

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Luciano Aguiar da Silva Junior

**Desenvolvimento de um quimiossensor para identificação e quantificação de sulfeto em
amostras aquosas**

Blumenau

2023

Luciano Aguiar da Silva Junior

Desenvolvimento de um quimiossensor para identificação e quantificação de sulfeto em amostras aquosas

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Graduação em Bacharelado em Química do Campus de Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Zapp

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Junior, Luciano Aguiar da Silva
Desenvolvimento de um quimiossensor para identificação e quantificação de sulfeto em amostras aquosas / Luciano Aguiar da Silva Junior ; orientador, Eduardo Zapp, 2023.
42 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Química - Bacharelado, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. quimiossensores. 3. sulfeto. I. Zapp, Eduardo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. III. Título.

Desenvolvimento de um quimiossensor para identificação e quantificação de sulfeto em amostras aquosas

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Bacharelado em Química.

Blumenau, 28 de junho de 2023.

Prof. Dr. Alfredo Alberto Muxel
Coordenador do curso

Banca examinadora

Prof. Dr. Eduardo Zapp
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini
Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2023

RESUMO

A presença de sulfeto em grandes quantidades em estações de tratamento de efluentes pode representar um grande risco à saúde, pois esse analito pode ser extremamente tóxico mesmo em pequenas quantidades. Portanto, o desenvolvimento de metodologias simples, baratas e rápidas para detecção de sulfeto é um campo de estudos bastante promissor e importante, como o desenvolvimento de quimiossensores colorimétricos. Diante dessa problemática, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia para detecção de sulfeto em amostras aquosas usando quimiossensores e empregando a colorimetria por imagens digitais, que é uma ferramenta analítica baseada na correlação entre a composição cromática de imagens e a concentração dos analitos. A captura de imagens foi obtida com a utilização da câmera de um smartphone, para detecção de resposta analítica, com posterior conversão das cores da imagem capturada através do processamento no sistema de cores RGB. A resposta analítica também foi comparada com leituras feitas no espectrofotômetro. O quimiossensor foi obtido a partir de uma base de Schiff (molécula cromogênica), que apresenta resposta espectrofotométrica na região visível do espectro eletromagnético. Foram estudados diferentes parâmetros do sistema com a finalidade de obtenção de melhores respostas do quimiossensor. O quimiossensor se mostrou seletivo para sulfeto, apresentando resposta nula ou baixa (inferior a 20%, com exceção de fluoreto e hidróxido) para outros íons avaliados como potenciais interferentes estudados. O estudo do pH do meio de ensaio, mostrou a necessidade de uso de um pH neutro (tamponado) para uma resposta reprodutível, e os limites de quantificação (0,045 mg L⁻¹ (espectrofotométrico) e 0,2 mg L⁻¹ (RGB)) e de detecção (0,014 mg L⁻¹ (espectrofotométricos) e 0,060 mg L⁻¹ (RGB)) foram satisfatórios nos dois métodos avaliados, com valores abaixo do valor máximo permitido pela legislação nacional (1 mg L⁻¹). A metodologia foi avaliada aplicando o quimiossensores para detecção sulfeto em amostras simuladas e predição da concentração de analito presente nas mesmas, com recuperações entre 97 e 130% nas amostras fortificadas. A partir dos resultados obtidos é possível considerar que o quimiossensor atende os objetivos propostos podendo ser usado de forma extensiva em diferentes situações no dia a dia industrial e acadêmico, como uma alternativa rápida e de fácil manuseio, que envolve recursos financeiros relativamente baixos.

Palavras-chave: sulfeto; colorimetria por imagens digitais; quimiossensores; moléculas cromogênicas; espectrofotometria.

ABSTRACT

The presence of sulfide in huge quantities in wastewater treatment stations can represent a big threat to human health, once this analyte could be extremely toxic even on small proportions. Therefore, the development of simple, cheap and fast methodologies for the detection of sulfide is a very important and promising field of studies, like the development of colorimetric chemosensors. Facing this problem, this work had the goal to develop a sulfide detection methodology in aqueous samples using chemosensors and digital images colorimetry, which is an analytic tool based on the correlation between the chromatic composition of images and the analyte's concentration. The images capture was obtained by utilizing a smartphone camera for the detection of the analytic answer and conversion of the images' colors into values on the RGB color system. The digital image was decomposed and the pixel intensity was related to the analyte's concentration on the sample. The analytic answer was also compared to readings on the spectrophotometer. The chemosensor was obtained from a Schiff base (chromogenic molecule), which shows spectrophotometric answers on the visible region of the electromagnetic spectrum. Different parameters of the system were studied with the goal of obtaining the best chemosensor answers. The chemosensor showed itself selective for sulfide, with null or low response (below 20% with the exception of fluoride and hydroxide) to other studied ions that were measured as potential interferences. The study of the pH in the essay showed the necessity of a neutral pH (buffered) for a reproducible answer, and the quantification (0,045 mg L⁻¹ (spectrophotometric) e 0,2 mg L⁻¹ (RGB)) and detection (0,014 mg L⁻¹ (spectrophotometric) e 0,060 mg L⁻¹ (RGB)) limits were satisfactory on both methods, with values under the maximum permitted value by national legislation (1 mg L⁻¹). The methodology was evaluated by applying the chemosensor for the detection of sulfide on simulated samples and prediction of their concentrations, with recoveries from 97 up to 130% on the fortified samples. From the obtained results it is possible to consider the chemodosimeter meets the proposed goals and could be used in an extensive form in different daily industrial and academic situations as a fast and easy handling alternative, using low financial resources.

Keywords: sulfide; digital image colorimetry; chemosensors; chromogenic molecules; spectrophotometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aparato para detecção de sulfeto de hidrogênio em amostras aquosas criado por Broderius e Junior.....	12
Figura 2 - Reação da para-amino-dimetilanilina com sulfeto no método padrão de detecção.....	13
Figura 3 - Cubo colorimétrico RGB.....	14
Figura 4 - Reação de síntese de um quimiossensor e o mecanismo de sensibilidade do mesmo para sulfeto.....	16
Figura 5 - Ilustração do mecanismo de troca de ligante utilizado pelos autores.....	17
Figura 6 - Mecanismo de reação do benzotiazol na presença de cobre.....	17
Figura 7 - Síntese do sensor de Lee e Kim (base de Schiff).....	18
Figura 8 - Estrutura da base de Schiff base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila	20
Figura 9 - Interface de leitura dos valores de RGB no aplicativo ColorDetector.....	21
Figura 10 - Interface das cores salvas no aplicativo ColorDetector.....	22
Figura 11 - Espectro de absorção da base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila (molécula cromogênica).....	24
Figura 12 - Espectro de absorção da molécula cromogênica na presença de sulfeto.....	25
Figura 13 - Resposta visual da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes proporções de amostra e sonda.....	26
Figura 14 - Comparação das absorbâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto.....	27
Figura 15 - Comparação das absorbâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto.....	27
Figura 16 - Comparação das absorbâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $900 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto.....	28

Figura 17 - Comparação das absorvâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de 2700 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto.....	28
Figura 18 - Resposta visual da interação entre a sonda e uma amostra aquosa contendo diferentes íons em solução.....	29
Figura 19 - Resposta relativa para absorvância dos diferentes íons com o quimiossensor em solução em comparação com o sulfeto em concentrações de 0,5 mg L^{-1} no comprimento de onda de 494 nm.....	30
Figura 20 - Resposta relativa para a absorvância dos íons hidróxido, fluoreto e sulfeto em concentrações de 2,0 mg L^{-1} no comprimento de onda de 494 nm.....	31
Figura 21 - Resposta visual da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de contendo sulfeto a 0,5 mg L^{-1} em diferentes valores de pH.....	32
Figura 22 - Gráfico de barras para a absorvância das amostras em diferentes faixas de pH no comprimento de onda de 494 nm.....	33
Figura 23 - Espectro de absorvância nos diferentes pontos da curva de calibração.....	34
Figura 24 - Curva de calibração obtida pelas leituras no espectrofotômetro.....	35
Figura 25 - Curva de calibração obtida pelos valores de RGB.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios de R, G, B e R/G obtidos pelo aplicativo de leitura dos valores colorimétricos de cada ponto da curva de calibração.....	35
Tabela 2 - Resultados obtidos com a análise das amostras simuladas na leitura espectrofotométrica.....	37
Tabela 3 - Resultados obtidos com a análise das amostras simuladas na leitura pela câmera do smartphone.....	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. Sulfeto	11
2.2. Espectrofotometria	13
2.3. Quimiossensores	15
3. OBJETIVOS	19
3.1. OBJETIVO GERAL	19
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. METODOLOGIA	20
4.1. Reagentes e Equipamentos	20
4.2. Desenvolvimento do quimiossensor colorimétrico para sulfeto	21
4.2.1. Seleção da molécula cromogênica	21
4.2.2 Utilização da técnica de RGB para obtenção da resposta analítica	21
4.2.3. Avaliação da sensibilidade e seletividade do quimiossensor e validação metodológica	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1. Seleção da molécula cromogênica e investigação do seu comportamento espectrofotométrico	24
5.1.1 Teste de solubilidade do quimiossensor com soluções padrão de sulfeto	25
5.2. Estudo da concentração de sonda	26
5.3. Teste de seletividade com diferentes íons em solução	29
5.4. Teste de pH nos estudos analíticos	31
5.5. Preparo da curva de calibração	33
5.5.1 Método espectrofotométrico	33
5.5.2 Método RGB	35
5.6. Leitura e quantificação de amostras simuladas	36
6. CONCLUSÃO	38
7. ESTUDOS FUTUROS E PERSPECTIVAS	38
REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

A presença de sulfeto em amostras aquosas, além de causar o mau odor característico presente em estações de tratamento de efluentes, pode representar um grande risco à saúde, devido ao fato de ser extremamente tóxico mesmo em pequenas quantidades (GLÓRIA, 2018). Apesar desse fato, as metodologias hoje encontradas na literatura demandam grande trabalho, equipamentos e reagentes caros que não auxiliam na quantificação rápida e barata do analito. Diante dessa problemática, o trabalho tem o objetivo de estudar uma base de Schiff cromogênica como um potencial quimiossensor colorimétrico.

Partindo da técnica de detecção colorimétrica de imagem, mais especificamente a de RGB (*do inglês Red, Green, Blue*), que utiliza um smartphone para a captura de imagens e um aplicativo específico para quantificação das cores capturadas e conversão das mesmas em resposta analítica frente às amostras em solução.

Por conseguinte, a metodologia escolhida foi validada a partir da análise de uma amostra simulada para possível implementação em diferentes laboratórios analíticos e em estações de tratamento de efluentes como uma metodologia mais barata e que apresente boas respostas abaixo da concentração de valor máximo permitido pela legislação nacional vigente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SULFETO

Em diversos processos industriais, a produção de sulfato se mostra presente, assim como diversas outras moléculas provenientes do enxofre. Dentre esses processos, porém, podemos contar que o sulfato não é de grande perigo direto ao meio ambiente, já que se trata de um composto inerte, não volátil e não tóxico. O problema envolvendo o sulfato é que, em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's) que utilizam de bactérias anaeróbias para tratamento de seus efluentes, o mesmo é reduzido para sua forma de sulfeto que, em contato com hidrogênio, forma o H_2S (sulfeto de hidrogênio), um gás de odor característico que, mesmo em baixas concentrações, pode ser percebido pelo olfato humano (HULSHOFF POL et al., 1998).

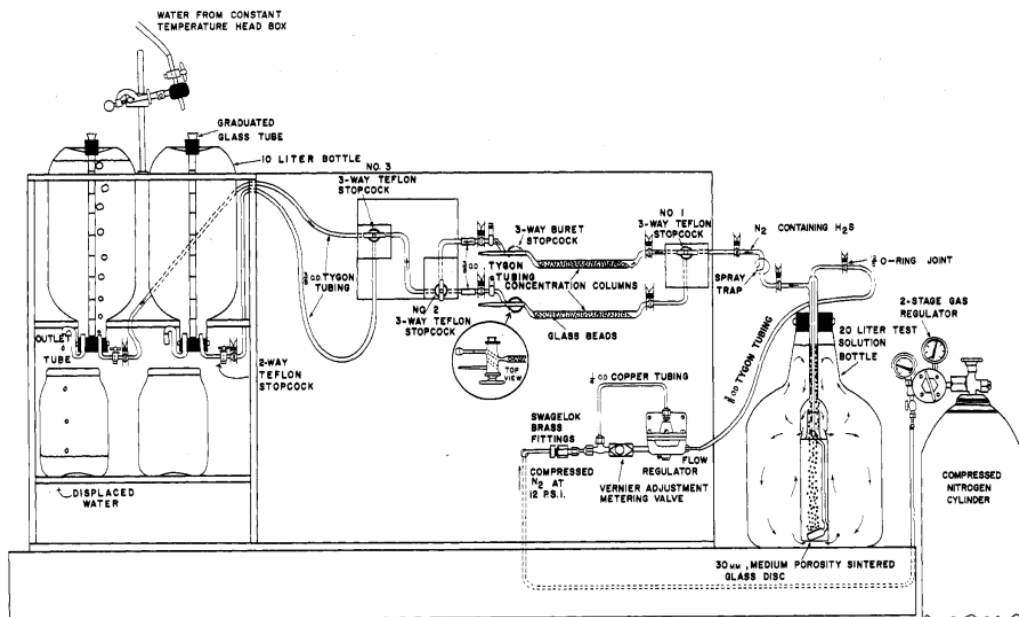
A sulfetogênese, como é chamado o processo de redução de compostos provenientes do enxofre, possui desvantagens no tratamento dos efluentes, como a corrosão de estruturas metálicas e de concreto, a potencial toxicidade apresentada e os maus odores, porém pode apresentar suas poucas características vantajosas, como a precipitação de sulfetos metálicos e a remoção dos metais pesados (GLÓRIA, 2018). O mau odor apresentado pelo sulfeto de hidrogênio seria menos preocupante se fosse o único fator de grande importância para seu monitoramento no ambiente. Segundo Glória (2018), o sulfeto é extremamente tóxico e, após inalado, reage com enzimas na corrente sanguínea e inibe a respiração celular. Mesmo em baixas concentrações, a exposição contínua causa desconforto às mucosas e, conforme sua dose de exposição aumenta, pode causar danos fatais (GLÓRIA, 2018).

Os principais tipos de reatores responsáveis pela produção do gás de sulfeto de hidrogênio dissolvido nos efluentes são os reatores anaeróbios, que apesar de apresentarem sua vantagem em relação ao custo e facilidade de manuseio, ainda precisam passar por grandes mudanças antes de serem amplamente utilizados no tratamento dos esgotos domésticos. Por conta de sua alta solubilidade em água ($3,2 \text{ g L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), Glória (2018) cita que o gás de sulfeto de hidrogênio permanece solubilizado no efluente até deixar o reator, mas é liberado em sua forma gasosa na presença de turbulência ou elevação do pH, portanto, em estações de tratamento que possuem o deságue de seus efluentes em forma de cascata, esse gás é liberado mais facilmente para a atmosfera.

Diversos métodos foram utilizados para a detecção e quantificação dos sulfetos em diferentes amostras e matrizes. Pawlak e colaboradores (1999), cita o método de detecção

iodométrica de sulfeto, porém descreve a importância do pH da amostra ser previamente ajustado para 5-6 antes mesmo do início da titulação. Rocklin e Johnson (1983), após notarem grandes dificuldades tanto na preparação das amostras quanto no tempo empregado na eliminação de interferentes, desenvolveram um método quantitativo para detecção de sulfetos e cianetos empregando uma coluna de troca iônica juntamente de um detector eletroquímico em um cromatógrafo de íons, apresentando limites de detecção baixos, porém com pouca reprodutibilidade (em torno de 1%). Broderius e Junior (1977), criaram um aparato que consistia em borbulhar gás nitrogênio em amostras aquosas com presença de H_2S dissolvido. Esse borbulho fazia com que o gás dissolvido viesse a volatilizar. O H_2S era coletado em uma coluna de vidro e, por fim, medido colorimetricamente. Pode-se notar, pela Figura 1 abaixo, que o processo ocupava grande espaço e era muito trabalhoso.

Figura 1 - Aparato para detecção de sulfeto de hidrogênio em amostras aquosas criado por Broderius e Junior

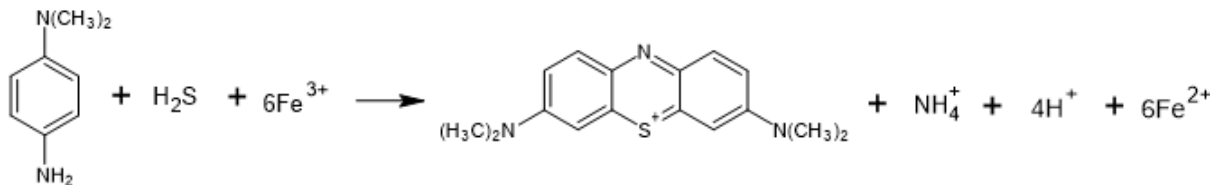


Fonte: Adaptado de (BRODERIUS; SMITH, 1977)

Apesar de diversos métodos terem sido difundidos no meio acadêmico, o que, ainda assim, continua sendo mais utilizado e está presente como método oficial no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW) é o método desenvolvido por Pomeroy (1941), que utiliza a para-amino-dimetilanilina reagindo com o ácido sulfúrico concentrado para a formação do ácido amino sulfúrico e, então, reação do mesmo com o sulfeto e cloreto

férrico, levando à formação do azul de metileno como detecção da presença de sulfeto no meio (Figura 2).

Figura 2 - Reação da para-amino-dimetilanilina com sulfeto no método padrão de detecção



Fonte: Adaptado (LODGE, 1989)

Após a reação, é adicionado, então, o fosfato de diamônio para diminuição da cor amarelada que é característica ao cloreto férrico e, dessa maneira, consegue-se melhores resultados na leitura espectrofotométrica. O método tem uma faixa de leitura de 0,1 a 20 mg L⁻¹ em que os resultados são condizentes com a realidade (POMEROY, 1941).

2.2. ESPECTROFOTOMETRIA

A luz trata-se de uma radiação eletromagnética e o conjunto de todas as frequências possíveis de ondas eletromagnéticas é chamado de espectro de radiação eletromagnética. As diferentes faixas do espectro são diferenciadas estritamente por suas frequências (ou comprimentos de onda) no vácuo. A luz visível é o tipo de onda que conhecemos e estamos acostumados, porém outras frequências de onda estão presentes no espectro, como o ultravioleta (UV) e o infravermelho (IV). O ultravioleta se trata de uma faixa de luz de comprimento de onda menor que o visível, entre 200 e 400 nm. Como luzes de comprimento de onda menores ou maiores que o visível não são possíveis de serem observados a olho nu, existem diversos experimentos e equipamentos capazes de fazer essa determinação, como é o caso dos espectrofotômetros (LEITE; PRADO, 2012).

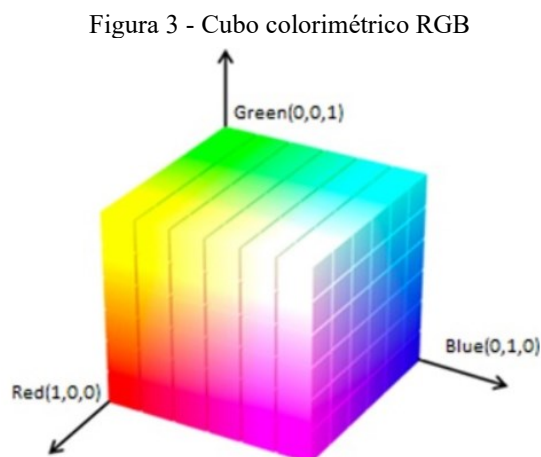
A espectrofotometria é a medida quantitativa da intensidade de radiação e se trata de uma técnica muito difundida e utilizada para diversas aplicações no mundo, entre elas, a determinação da concentração de espécies em uma solução (CANASSA, 2018). Utilizando da lei de Lambert-Beer, pode-se correlacionar a absorvância de uma espécie com seu comprimento de onda, de forma a obter a concentração de acordo com a Equação 1 (SPENCER LIMA, 2013).

$$A = \epsilon lc \quad (1)$$

Onde A é a absorvância da espécie, medida através da leitura no espectrofotômetro, ou seja, o quanto daquela luz a espécie em questão absorveu. ϵ é o coeficiente de absorvância molar, que mede a capacidade de uma espécie química em absorver radiação eletromagnética. l é o caminho percorrido pela luz ao passar pela amostra (no caso de uma leitura em cubeta, será o tamanho da própria cubeta). E por último c que é a concentração da espécie analisada.

Um espectrofotômetro é um aparelho composto por um feixe de radiação monocromática que passa pela solução contida em um recipiente e tem sua intensidade medida no detector de luz, que é convertida em sinal de absorvância de acordo com o comprimento de onda da análise (HECK et al., 2009). Uma medida espectrofotométrica é de grande uso e importância em um laboratório analítico, pois se trata de uma técnica relativamente simples e barata, com bons resultados, apresentando sensibilidade a concentrações de até 10^{-6} mol L⁻¹. Um dos grandes empecilhos do seu uso é sua baixa seletividade, pois, em uma solução, trabalha-se com o analito objeto em sua matriz específica, ou seja, o meio em que se encontra. Ao medir a absorvância deste analito, analisa-se, portanto, o seu comportamento na matriz em que se encontra e mede-se a absorvância a partir desse plano de estudo, contudo, diferentes resultados podem ser obtidos com diferentes matrizes (JAMAL UDDIN, 2012).

Uma técnica mais recente que tem suas raízes na espectrofotometria, é a RGB-D, termo que significa *Red, Green and Blue - Depth*, que utiliza de uma câmera para mapear os objetos mais visualmente aparentes em determinado local. Ela utiliza da combinação das cores vermelho, verde e azul, em o que é chamado de cubo colorimétrico espacial, juntamente com a profundidade (depth) da imagem, onde cada aresta corresponde a uma dessas três cores e suas combinações levam às demais presentes no espectro (Figura 3) (FAN et al., 2021).



Fonte: (FAN et al., 2021).

Através da câmera de um smartphone, é possível capturar uma imagem que será processada pelo sensor e quantificará as cores primárias vermelho, verde e azul instantaneamente através do auxílio de um aplicativo (FAN et al., 2021).

A técnica tem sido empregada em diversos âmbitos no mundo atual além da detecção de analitos presentes em solução, como reconhecimento de ações, detecção de objetos camuflados, entendimento de imagem, reidentificação de pessoas e até mesmo na medicina, utilizando da vantagem imagética para auxiliar em diagnósticos (ZHOU et al., 2021).

2.3. QUIMIOSENSORES

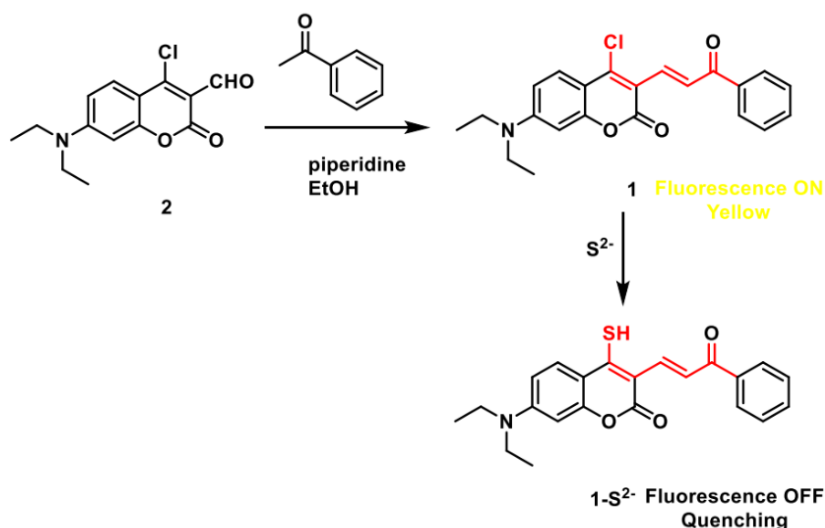
Os quimiossensores são estruturas químicas capazes de formar sítios de ligações, grupos cromóforos e mecanismos de comunicação entre esses sítios. Têm sido foco de estudos na criação de métodos analíticos para detecção de metais, íons e até mesmo moléculas neutras por se tratar de métodos baratos e com adequada sensibilidade e seletividade. Assim como os quimiossensores, os quimiodosímetros são compostos que se utilizam dos mesmos mecanismos, porém são baseados em reações não reversíveis (WU et al., 2017). Os quimiossensores podem ser obtidos a partir de diferentes tipos de reações, como oxirredução e reações ácido-base a depender de sua estrutura e o analito que se pretende quantificar. Quimiossensores de reações ácido-base, por exemplo, podem detectar diferentes tipos de metais, como o mercúrio (QU et al., 2014).

Diversas moléculas podem ser aplicadas como quimiossensores, desde que produzam um efeito cromogênico que possa ser lido em um aparelho designado para esse feito. Moléculas como a 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenol, 2,3-dihidroxibenzaldeído, e compostos com base no benzotiazol e na cumarina são alvos de estudos para possíveis quimiossensores na detecção de diversas moléculas (CAO et al., 2019). Como mencionado anteriormente, a tradução do sinal analítico que representa o sucesso da reação é obtida através da mudança de cor da solução. Essa mudança de cor representa um produto obtido que absorve em um comprimento de onda máximo diferente do reagente inicial, seja isso na região do visível ou não. As diferentes absorbâncias podem ser traduzidas através da lei de Beer em diferentes concentrações e, assim, podem ser feitas curvas analíticas para determinação das concentrações dos analitos de estudo. Esses sinais podem ser lidos em um espectrofotômetro de UV-visível (CAO et al., 2019).

Quimiossensores baseados em cumarina têm um grande destaque nas pesquisas e podem ser utilizados para a detecção de diversos analitos. Cao e colaboradores (2019) em sua

revisão da literatura descreveram que os principais mecanismos utilizados por esses quimiossensores para detecção do sulfeto de hidrogênio são os de adição nucleofílica, redução de amidas, troca de metal, nesse caso o cobre, e decomposição do quimiossensor iniciada pelo próprio sulfeto de hidrogênio. Li e colaboradores (2021) desenvolveram um quimiossensor baseado na cumarina onde ocorre a troca de um grupo halogênio pelo grupo -SH na presença do S^{2-} em solução aquosa (Figura 7). O resultado é uma solução que passa de amarela para incolor. A diferença de fluorescência foi medida e testada com outros analitos que poderiam representar uma competição ao sulfeto, porém foi notada alta seletividade ao mesmo.

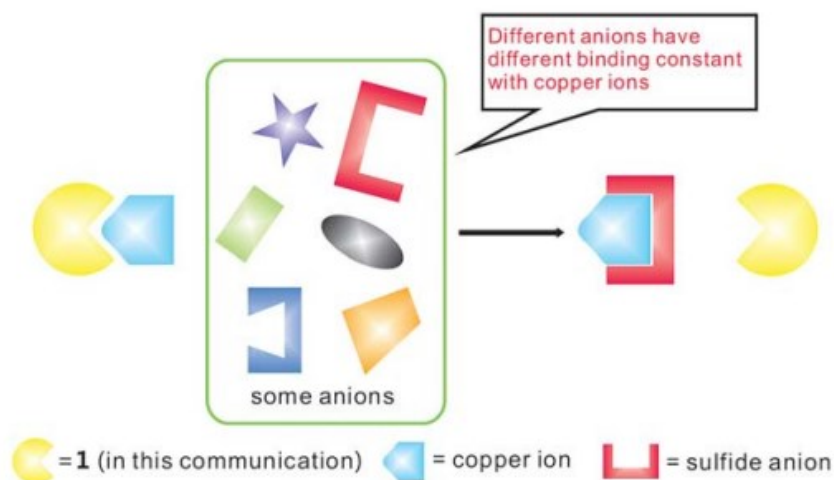
Figura 4 - Reação de síntese de um quimiossensor e o mecanismo de sensibilidade do mesmo para sulfeto



Fonte: LI et al., 2021

Diferentes quimiossensores têm sido estudados na determinação de concentrações de sulfeto em meio aquoso. Dentre esses, pode-se mencionar os quimiossensores baseados em cobre. Lou e colaboradores (2011) utilizam esse metal para determinação de sulfeto através de um mecanismo de troca de ligante ilustrado na Figura 4, que mostra, dentro do retângulo com bordas verdes, diferentes ânions e que os mesmos possuem diferentes constantes de ligação, sendo a figura amarela como um ligante qualquer, o trapézio azul como um íon de cobre e a figura vermelha o ânion sulfeto, conseguindo limites de detecção de $7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

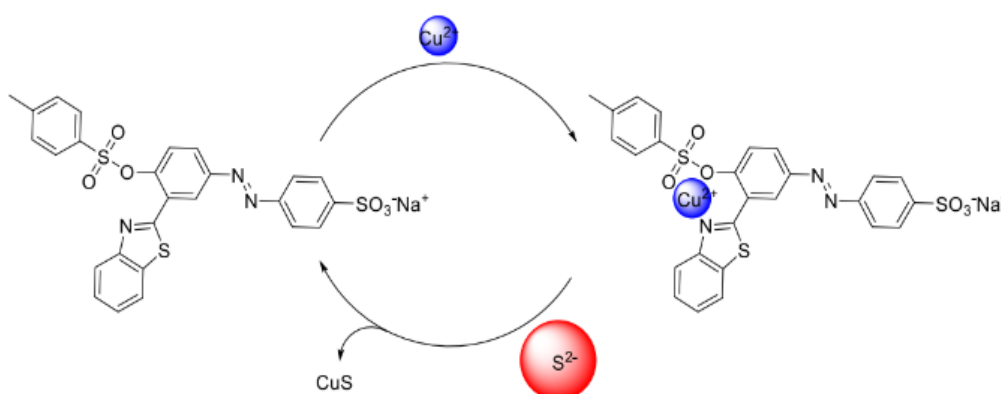
Figura 5 - Ilustração do mecanismo de troca de ligante utilizado pelos autores



Fonte: LOU et al., 2011

Park e colaboradores (2021) utilizam o benzotiazol junto a um grupo sulfonila criando um sítio de ligação para determinar íons cobre. A partir desse complexo formado, então, utiliza-se de um mecanismo de troca de ligante (Figura 5) para determinação de sulfetos com extrema seletividade e absorvância bem pronunciada frente a outros íons em determinado comprimento de onda.

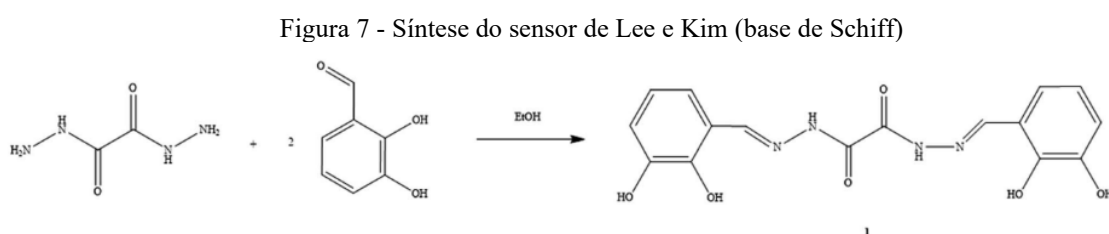
Figura 6 - Mecanismo de reação do benzotiazol na presença de cobre



Fonte: PARK et al., 2021

Lee e Kim (2016) partiram de uma reação entre o 2,3-dihidroxibenzaldeído e a dihidrazida em etanol (Figura 6) para sintetizar um sensor a partir de uma base de Schiff, um composto produzido a partir de uma reação de condensação de uma amina com uma cetona ou aldeído (EMREGÜL; DÜZGÜN; ATAKOL, 2006). Ao testarem esse sensor com demais íons,

notaram que os comprimentos de onda de absorção eram muito parecidos, com exceção do sulfeto, que teve sua absorbância em comprimento de onda diferente e mudou a solução de transparente para amarelo, fazendo com que o sensor seja altamente seletivo na detecção do analito com um limite de detecção de $28,7 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: (LEE; KIM, 2016)

Uma base de Schiff tem grandes vantagens quando utilizada como molécula cromogênica por conta de sua conjugação e diferentes cores que pode apresentar e, sobretudo, sua fácil síntese, sendo obtida a partir de materiais de partida relativamente baratos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi identificar uma molécula com potencial cromogênico e desenvolver uma metodologia a partir do uso de um quimiossensor (base de Schiff) para a identificação e quantificação colorimétrica de sulfeto em amostras de água.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

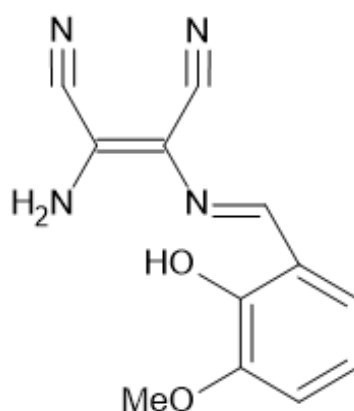
- Investigar o comportamento espectrofotométrico da base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila como quimiossensor;
- Avaliar, através da espectrofotometria, a resposta para diferentes íons em solução utilizando o quimiossensor investigado, com o intuito de verificar uma possível sensibilidade e seletividade;
- Avaliar, através de estudos de mudança de pH, a estabilidade do analito estudado e a resposta cromogênica do sensor frente a essas mudanças;
- Utilizar o método RGB para detecção de sulfeto em amostras aquosas através da câmera de um smartphone;
- Utilizar a metodologia desenvolvida para a leitura e quantificação de sulfeto em amostras simuladas.

4. METODOLOGIA

4.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados na determinação de sulfeto em amostras aquosas a partir da molécula cromogênica estudada foram: base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila (Figura 8), obtida em colaboração com o Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior (DE OLIVEIRA et al., 2021), dimetilsulfóxido (DMSO) e um padrão analítico de sulfeto de sódio, material de referência, de 1000 mg L⁻¹.

Figura 8 - Estrutura da base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila



Fonte: O autor, 2023

Para os testes de interferentes, foram utilizados os seguintes reagentes: acetato de sódio, da marca Neon, cloreto de alumínio, bicarbonato de sódio, bissulfito de sódio, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, sulfito de sódio e sulfato de sódio da marca Alphatec, cloreto de amônio da marca CRQ, brometo de sódio da marca Isofar, carbonato de sódio, dihidrogenofosfato de sódio, hidrogenofosfato de sódio e tiocianato de sódio da marca Êxodo, cisteína da marca Sigma-Aldrich, cloreto de cobre, cloreto de ferro, fluoreto de sódio e nitrato de sódio da marca Vetec e iodeto de sódio da marca Dinâmica.

Para os testes de mudança de pH foi utilizado um tampão tris-HCl (0,25 mol L⁻¹) pH 7,0, uma solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e uma solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) para ajuste dos valores de pH.

Para a leitura dos resultados foi utilizado o espectrofotômetro UV-vísível da marca Shimadzu modelo UV1800, com cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm na faixa de varredura de 800 a 200 nm e um smartphone Apple iPhone 14 Pro Max, com uma câmera de 48 megapixels para captura das imagens e obtenção dos dados de RGB.

4.2. DESENVOLVIMENTO DO QUIMIOSSENSOR COLORIMÉTRICO PARA SULFETO

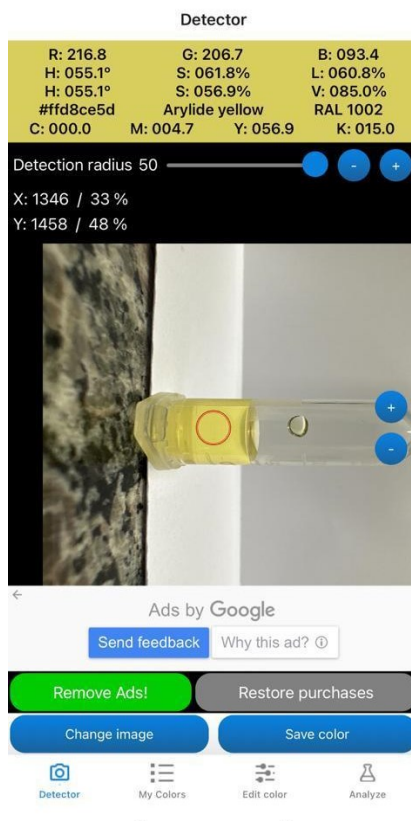
4.2.1. Seleção da molécula cromogênica

Foi utilizada a base de Schiff supracitada como molécula cromogênica de estudo com base nos resultados obtidos por Min e colaboradores (2017) utilizando uma base de Schiff para detecção de sulfeto em amostras aquosas.

4.2.2. Utilização da técnica de RGB para obtenção da resposta analítica

Com o intuito de utilizar a câmera de um smartphone para análise das amostras, os mesmos pontos preparados para leitura da curva de calibração no espectrofotômetro foram fotografados e lidos em um aplicativo de obtenção dos dados RGB obtido de forma gratuita na loja de aplicativos do celular, que, a partir da foto de cada ponto, analisa os valores de Red, Green e Blue com o intuito de identificar a cor predominante na amostra. Na Figura 9, apresenta-se a interface do aplicativo no momento da leitura da cor na foto da amostra.

Figura 9 - Interface de leitura dos valores de RGB no aplicativo



Fonte: O autor, 2023

Após o posicionamento do círculo vermelho no centro da cor predominante na amostra, a opção “save color” deve ser selecionada. As cores lidas e seus valores de RGB ficam salvos na aba “My colors” (Figura 10).

Figura 10 - Interface das cores salvas no aplicativo



Fonte: O autor, 2023

Os valores de RGB variam de 0 a 255, sendo $R = 0$, $G = 0$ e $B = 0$ o preto absoluto e $R = 255$, $G = 255$ e $B = 255$, totalmente branco (UPADHYAY et al., 2018). De acordo com pesquisas na literatura, para compostos com cores amarelas é comum utilizar-se de um ajuste linear e da construção de uma curva de calibração com o eixo das ordenadas representando os valores de R/G e os valores de concentração no eixo das abscissas (UPADHYAY et al., 2018).

4.2.3. Avaliação da sensibilidade e seletividade do quimiossensor e validação metodológica

Com o objetivo de avaliar a sensibilidade e seletividade, o quimiossensor foi testado com diferentes íons em solução na concentração de 5 mg L^{-1} , resultando em uma concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ na cubeta de ensaio. Para testar a sensibilidade do mesmo, o quimiossensor foi preparado em diferentes concentrações e uma curva de calibração foi construída na faixa de

0,05 a 2,0 mg L⁻¹ (concentração na cubeta de ensaio), faixa usada na metodologia padrão descrita pelo SMWW e com metade do valor máximo permitido para sulfeto (1 mg L⁻¹) em amostras de efluentes após o tratamento, de acordo com a resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (CONAMA, 2011).

Por fim, com a intenção de uma avaliação metodológica, foram preparadas 3 amostras simuladas, todas com água, e duas delas fortificadas, com soluções de sulfeto de 1 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, resultando em concentrações finais de sulfeto na cubeta de ensaio de 0,1 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹. A recuperação dessas amostras fortificadas foi avaliada de acordo com a absorbância e encaixe na curva feita pelo espectrofotômetro e com os valores de RGB na análise pela câmera do smartphone.

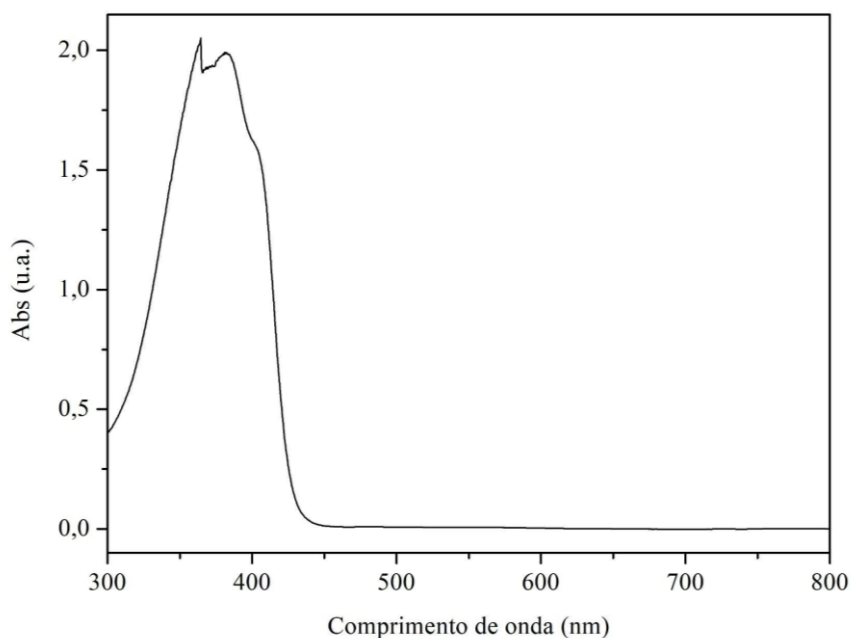
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SELEÇÃO DA MOLÉCULA CROMOGÊNICA E INVESTIGAÇÃO DO SEU COMPORTAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Tendo como base os estudos de Min *et. al* (2017) e Kim *et. al* (2017), que, utilizando bases de Schiff como quimiossensor, obtiveram respostas positivas para sulfeto, tanto no método direto, onde a própria base demonstrou respostas positivas para o analito, quanto no método indireto, onde a base complexada com cobre foi utilizada como a sonda colorimétrica, foi investigado o comportamento cromogênico de uma base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila.

A Figura 11, mostra o espectro de absorção de uma solução de $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ da espécie cromogênica, que tem absorção máxima em 364 nm. A Figura 12, mostra o espectro de absorção da mesma espécie, dessa vez em concentração de $2700 \mu\text{mol L}^{-1}$, na presença de sulfeto em duas concentrações, $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 12 elucida a banda máxima de absorção da nova espécie formada da interação sonda-sulfeto em 494 nm, comprimento de onda que foi usado como referência para os demais estudos.

Figura 11 - Espectro de absorção da base de Schiff derivada da diaminomaleonitrila (molécula cromogênica)

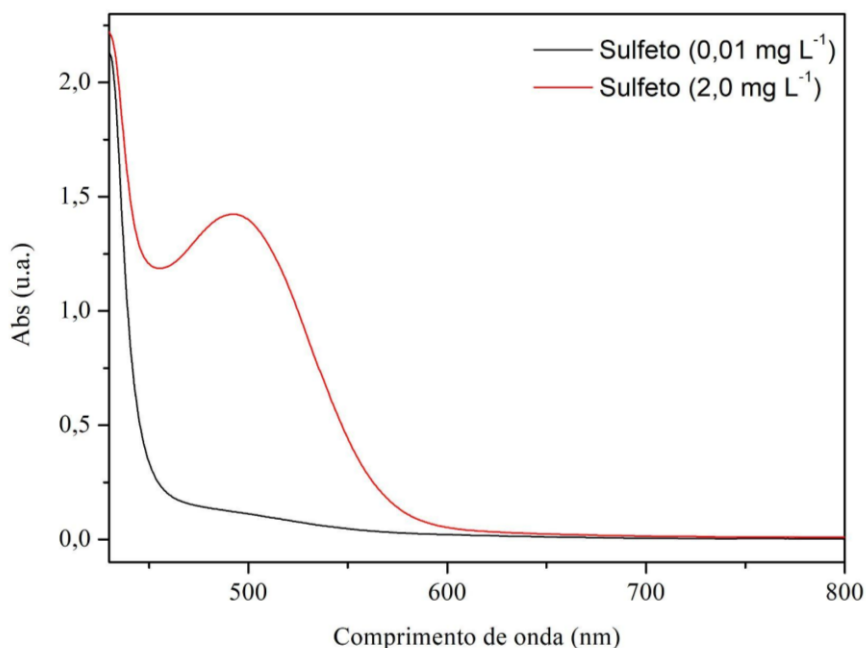


Fonte: O autor, 2023

A diferença na concentração da solução da molécula cromogênica em ambas as figuras aconteceu por dois motivos: na concentração de $90 \mu\text{mol L}^{-1}$, a banda da interação sonda-sulfeto

não tinha grandes diferenças na absorbância e foi dificilmente diferido e, em compensação, na concentração de $2700 \mu\text{mol L}^{-1}$, a banda de absorbância máxima da sonda ultrapassou 2, sendo observado, em 364 nm, apenas ruídos.

Figura 12 - Espectro de absorção da molécula cromogênica na presença de sulfeto



Fonte: O autor, 2023

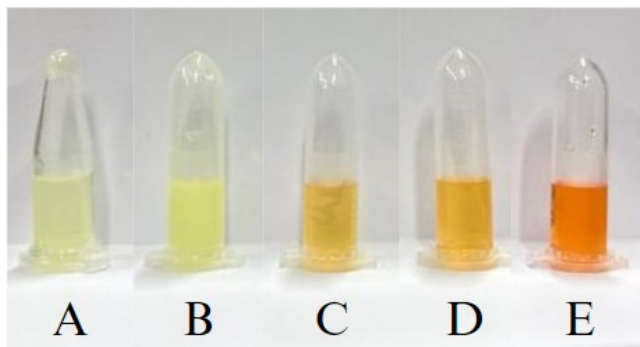
5.1.1. Teste de solubilidade do quimiossensor com soluções padrão de sulfeto

Para o preparo da amostra na cubeta e posterior leitura no espectrofotômetro, inicialmente, foram feitos testes de solubilidade em diferentes alíquotas de sensor e de amostra, considerando que a sonda reagente foi preparada em DMSO e a amostra foi preparada em água, visando que deveria simular uma amostra real de água residual.

A Figura 13 mostra os testes com diferentes alíquotas nas respectivas soluções, todas com volume final de 1 mL onde: A é o teste de $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfeto e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sonda, B, $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfeto e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sonda e C, $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfeto e $2700 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sonda, onde foi observada melhor resposta visual, quando comparada a A e B, que estavam turvas e se mostraram parcialmente imiscíveis e ineficientes para os resultados.

Levando em conta a resposta observada na solução C, foram feitos mais dois testes, D e E, ambos com a mesma quantidade de sonda e amostra, porém, em D, o teste foi feito com sulfeto a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e, em E, a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 13 - Resposta visual da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes proporções de amostra e sonda



Fonte: O autor, 2023

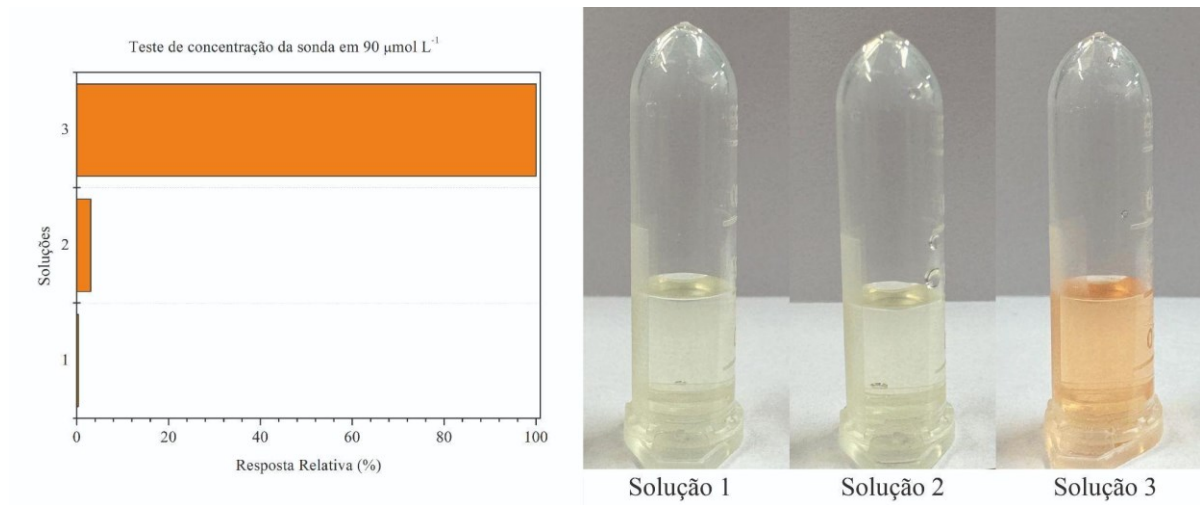
As três amostras preparadas foram lidas em uma cubeta de quartzo com volume total de 1050 μL no espectrofotômetro. Foi feita uma varredura de 800 a 200 nm e foi observada uma banda em 494 nm aumentando conforme foi aumentada a concentração de sulfeto. Sendo assim, este foi utilizado como referência e como a banda de absorção máxima do composto formado em solução.

5.2. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE SONDA

Para entender melhor qual concentração do quimiossensor deveria ser utilizada como reagente para detecção da amostra, foram feitos alguns ensaios em diferentes concentrações da sonda (90, 450, 900 e 2700 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Para os ensaios empregou-se duas concentrações de sulfeto, sendo a menor em 0,05 mg L^{-1} (limite necessário de quantificação) e a maior em 2,0 mg L^{-1} (último ponto da curva de calibração).

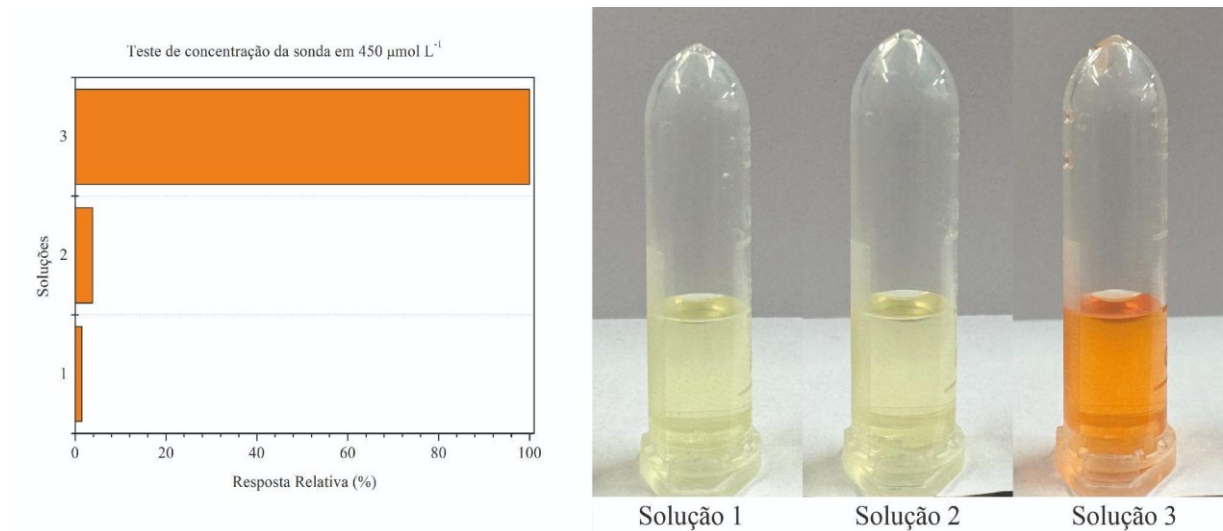
As Figuras 14, 15, 16 e 17, abaixo, comparam as quatro concentrações de sonda testadas com as absorbâncias de cada amostra em termos de porcentagem (onde 100% representa a resposta da sonda a 2,0 mg L^{-1} de sulfeto) e suas imagens para comparação visual, sendo a solução 1 composta por 2700 $\mu\text{mol L}^{-1}$ da sonda com 100 μL de água deionizada (controle de diluição), a solução 2, 2700 $\mu\text{mol L}^{-1}$ da sonda com padrão de sulfeto 0,05 mg L^{-1} e, a solução 3, 2700 $\mu\text{mol L}^{-1}$ da sonda com padrão de sulfeto 2,0 mg L^{-1} .

Figura 14 - Resposta relativa das absorvâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto



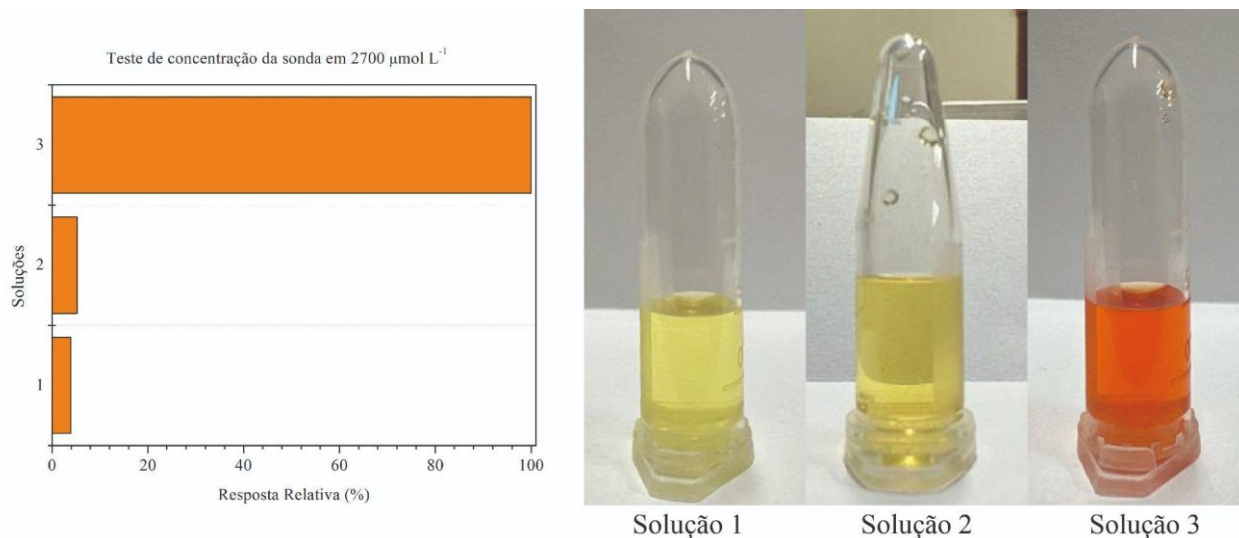
Fonte: O autor, 2023

Figura 15 - Resposta Relativa das absorvâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto



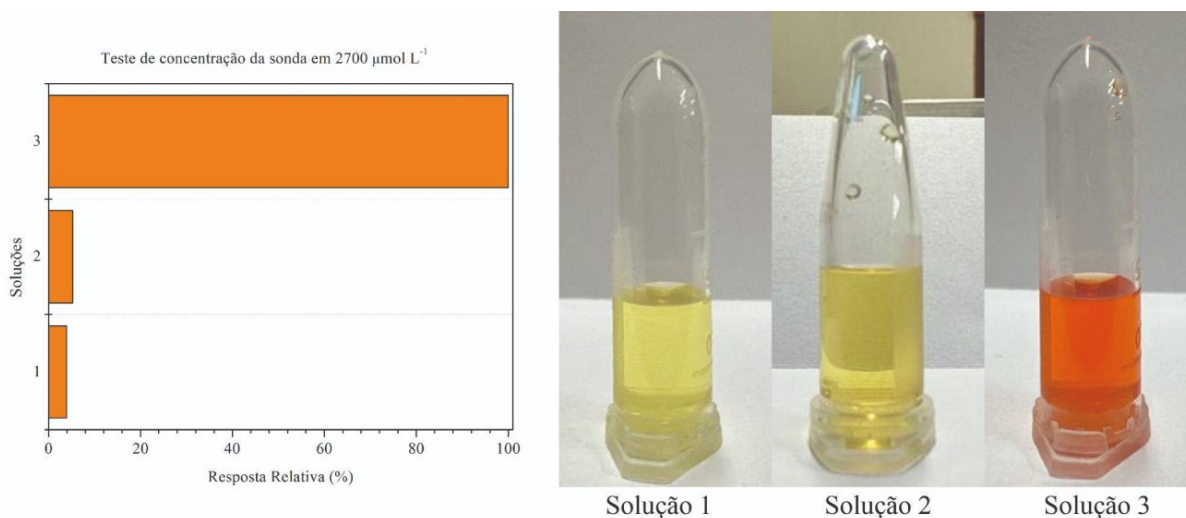
Fonte: O autor, 2023.

Figura 16 - Resposta relativa das absorvâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $900 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto



Fonte: O autor, 2023

Figura 17 - Comparação das absorvâncias (à esquerda) das soluções em concentração de sonda de $2700 \mu\text{mol L}^{-1}$ e resposta visual (à direita) da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de sulfeto em diferentes concentrações de sulfeto



Fonte: O autor, 2023

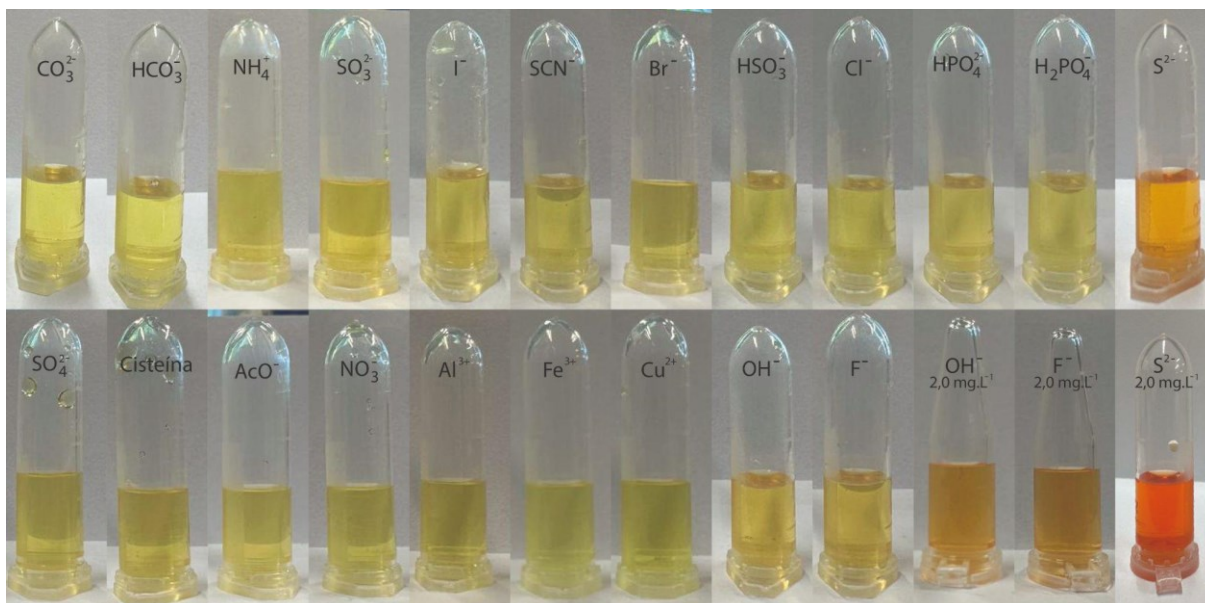
Ao final dos testes, a concentração de $2700 \mu\text{mol L}^{-1}$ da sonda reagente em DMSO foi escolhida como melhor resposta, pois detecta a concentração mais baixa da curva de calibração, $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, de maneira que pudesse ser visível e diferenciável pela câmera do celular, e a concentração mais alta, de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, sem ultrapassar a linearidade da absorvância no espectrofotômetro de acordo com a Lei de Lambert-Beer (CANASSA, 2018).

5.3. TESTE DE SELETIVIDADE COM DIFERENTES ÍONS EM SOLUÇÃO

Com o objetivo de testar a seletividade da metodologia desenvolvida, foram preparadas soluções de diferentes íons, todas com concentrações iguais a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, de maneira que pudessem ser comparadas à cor da solução com sulfeto na mesma concentração. Somente dois íons, além do sulfeto, responderam à sonda reagente, como mostrado na Figura 18, sendo eles OH^- e F^- . Apesar da resposta positiva, quando comparada com a coloração da amostra padrão de sulfeto, a cor não se mostrou tão intensa e, além disso, a partir da Figura 19, onde estão apresentadas as absorvâncias com relação à porcentagem de sulfeto (100%), hidróxido e fluoreto tiveram uma resposta relativa em termos da absorvância de pouco mais de 20%.

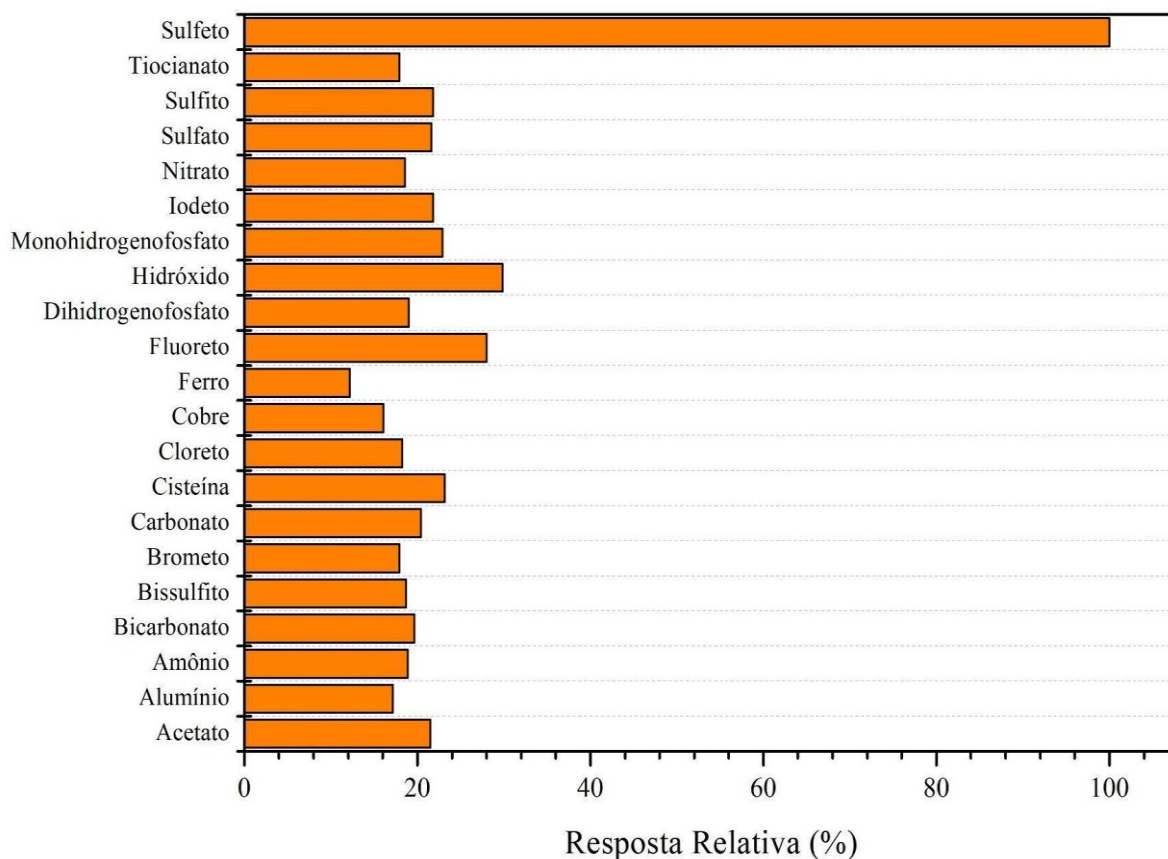
Ademais, o pico máximo de absorção da interação entre o sensor e ambos os ânions interferentes foi diferente daquele observado na interação do ânion sulfeto com o sensor. Em 494 nm , somente sulfeto mostrou uma absorvância significativa.

Figura 18 - Resposta visual da interação entre a sonda e uma amostra aquosa contendo diferentes íons em solução



Fonte: O autor, 2023

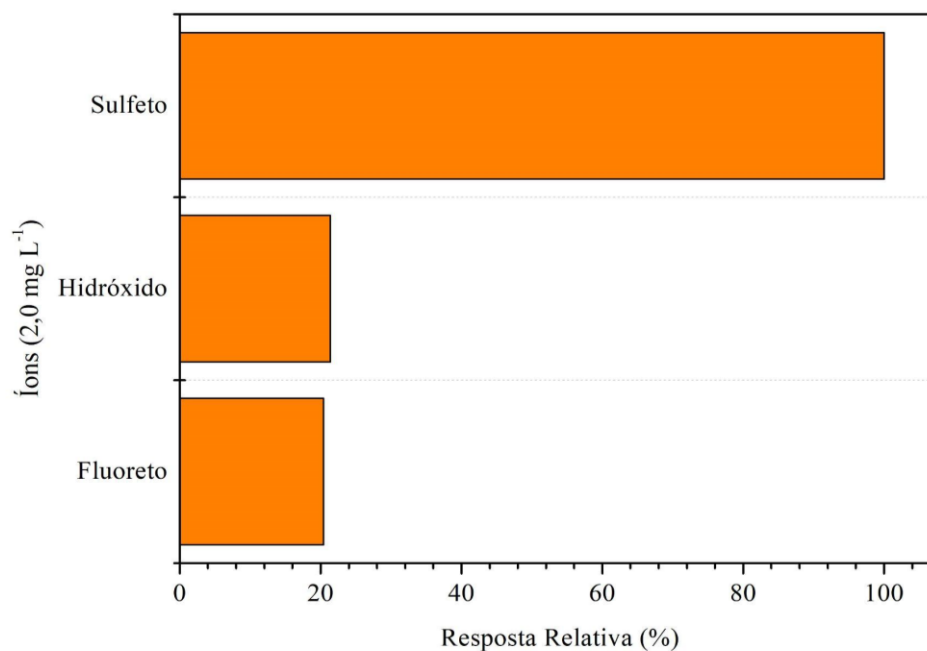
Figura 19 - Resposta relativa para absorvância dos diferentes íons com o quimiossensor em solução em comparação com o sulfeto em concentrações de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ no comprimento de onda de 494 nm .



Fonte: O autor, 2023

A partir das respostas observadas dos íons fluoreto e hidróxido ao sensor, foram também testadas as respostas desses mesmos íons em concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e comparadas com sulfeto à mesma concentração. No comprimento de 494 nm , fluoreto e hidróxido tiveram uma absorvância de pouco mais de 20%, como ilustrado na Figura 20, considerando a absorvância de sulfeto como 100%, comprovando a baixa resposta aos possíveis interferentes.

Figura 20 - Resposta relativa para a absorvância dos íons hidróxido, fluoreto e sulfeto em concentrações de 2,0 mg L⁻¹ no comprimento de onda de 494 nm



Fonte: O autor, 2023

5.4. TESTE DE PH NOS ESTUDOS ANALÍTICOS

Para entender a influência da diferença de pH como possível interferente nas análises a partir da metodologia desenvolvida, foram feitos alguns testes com padrões de sulfeto em concentração de 0,5 mg L⁻¹ em diferentes faixas de pH. Foram usadas soluções tampão tris-HCl a 0,25 mol L⁻¹ e pH 7. Essas soluções foram acidificadas com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ e basificadas com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. O pH foi medido em um pHmetro previamente calibrado.

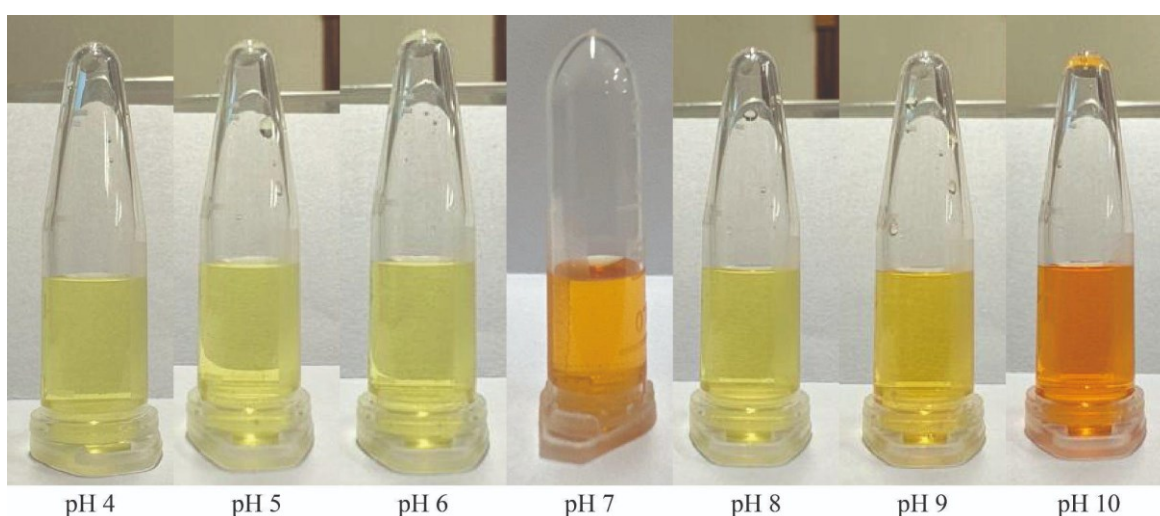
A partir das soluções obtidas em diferentes faixas de pH, foram utilizadas as mesmas como parte do solvente no preparo da amostra e do reagente em uma proporção que fosse solúvel e que não alterasse a característica de interação entre a sonda e a amostra. Sendo assim, foram utilizados 2700 μmol L⁻¹ de sonda, 0,5 mg L⁻¹ do padrão preparado e 100 μL do tampão tris-HCl agora no pH objetivado.

A Figura 21 mostra que, a partir das colorações obtidas, valores de pH mais baixos não demonstram resposta colorimétrica para sulfeto em contato com o quimiossensor. Essa observação pode ser interpretada, em função do equilíbrio ácido-base do íon sulfeto, e da solubilidade do ácido conjugado formado. Em meio ácido, o sulfeto de sódio produz o íon bissulfito, que, por sua vez, produz sulfeto de hidrogênio, um composto extremamente volátil

e, dessa maneira, quando a solução foi preparada o composto se volatiliza e não dispõe mais de íons sulfeto no meio aquoso para quantificação (Equações 2 e 3) (DIAS, 2016; MAINIER; DELAIDI; VIOLA, [s.d.]).



Figura 21 - Resposta visual da interação entre a sonda e uma amostra aquosa de contendo sulfeto a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em diferentes valores de pH

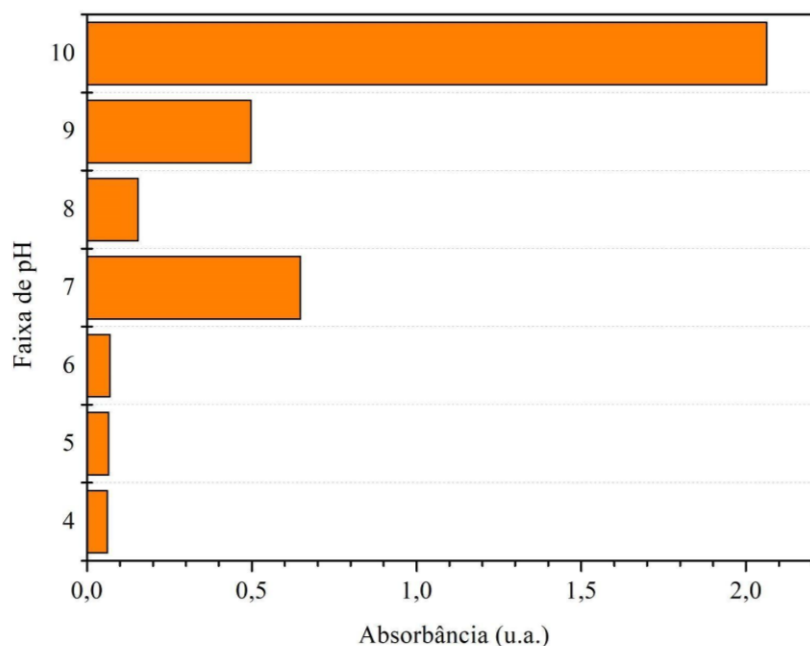


Fonte: O autor, 2023

Por outro lado, a alcalinização do meio mostrou respostas mais intensas com o aumento do pH, atribuída a interferência do íon hidróxido na quantificação, conforme observado anteriormente.

Além disso, usando como referência a Figura 22, o gráfico mostra que, em pH 7, a absorvância fica em torno de 0,75, enquanto em pH 8, essa absorvância cai para mais da metade, mas volta a subir, chegando a pouco mais de 2 em pH 10. Dessa maneira, é correto afirmar que a interação sulfeto-sensor é ideal no pH 7, e que em pH mais alcalino a mesma não mais ocorre, sendo o íon hidróxido o principal responsável pela resposta analítica. Por fim, pode-se entender a importância do meio neutro para a análise da maneira correta.

Figura 22 - Gráfico de barras para a absorvância das amostras em diferentes faixas de pH no comprimento de onda de 494 nm



Fonte: O autor, 2023

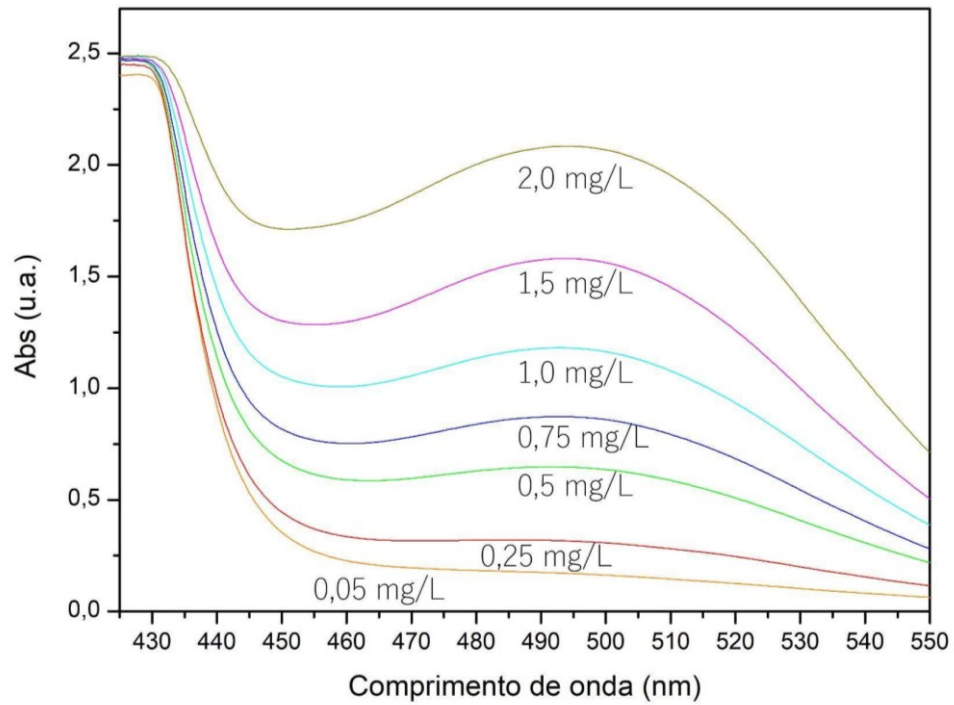
5.5. PREPARO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

5.5.1 Método espectrofotométrico

Após os testes de otimização do método, partiu-se para a construção de uma curva de calibração nas melhores condições de operação, com eixo das abscissas sendo a concentração de sulfeto e o eixo das ordenadas sendo a absorvância. As concentrações escolhidas para o preparo da curva foram: 0,05; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5 e 2,0 mg L⁻¹, objetivando atender o valor máximo permitido para sulfeto (1 mg L⁻¹) em amostras de efluentes após o tratamento, de acordo com a resolução nº 430 do CONAMA (CONAMA, 2011). A Figura 23, apresenta os espectros para as diferentes concentrações utilizadas para a curva de calibração.

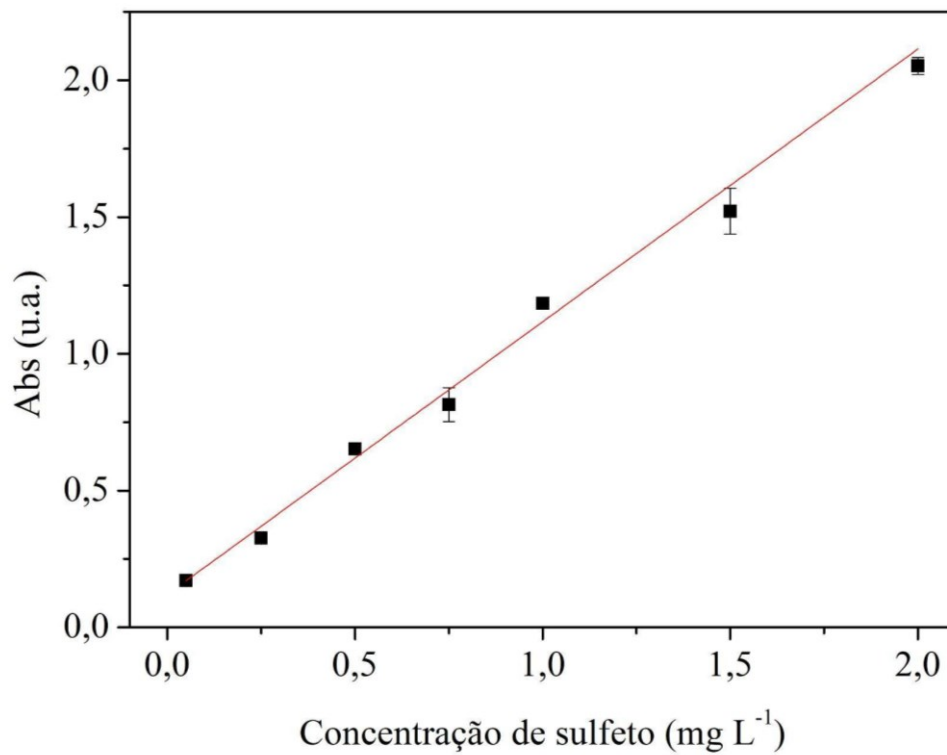
Cada concentração foi lida em triplicata e a linearidade da curva construída foi satisfatoriamente alcançada, como observado na Figura 24, além da obtenção de desvios baixos e analiticamente aceitáveis. De acordo com Pimentel e Neto (1996), o R², ou coeficiente de determinação de uma curva, representa o coeficiente de correlação entre o valor real de um ponto e seu valor determinado pelo modelo estudado, sendo o valor de R² obtido para a curva construída igual a 0,994.

Figura 23 - Espectro de absorvância nos diferentes pontos da curva de calibração



Fonte: O autor, 2023

Figura 24 - Curva de calibração obtida pelas leituras no espectrofotômetro



Fonte: O autor, 2023

A partir da curva obtida, o valor de coeficiente angular foi $0,997 \text{ L mg}^{-1}$ com desvio padrão de 0,03 e o valor de coeficiente linear foi de 0,12, com desvio padrão de 0,0045. Com os valores mencionados, foi possível o cálculo do limite de detecção (LD), ou seja, o valor de menor concentração que pode ser detectada pelo método, e o limite de quantificação (LQ) que representa a menor concentração que pode ser quantificada (IMOTO; FREITAS, 2008), sendo esses $0,014 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,045 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

$$\text{LD} = (3 \times \text{desvio padrão do coeficiente linear}) / \text{coeficiente angular} \quad (4)$$

$$\text{LQ} = (10 \times \text{desvio padrão do coeficiente linear}) / \text{coeficiente angular} \quad (5)$$

5.5.2 Método RGB

As mesmas soluções preparadas e lidas no espectrofotômetro foram também lidas pela câmera do smartphone e obtidos os valores de R, G e B (Tabela 1) fornecidos pelo aplicativo previamente citado. A partir desses valores, foi plotada uma curva de calibração com a intenção de alcançar uma boa linearidade, comparável com aquela obtida pelo espectrofotômetro e que forneça resultados confiáveis para a posterior análise das amostras simuladas.

Tabela 1 - Valores médios de R, G, B e R/G obtidos pelo aplicativo de leitura dos valores colorimétricos de cada ponto da curva de calibração

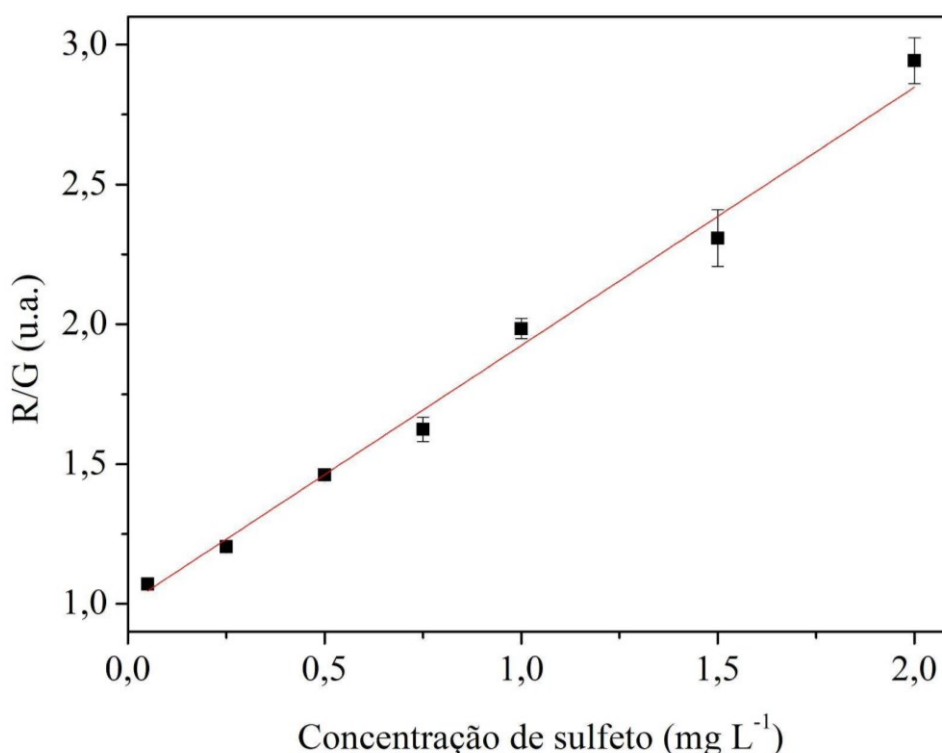
Concentração de sulfeto (mg L^{-1})	Média R	Média G	Média B	Média R/G
0,05	171,63	160,23	67,5	1,071
0,25	223,97	185,93	62,0	1,205
0,50	216,03	147,87	1,3	1,461
0,75	240,63	148,23	1,0	1,624
1,00	218,47	110,17	1,1	1,984
1,50	239,60	104,00	0,8	2,308
2,00	218,37	74,27	0,9	2,943

Fonte: O autor, 2023

A curva foi plotada com o eixo das ordenadas em valores de R/G (UPADHYAY et al., 2018; ZHANG et al., 2022), e o eixo das abscissas em valores de concentração das soluções também preparados e lidos em triplicata (Figura 25). O resultado de R^2 obtido foi de 0,988, mostrando que a curva obtida apresenta uma boa de correlação com o modelo linear.

Além disso, o coeficiente angular da curva teve um valor de $0,9237 \text{ L mg}^{-1}$, com desvio padrão de 0,041, o coeficiente linear, de 1,0, com um desvio padrão de 0,019, fornecendo dados para um LQ de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto o LD foi de $0,060 \text{ mg L}^{-1}$. A sensibilidade, obtida pela comparação entre as inclinações das curvas foram similares e o LQ calculado foi suficiente para quantificar o valor máximo permitido na legislação utilizando a câmera do smartphone e, dessa maneira, aplicar medidas corretivas em relação ao tratamento de efluentes.

Figura 25 - Curva de calibração obtida pelos valores de RGB



Fonte: O autor, 2023

5.6. LEITURA E QUANTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS SIMULADAS

Por fim, foram preparadas três amostras simuladas para determinação de suas concentrações pela curva de calibração espectrofotométrica e a curva de calibração obtida pelo método colorimétrico com valores de RGB. Uma das amostras era uma alíquota de água

(branco) que não foi fortificada com sulfeto. A primeira amostra foi fortificada com uma solução de sulfeto de concentração final $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (amostra 1) e, a segunda amostra, com uma solução de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (amostra 2). As concentrações obtidas a partir da leitura no espectrofotômetro estão apresentadas na Tabela 2 e, as concentrações obtidas a partir da leitura pela câmera do smartphone, na Tabela 3.

Tabela 2 - Resultados obtidos com a análise das amostras simuladas na leitura espectrofotométrica

Amostra	Concentração real (mg L^{-1})	Concentração determinada (mg L^{-1})	Erro relativo (%)	Recuperação (%)
1	0,1	0,12	19,8	119,8
2	1,0	1,08	7,6	107,6

Fonte: O autor, 2023

Tabela 3 - Resultados obtidos com a análise das amostras simuladas na leitura pela câmera do smartphone

Amostra	Concentração real (mg L^{-1})	Concentração determinada (mg L^{-1})	Erro relativo (%)	Recuperação (%)
1	0,1	0,13	27,4	127,4
2	1,0	0,97	3,1	96,9

Fonte: O autor, 2023

Os resultados obtidos pela metodologia de leitura se mostraram condizentes, principalmente na amostra 2, onde a recuperação foi de 107,6% no método espectrofotométrico e 96,9% no método RGB. Para as amostras 1 de cada leitura, ambos os métodos mostraram um erro relativo maior, apesar do método espectrofotométrico se mostrar mais condizente e com o menor erro relativo associado.

6. CONCLUSÃO

A partir do conjunto de dados obtidos com os testes da metodologia proposta, foi possível observar resultados satisfatórios com a base de Schiff escolhida como quimiossensor e entender seu comportamento espectrofotométrico em diferentes concentrações, na ausência e na presença de sulfeto como analito, além de se mostrar uma metodologia seletiva, uma vez que não apresenta resposta significativa para os diferentes íons testados em solução, desde que utilizada em pH 7, com menor presença dos íons hidróxido.

Ambas as curvas de calibração, tanto as realizadas através da leitura espectrofotométrica quanto aquela feita a partir do método RGB, se mostraram lineares e com boa repetibilidade de leitura, tendo pouca diferença de desvio em cada um dos pontos, com valores de R^2 similares e LQ e LD satisfatórios em ambos os métodos (espectrofotométrico e RGB). O método RGB, por apresentar valor de LQ satisfatório, pode ser utilizado como um método quantitativo de maneira rápida e em campo como uma forma de monitoramento de efluentes.

A leitura das amostras simuladas ofereceu resultados bons a partir de ambas as metodologias, porém, como o LQ obtido no método RGB foi de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, as respostas em concentrações menores que essas podem não ser condizentes com a realidade. Mesmo assim, o objetivo de atender um LQ para quantificar amostras de até 1 mg L^{-1} foi cumprido.

7. ESTUDOS FUTUROS E PERSPECTIVAS

Entendendo os erros e acertos da metodologia desenvolvida, ainda existem ajustes necessários para a obtenção de melhores resultados e, abaixo, são citados alguns estudos que podem ser utilizados no futuro para um desfecho satisfatório:

- No que tange a concentração de quimiossensor utilizada, seria interessante repetir os estudos com a concentração de $900 \mu\text{mol L}^{-1}$ e entender se, a partir dessa concentração, seria possível obter uma curva de calibração com menor LQ e com respostas mais condizentes em menores concentrações de analito, tanto no método espectrofotométrico quanto no método RGB;
- A partir do estudo dos interferentes em solução, uma maneira de evitar uma resposta errônea quando analisa-se a amostra em matrizes reais do dia a dia, como águas residuais, por meio da câmera do smartphone é a eliminação dos mesmos. Para a eliminação dos íons fluoreto, por exemplo, pode-se usar algum metal que forma com

ele um complexo estável e, dessa maneira, precipitá-lo e removê-lo por filtração. Gong *et. al* (2012), estudaram a complexação do fluoreto com alumínio a partir do íon fluoreto e do hidróxido de alumínio (III) e chegaram à conclusão de que essa complexação tem sua melhor atuação numa faixa de pH entre 6 e 9, portanto, o hidróxido de alumínio pode ser usado como um eliminador da interferência de fluoreto na análise;

- Objetiva-se, também, como perspectiva, uma maneira de incorporar o quimiossensor em uma haste flexível com ponta de algodão e, dessa maneira, obter resultados de forma mais rápida ao mergulhar o swab em solução;
- Entender, a partir de um estudo de RMN, a interação entre a base de Schiff e o ânion sulfeto e, a partir desse resultado, de que maneira o sistema pode ser aprimorado;
- Ao perturbar a solubilidade da solução analito-sonda adicionando mais água, pode-se notar uma solução turva com suspensões de cor esverdeada. Um estudo futuro interessante seria filtrar, submeter o filtrado à estufa para secagem da água restante e caracterização por RMN para entender se o sistema foi abalado e se a sonda poderia ser reutilizada.

REFERÊNCIAS

- BRODERIUS, S. J.; SMITH, L. L. Direct determination and calculation of aqueous hydrogen sulfide. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 424–428, 1 mar. 1977.
- CANASSA, T. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 1, n. 2, p. 23–30, 6 jul. 2018.
- CAO, D. et al. Coumarin-Based Small-Molecule Fluorescent Chemosensors. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 18, p. 10403–10519, 25 set. 2019.
- CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente**, 2011.
- DE OLIVEIRA, A. S. et al. Diaminomaleonitrile derivatives as new potential antichagasic compounds: a study of structure–activity relationships. **Future Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 24, p. 2167–2183, 28 out. 2021.
- DIAS, M. C. **EFEITO DO GÁS SULFÍDRICO NA FORMAÇÃO DE TRICOMAS E NA RESPOSTA DAS VARIEDADES DE SOLANUM LYCOPERSICUM MICRO-TOM E MT-GET À INJÚRIA MECÂNICA**. Dissertação—Belo Horizonte: Universidade federal de Minas Gerais, 2016.
- EMREGÜL, K. C.; DÜZGÜN, E.; ATAKOL, O. The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 3243–3260, 2006.
- FAN, Y. et al. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review. **Measurement**, v. 171, p. 108829, 2021.
- GLÓRIA, R. M. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE FORMAÇÃO, ACUMULAÇÃO, EMISSÃO E OXIDAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM REATORES UASB TRATANDO ESGOTOS DOMÉSTICOS**. Dissertação—Belo Horizonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2018.
- GONG, W. X. et al. Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 88–93, 5 fev. 2012.
- HECK, C. et al. **Princípios Físicos Envolvidos na Detecção de Radiação em um Espectrofotômetro Aplicados para Determinação da Concentração de Metais em Corpos d'Água**. [s.l: s.n.].
- HULSHOFF POL, L. W. et al. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v. 9, n. 3, p. 213–224, 1998.

IMOTO, M. N.; FREITAS, R. J. S. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) EM ANÁLISE DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOHALOGENADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, v. 18, p. 35–44, 2008.

JAMAL UDDIN. **Macro To Nano Spectroscopy**. [s.l.] InTech, 2012.

KIM, M. S. et al. A new Schiff-base chemosensor for selective detection of Cu^{2+} and Co^{2+} and its copper complex for colorimetric sensing of S^{2-} in aqueous solution. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 16, n. 11, p. 1677–1689, 2017.

LEE, S. Y.; KIM, C. A colorimetric chemosensor for sulfide in a near-perfect aqueous solution: practical application using a test kit. **RSC Advances**, v. 6, n. 88, p. 85091–85099, 2016.

LEITE, D. DE O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio (Infrared spectroscopy: a presentation for high school students). **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 2, p. 2504, 2012.

LI, H. et al. A novel reactive chemosensor for sulfide detection with high selectivity and sensitivity based on 4-Cl coumarin derivatives. **Dyes and Pigments**, v. 191, p. 109373, 2021.

LODGE, J. P. **Métodos de Amostragem no Ar e Análise: Determinação do Teor de Sulfeto de Hidrogênio na Atmosfera (Método do Azul de Metileno)**. 3ª ed. [s.l.] Tradução de José Walderley Coelho Dias, 2003. Lewis Publishers, Inc., 1989.

LOU, X. et al. Displacement method to develop highly sensitive and selective dual chemosensor towards sulfide anion. **Analyst**, v. 136, n. 4, p. 684–687, 2011.

MAINIER, F. B.; DELAIDI, E.; VIOLA, M. **O SULFETO DE HIDROGÊNIO (H_2S) E O MEIO AMBIENTE 2-ORIGEM DO SULFETO DE HIDROGÊNIO 2.1-Fontes naturais**. [s.l: s.n.].

MIN, C. H. et al. A new Schiff-based chemosensor for chromogenic sensing of Cu^{2+} , Co^{2+} and S^{2-} in aqueous solution: Experimental and theoretical studies. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 10, p. 3991–3999, 2017.

PARK, S. M. et al. A benzothiazole-based receptor for colorimetric detection of Cu^{2+} and S^{2-} ions in aqueous media. **Tetrahedron Letters**, v. 73, p. 153115, 2021.

PAWLAK, Z.; PAWLAK, A. S. Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples. **Talanta**, v. 48, n. 2, p. 347–353, 1999.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. DE B. Calibração: Uma Revisão para Químicos Analíticos. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 268–277, 1996.

POMEROY, R. Hydrogen Sulfide in Sewage. **Sewage Works Journal**, v. 13, n. 3, p. 498–505, 1941.

QU, W. et al. A highly selective and sensitive fluorescent chemosensor for mercury ions based on the mechanism of supramolecular self-assembly. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 368–374, 2014.

ROCKLIN, R. D.; JOHNSON, E. L. Determination of cyanide, sulfide, iodide, and bromide by ion chromatography with electrochemical detection. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 4–7, 1 jan. 1983.

SPENCER LIMA, L. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 30 dez. 2013.

UPADHYAY, Y. et al. Smartphone-Assisted Colorimetric Detection of Cr³⁺ using Vitamin B6 Cofactor Functionalized Gold Nanoparticles and Its Applications in Real Sample Analyses. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 24, p. 6892–6896, 29 jun. 2018.

WU, D. et al. Fluorescent chemosensors: the past, present and future. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 23, p. 7105–7123, 2017.

ZHANG, Y. et al. Smartphone-assisted colorimetric biosensor for on-site detection of Cr³⁺ ion analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 1199, 22 mar. 2022.

ZHOU, T. et al. RGB-D salient object detection: A survey. **Computational Visual Media**, v. 7, n. 1, p. 37–69, 2021.