor), software gráfico Inkscape. Todas as soluções foram preparadas utilizando água proveniente de um aparelho de osmose reversa Evolution RO0310 (Permutation, resistividade < 18,2 M $\Omega$ .cm).

**Fabricação dos  $\mu$ PADs:** O processo de fabricação do dispositivo de papel seguiu a metodologia de

Dornelas (2014) e Marques (2014). Utilizou-se a técnica Lab-on-Paper, que consiste no confinamento de zonas hidrofílicas no papel circundadas por zonas hidrofóbicas. O design dos dispositivos foi feito com o software Inkscape, um programa de desenho vetorial bidimensional gratuito. As zonas hidrofílicas foram desenhadas em papel office com 5,0 mm de diâmetro e a distância de uma zona a outra com 3,0 mm de espaçamento. A impressão a cera foi feita com a impressora Xerox ColorQube 8570 que aplica calor de modo a fundir a cera sólida e assim transferir na superfície do papel. Depois da impressão, o papel recebe tratamento térmico a 140 °C por 2 min em chapa de aquecimento para difundir a cera, e posterior contenção do canal com fita adesiva hidrofóbica.

Preparo dos reagentes: todas as soluções utilizadas foram preparadas dissolvendo os reagentes em água purificada. A solução padrão de ferro II foi preparada na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e diluída para as concentrações desejadas. As soluções de de 1,10-fenantrolina e de hidroxilamina foram preparadas nas concentrações de 0,01 M e 0,1 M, respectivamente, em uma solução 0,1 M de ácido acético glacial.

Análises colorimétricas: Os estudos de detecção colorimétrica foram realizados com os  $\mu$ PADs fabricados com padrões de círculos com diâmetros de, aproximadamente, 5,0 mm. Foram transferidos 5,0  $\mu$ L de solução fenantrolina para os microdispositivos, os quais foram secados em temperatura ambiente por 20 minutos. Em seguida, repetiu-se o mesmo procedimento para a solução de hidroxilamina. Após esta etapa, transferiu-se 5,0  $\mu$ L da solução padrão de ferro II preparada nas concentrações de 0,1, 1, 5, 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup> para as zonas de teste. Os ensaios foram realizados em triplicata. O mesmo procedimento foi utilizado para a amostra. Após a deposição dos reagentes de teste nas áreas específicas, a ocorrência da reação pode ser detectada pela mudança de coloração ao ser depositada a amostra. As imagens foram capturadas e analisadas em um software gráfico equipado com a ferramenta histograma. Para a análise, delimitou-se uma área no centro de cada zona de detecção e os valores médios das cores primárias foram obtidos para cada zona de teste. A cor magenta foi utilizada para relacionar a intensidade de cor com a concentração de ferro.

## Resultados e Discussão

A fenantrolina produz uma coloração vermelho-alaranjado, cuja intensidade depende da concentração de ferro, visto que, a intensidade da coloração é diretamente proporcional à concentração do analito. O princípio deste método é que o ferro II reage com a 1,10-fenantrolina para formar o complexo de cor vermelho-alaranjado em meio ácido. A hidroxilamina é utilizada para reduzir o ferro (III) em ferro (II) em águas naturais.

Os resultados mostraram uma forte relação de linearidade, nas concentrações de 0,1 a 30 mg mL<sup>-1</sup> aplicadas sobre as zonas de teste, observados a olho nu qualitativamente, e por tratamento de dados por meio de software, quantitativamente. A intensidade média de pixels é a informação extraída da imagem para correlacionar a cor com a concentração do analito, para construção da curva de calibração.

Verificou-se que os  $\mu$ PADs desenvolvidos forneceram precisão adequada para a determinação de ferro em faixas de concentrações relevantes para a detecção do íon, apresentando uma resposta analítica de comportamento linear para a faixa de concentração trabalhada.

A abordagem de impressão em cera fornece um método de fabricação simples, rápido e econômico que pode trazer benefícios para a realização de diagnósticos rápidos e precisos, visto que estes dispositivos são compatíveis com soluções aquosas alcalinas e ácidas. Além disso, as soluções citadas não atravessam a barreira hidrofóbica, mesmo com grande excesso de fluído. No entanto, os  $\mu$ PADs podem sofrer ataques a fibra do papel por soluções de ácidos e bases extremamente fortes, quando deixados por longos períodos (dias) em contato com essas soluções. Contudo, o foco de aplicação desses dispositivos é na realização de teste rápidos, que não torna o dano as fibras do papel uma desvantagem no emprego dos  $\mu$ PADs.

Como resultado das análises da amostra, verificou-se que os teores de ferro na água do Lago do Amor situam-se em níveis não detectáveis pelo método proposto. E para amostra de água do lago acrescida à solução padrão na concentração de 3 mg L<sup>-1</sup> obteve-se um resultado próximo ao esperado, e um limite de detecção de 0,1 mg/L foi obtido com o método analítico utilizando o  $\mu$ PAD. Dessa forma, pode-se concluir que a amostra de água analisada apresenta teor de ferro abaixo dos valores estabelecidos pelo CONAMA para águas doces (0,3 mg L<sup>-1</sup>), estando de acordo com legislação vigente, visto que teores excessivos de ferro apresentam vários inconvenientes, como o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas e formação de compostos coloridos e odorosos (RICHTER & AZEVEDO, 1991).

## Conclusões

O desenvolvimento do dispositivo colorimétrico microfluídico em papel para determinação de ferro em águas naturais, empregando análise de imagens digitais, obteve resultados satisfatórios para os objetivos propostos. O limite de detecção de 0,1 mg/L proporciona uma boa sensibilidade para o método, pela sua simplicidade e baixo custo, permitindo novas possibilidades para ensaios experimentais futuros.

## Referências bibliográficas

CARDOSO, T. M. G. Desenvolvimento de tecnologias alternativas para fabricação de dispositivos microfluídicos em papel. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, Goiânia, 2014.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 03 março de 2019. As 15 hrs.

DORNELAS, K. L. Fabricação de dispositivos microfluídicos a base de papel utilizando materiais de baixo custo. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, Belo Horizonte, 2014.

KOVARIK, M.L., et al. Micro Total Analysis Systems: Fundamental Advances and Applications in the Laboratory, Clinic, and Field. *Analytical Chemistry*, 2013. **85**(2): p. 451-472.).

MARQUES, A. C. C. Desenvolvimento de um sensor colorimétrico em papel para a detecção de bactérias eletroquimicamente ativas. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2014.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. Tratamento de água: tecnologia atualizada. 1991. São Paulo, Edgard Blücher.

SANTOS, G. L. Construção e aplicação de dispositivos analíticos á base de papel na detecção de biomarcadores para diagnóstico clínico. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas 2017.

SANTOS, J. L. O. Estratégias analíticas para determinação de nitrito e nitrato em matrizes ambientais e alimentícias, empregando análise de imagens digitais. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

SANTHIAGO, M. Construção e aplicação de dispositivos analíticos 2D e 3D à base de papel com detecção eletroquímica. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2014.