

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

MONITORAMENTO DE GEOSMINA E METILISOBORNEOL EM RESERVATÓRIO DE ÁGUA USANDO LÍNGUA ELETRÔNICA

G.S. Braga^{1,2*}, F.J. Fonseca², L.H.C. Mattoso¹

¹EMBRAPA Instrumentação, CEP: 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, CEP: 05508-900, São Paulo, SP, Brazil

*gbraga@lme.usp.br

Projeto Componente: PC2 **Plano de Ação:** PA2

Resumo

Um sistema baseado em língua eletrônica (LE) composto por um arranjo de sensores químicos não-específicos foi usado para detectar e quantificar geosmina (GEO) e 2-metilisoborneol (MIB), em amostras de água coletadas da represa Guarapiranga (São Paulo, Brasil). As amostras foram analisadas por CG/EM e pela LE. Embora as amostras tenham apresentado concentrações de MIB e GEO muito similares, a língua eletrônica apresentou grande sensibilidade, discriminando facilmente as amostras, separando-as em grupos distintos e bem separados, corroborando os resultados obtidos pela CG/EM.

Palavras-chave: língua eletrônica, 2-metilisoborneol, geosmina, qualidade da água, sensores químicos

Introdução

Geosmina (GEO) e 2-metilisoborneol (MIB) são compostos orgânicos e foram identificados como responsáveis pelo gosto de mofo e terra na água distribuída a população de São Paulo segundo Young et al. (1996) e afetando também a piscicultura (SMITH et al., 2008; ZHANG et al., 2006). A contaminação da água de beber por esses compostos é o principal motivo de reclamação dos consumidores junto as companhias de tratamento de água. Portanto, a presença desses compostos em água de beber, precisa ser monitorada e controlada por instrumentos com alta sensibilidade como a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CG/EM) (SMITH et al., 2008). Embora seja altamente seletiva e sensível segundo Smith et al., (2008), é cara, demanda muito tempo por análise e precisa ser realizada por operadores treinados. Os arranjos de sensores químicos, conhecidos como língua eletrônica (LE) assim como em Wiziack et al. (2007), tem ganho considerável importância como uma metodologia alternativa para a análise de líquidos. A LE é formada por um arranjo de sensores químicos poliméricos, não-específicos, de diferentes sensibilidades, cujas mudanças na resposta elétrica podem estar associadas à presença de químicos específicos ou às mudanças físico-químicas nas propriedades do meio. Em nossa contribuição anterior, uma LE baseada em sensores poliméricos foi empregada com sucesso

para detectar GEO e MIB em amostras de água destilada e de torneira, preparadas artificialmente, em concentrações tão baixas quanto 25 ng.L⁻¹ (BRAGA et al., 2012). O presente trabalho trata sobre a análise de amostras de água reais coletadas de um reservatório de São Paulo, Brasil.

Materiais e métodos

As amostras de água foram coletadas, semanalmente e por três semanas consecutivas, da represa Guarapiranga (23°43'52"S 46°45'15"W, São Paulo, Brasil) em dois locais diferentes (amostras GU101 e GU105). Todas as amostras foram coletadas em duplicatas. Elas foram analisadas por CG/EM (companhia de tratamento de água) e pela LE.

A LE usada é composta por um arranjo de sensores químicos poliméricos não-específicos. Para a fabricação dos sensores, microeletrodos de ouro são cobertos com um filme polimérico ultrafino depositado pela técnica de auto-montagem (DECHER, 1997). Cada sensor fabricado possui um filme polimérico diferente, de modo que cada sensor tenha uma sensibilidade diferente. Detalhes da fabricação dos filmes podem ser encontrados em (BRAGA et al.2007).

A LE é conectada a um medidor de impedância (SOLARTRON SI1260). Medições e aquisição dos dados são feitas por um computador através de um instrumento virtual criado em LabView. As amostras foram analisadas em

ordem aleatória, em temperatura ambiente (25°C) e em 1kHz. O pH das amostras foi monitorado durante as medições usando o ph-metro PM608 da marca Analion, sendo de aproximadamente 7,50 para todas as amostras.

O banco de dados gerado pela LE foi analisado com a análise das componentes principais (PCA, do inglês *principal component analysis*) usando o respectivo algoritmo desenvolvido no MatLab.

Resultados e discussão

Na Tab. 1 estão mostradas as composições das amostras obtidas pela CG/EM. Como se pode notar, a quantidade de GEO nas amostras GU105 é praticamente estável durante o período de três semanas, enquanto que a concentração de MIB aumenta na terceira semana. O mesmo aumento na concentração de MIB é visto nas amostras GU101. Contudo, a quantidade de GEO aumenta consideravelmente na terceira semana, chegando a 48 ng.L⁻¹. Adicionalmente, nas duas primeiras semanas, a concentração de MIB e GEO nas amostras GU101 e GU105 são iguais.

Tab. 1: Composição das amostras de água coletadas da represa Guarapiranga em relação a concentração de metilisoborneol (MIB) e geosmina (GEO). Concentrações determinadas por CG/EM e expressas em ng.L⁻¹.

Amostra	GU101		GU105	
	[MIB]	[GEO]	[MIB]	[GEO]
Semana 1	< 4.0	16.0	< 4.0	16.0
Semana 2	< 4.0	18.0	< 4.0	18.0
Semana 3	10	48.0	10	17.0

A resposta elétrica gerada pela LE, para as diferentes amostras de água foi analisada pela PCA e os respectivos resultados são apresentados no gráfico *biplot* mostrado na Fig. 1. *Biplot* é uma ferramenta analítica muito útil por mostrar, ao mesmo tempo, os *scores* e *loadings* de uma PCA.

Os *loadings* referem-se às cinco variáveis (sensores 1 a 5) consideradas na construção da PCA, e estão representadas no *biplot* por S01, S02, S03, S04 e S05, respectivamente. Já os *scores* correspondem à resposta elétrica (impressão digital) da língua eletrônica para cada amostra medida. Pode-se observar que as amostras estão totalmente discriminadas pois estão agrupadas em conjuntos pequenos e bem distantes, mesmo apresentando concentrações de MIB e GEO muito próximas, conforme indicado

na Tab.1. A LE as discriminou de acordo com suas principais diferenças, como: presença/ausência de composto orgânico, semana e local em que foram coletadas. É possível notar que à medida que a concentração de GEO aumenta, os *scores* se deslocam ao longo do eixo da PC 1, da esquerda para a direita. A excessão é observada com as amostras GU105. A principal diferença nessas amostras é a concentração de MIB na terceira semana que passou de menos de 4 ng.L⁻¹ das duas primeiras semanas para 10 ng.L⁻¹. Adicionalmente, os pontos tendem a se deslocar, simultaneamente, ao longo da PC 1 da esquerda para a direita e ao longo da PC 2, de baixo para cima à medida que aumenta a concentração de MIB nas amostras (indiado pelas linhas vermelhas tracejadas na Fig. 1). Os resultados são muito consistentes e confiáveis como observado pela aproximação dos *scores* adquiridos da réplicas das amostras.

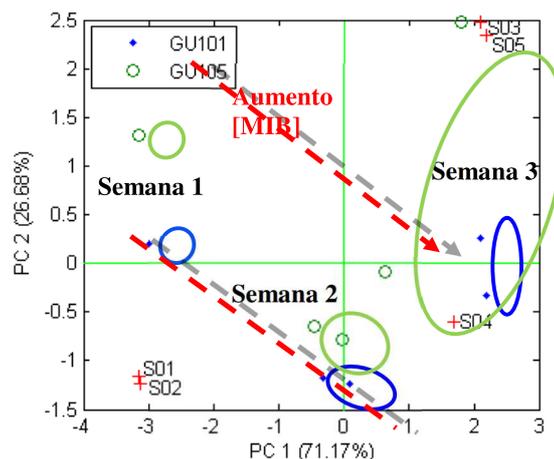


Fig. 1: Gráfico PCA, *biplot*, para amostras de água analisadas pela LE. Composição das amostras está descrita na Tab. 1. Amostras GU101 e GU105 foram coletadas em dois locais diferentes da represa Guarapiranga, São Paulo, Brasil. Linhas tracejadas em vermelho são apenas uma guia para os olhos para indicar a tendência dos pontos se deslocarem à medida que aumenta a concentração de MIB nas amostras.

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento indicam o uso promissor da língua eletrônica na detecção de geosmina e 2-metilisoborneol em amostras de água reais, ou seja, amostras de água provenientes da represa. A LE apresentou grande sensibilidade a esses compostos orgânicos, discriminando facilmente amostras contendo concentrações de MIB e GEO pequenas e muito similares.

Contudo mais investigações precisam ser realizadas para avaliar a viabilidade de usar a LE na detecção desses compostos in loco e em tempo real.

sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet. *Water Research*, v. 40, p. 699-709.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes, FAPESP, SABESP e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

BRAGA, G. S.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J. Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 171, p. 181-189, 2012.

BRAGA, G. S. PATERNO, L. G. ; LIMA, J. P. H. ; FONSECA, F. J. ; ANDRADE, A. M. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. 28, p. 555-562, 2008.

DECHER, G., Fuzzy. Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, *SCIENCE*, v.277, p. 1232-1237, 1997.

SMITH, J.L., BOYER, G.L., ZIMBA, P.V. Impacts of noxious and odorous cyanobacterial metabolites on aquaculture systems. *Aquaculture*. 280, p. 5-20, 2008.

WIZIACK, N. K. L.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. Sensor Actuator B. *Chem.*, v. 122, p. 484-492, 2007.

YOUNG, W.F.; HORTH, H.; CRANE, R.; et al. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 331-340, 1996.

ZHANG, L., HU, R., & YANG, Z. Routine analysis of off-flavor compounds in water at