

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

**DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO (M-PADS)
FUNDAMENTADO NA TECNOLOGIA DE PAPEL
FUNCIONALIZADO COM O ÁCIDO 4,8-
DIHIDROXIQUINOLINA-2-CARBOXÍLICO (ÁCIDO
XANTURÊNICO) E SEU USO PARA DETECÇÃO DE
ESPÉCIES DE INTERESSE AMBIENTAL E BIOLÓGICO.**

Thiago de Oliveira Santos



THIAGO DE OLIVEIRA SANTOS
PHABYANNO RODRIGUES LIMA

Dispositivo microfluídico (m-PADS) fundamentado na tecnologia de papel funcionalizado com o ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico) e seu uso para detecção de espécies de interesse ambiental e biológico.

Produto técnico/tecnológico originado da dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTEC / IFAL (Modalidade Mestrado Profissional) pelo primeiro autor.

Linha de pesquisa: Tecnologias e Inovações Ambientais.

Marechal Deodoro - AL

2022



**Dados Internacionais de Catalogação na
Publicação
Instituto Federal de Alagoas
Campus Marechal Deodoro
Biblioteca Dorival Apratto**

S237d

Santos, Thiago de Oliveira.

Dispositivo microfluídico (m-PADS) fundamentado na tecnologia de papel funcionalizado com o ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido *xanturênico*) e seu uso para detecção de espécies de interesse ambiental e biológico / Thiago de Oliveira Santos, Phabyanno Rodrigues Lima. – 2022.

52 f. : il., color.

1.88 megabytes (PDF)

Inclui figuras.

Produto Educacional originado da dissertação: Desenvolvimento de sensores químicos para detecção de espécies de interesse ambiental (Mestrado Profissional em Tecnologias Ambientais) – Instituto Federal de Alagoas, Campus Marechal Deodoro, Marechal Deodoro, 2022.

1. Pesticida. 2. Ferro (II). 3. Sensor Papel. 4. Eletrodo Impresso. 5. *Carbendazim*. I. Título. II. Lima, Phabyanno Rodrigues.

CDD: 632.95

**Maria Jôse Nascimento Leite Machado
Bibliotecária – CRB-4/2125**

SUMÁRIO

1. DESCRIÇÃO	5
2. RELEVÂNCIA SOCIAL E ECÔNOMICA	5
3. ADERÊNCIA.....	5
4. IMPACTO.....	6
5. APLICABILIDADE	6
6. INOVAÇÃO	6
7. COMPLEXIBILIDADE	7
8. O PRODUTO	7

1. DESCRIÇÃO

A presente invenção trata-se de um sensor químico inédito e sensível desenvolvido a partir de dispositivos microfluídicos fundamentados na tecnologia de papel (μ PADS) e funcionalizados com ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xânturênico) com o objetivo de detectar espécies de interesse ambiental.

2. RELEVÂNCIA SOCIAL E ECÔNOMICA

Um corpo humano de 70 kg contém cerca de 4 gramas de ferro, 65% do qual circula no sangue na forma de uma molécula transportadora de oxigênio chamada hemoglobina. A metade restante é armazenada no fígado, baço e medula óssea, principalmente na forma de ferritina e hemossiderina. Os valores para o sexo feminino adultos correspondem a aproximadamente 55% dos valores verificados para o sexo masculino. Os efeitos adversos do ferro oral estão relacionados com a dose ou devido a ingestão de alimentos contaminados e incluem náuseas, cólicas abdominais e diarreia.

A intoxicação aguda por ferro pode ocorrer após a ingestão de grandes quantidades de sais de ferro. Essa intoxicação pode causar gastrite necrosante grave com vômitos, sangramento e diarreia, com colapso circulatório.

O projeto propõe viabilizar o desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo, permitindo que o setor produtivo como agricultura familiar, APLs, e agronegócio, bem como as autoridades fiscalizadoras possam realizar o monitoramento dos níveis máximos de ferro com relação à legislação vigente. O controle eficiente dessas substâncias trará impacto social positivo relacionado à redução dos custos de tratamento e aos ganhos de produtividade e competitividade para o setor produtivo de commodities e indústrias do seguimento alimentício, resultando em maior vínculo de produção, interação, cooperação e aprendizagem.

3. ADERÊNCIA

Com relação à aderência, o produto está em total consonância com a proposta da linha de pesquisa Tecnologias e Inovações Ambientais, uma vez que seu objetivo é identificar espécies de interesse ambiental de forma prática, rápida e sensível.

4. IMPACTO

O produto visa atender uma demanda ambiental e biológica, em relação ao impacto ocasionado por seus respectivos grupos.

O ferro (Fe) é um oligoelemento indispensável envolvido em muitas transferências bioquímicas e metabolismos fisiológicos no corpo. Muito ferro nos alimentos pode causar odores ou quebrar certas vitaminas (Corrigir). A deficiência de ferro pode levar a déficits cognitivos de desenvolvimento, anemia ferropriva (IDA) e até mesmo desempenho físico reduzido. O ferro é normalmente obtido de alimentos como fígado, carne vermelha, feijão, nozes, vegetais verdes e cereais matinais fortificados. No entanto, a ingestão excessiva crônica de ferro pode levar a doenças graves, como cirrose hepática, endotoxemia e hemocromatose hereditária (ZOSKI, 2006).

Propor alternativas, de fácil aplicabilidade e alto impacto na detecção dessas espécies são demandas importantes de serem desenvolvidas, a fim de promover a preservação dos impactos ambiental e biológico sofrido pelas espécies.

5. APLICABILIDADE

O objetivo principal do produto (μ PADS) é investigar a utilização do papel como plataforma para o desenvolvimento e caracterização de um sensor químico. Funcionalizando a plataforma de papel com o ácido xanturênico é possível determinar íons ferro em matrizes ambientais.

O dispositivo desenvolvido poderá quantificar níveis baixos de íons ferro em água. Além disso, poderá diagnosticar alterações de íons ferro in loco de forma rápida e estável, possibilitando, portanto, resultados mais confiáveis de que os resultados reportados na literatura.

6. INOVAÇÃO

Para sanar as várias problemáticas apresentadas pelas tecnologias existentes, a presente invenção usa de forma inovadora um sensor empregando uma plataforma a base de papel a partir da funcionalização com ácido xanturênico (AX) ou ferro (Fe+2) como sonda eletroquímica ancorada na superfície do papel, para o reconhecimento colorimétrico a partir da detecção de íon ferro. Apresenta várias características importantes, como por exemplo, fácil preparo, tempo de vida útil, área superficial

elevada, possibilidade de modificação e alta estabilidade, item imprescindível para garantir viabilidade operacional da fase sensora, agregando, assim, confiabilidade das análises.

Assim, o procedimento de imobilização estrategicamente adotado para a construção do dispositivo difere completamente dos procedimentos empregados nos trabalhos existentes, os quais apresentam diagnósticos imprecisos e inferindo no desempenho durante sua empregabilidade para fins práticos.

Por outro lado, o sensor desenvolvido possibilita detectar e quantificar as espécies ambiental e biológica de forma mais precisa, rápida e simples que os sistemas reportados anteriormente. O dispositivo também contribuirá para o planejamento e desenvolvimento de novas metodologias empregando o ácido xanturênico como sonda colorimétrica. Além disso, este dispositivo é de fácil operação, baixo custo, susceptíveis a miniaturização com possibilidade de portabilidade, agregando, portanto, viabilidade de investimento tanto do ponto de vista de produção em escala industrial quanto no que diz respeito à aplicabilidade em análises de campo.

7. COMPLEXIBILIDADE

Com relação ao nível de complexibilidade para elaboração do produto, é necessário o conhecimento de aplicação e interpretação das técnicas analíticas. Por outro lado, o uso é relativamente simples.

8. O PRODUTO

A seguir serão apresentados os documentos necessários para reivindicação de patente.

FORMULÁRIO PARA ELABORAÇÃO DE PEDIDO DE PATENTE

REFERENTE AO ATENDIMENTO Nº. _____

1- TÍTULO DA INVENÇÃO:

Dispositivo microfluídico (μ -PADS) fundamentado na tecnologia de papel funcionalizado com o ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico) e seu uso para detecção de espécies de interesse ambiental e biológico.

2- OBJETO DA INVENÇÃO:

Na tecnologia desenvolvida é descrita, de forma inédita, a construção de um sensor químico a partir de dispositivos microfluídicos (μ -PADS) fundamentados na tecnologia de papel funcionalizado com o ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico) e seu uso para detecção de espécies de interesse ambiental.

3- PROBLEMA QUE A INVENÇÃO SE PROPOE A RESOLVER

O produto visa atender uma demanda ambiental, em relação ao impacto ocasionado por seus respectivos grupos.

O ferro (Fe) é um oligoelemento indispensável envolvido em muitas transferências bioquímicas e metabolismos fisiológicos no corpo. Muito ferro nos alimentos pode causar odores ou quebrar certas vitaminas. A deficiência de ferro pode levar a déficits cognitivos de desenvolvimento, anemia ferropriva (IDA) e até mesmo desempenho físico reduzido. O ferro é normalmente obtido de alimentos como fígado, carne vermelha, feijão, nozes, vegetais verdes e cereais matinais fortificados. No entanto, a ingestão excessiva crônica de ferro pode levar a doenças graves, como cirrose hepática, endotoxemia e hemocromatose hereditária (ZOSKI, 2006).

Propor alternativas, de fácil aplicabilidade e alto impacto na detecção dessa espécie é uma demanda importante de ser desenvolvida, afim de evitar ou minimizar os impactos ambientais e biológicos provocados pela referida espécie.

Dessa forma, o seu monitoramento, é crucial para a determinação da segurança ambiental e biológica. Assim, vários métodos são empregados para detecção de ferro, incluindo espectroscopia de emissão atômica de plasma indutivamente acoplada (ICP-AES), espectrofotometria de absorção atômica de chamas (FAAS), espectrometria de massa plasmática indutivamente acoplada (ICP-MS) e análise eletroquímica, visto por Musile 2015, foram validados para a detecção sensível de Fe. No entanto, essas técnicas analíticas são, em sua maioria, demoradas, bastante caras e requerem instrumentação volumosa. Diante do exposto, o desenvolvimento de um sensor para detecção de ferro torna-se de relevante importância para o monitoramento ambiental e biológico.

4- CAMPO DE ATUAÇÃO

A presente invenção se insere no campo da eletroquímica e descreve um sensor químico que permite detectar *in loco* níveis baixos de ferro de forma mais rápida, precisa, simples e seletiva do que os sistemas descritos na literatura científica, possibilitando, um maior controle nos níveis deste metal. Em função do mecanismo de resposta do sensor, este, poderá contribuir para o desenvolvimento de um planejamento estratégico no que se refere ao campo da segurança alimentar e da saúde. Além disso, possibilitará o planejamento e desenvolvimento de novas moléculas candidatas a agentes complexantes e seu uso no desenvolvimento de inéditas fases sensoras e aplicação em diferentes matrizes além das ambientais, como por exemplo, biológicas e farmacológicas. O dispositivo desenvolvido é de fácil operação, baixo custo, susceptíveis à miniaturização com possibilidade de portabilidade, agregando, portanto, viabilidade de investimento tanto do ponto de vista de produção em escala industrial quanto no que diz respeito à aplicabilidade em análises de campo.

5- ESTADO DA TÉCNICA

O ferro é um elemento químico com símbolo Fe, número atômico 26 e massa molar igual a 55,845 g mol⁻¹. Pertence ao grupo 8 da classificação periódica dos elementos químicos e é sólido à temperatura ambiente devido ao seu alto ponto de fusão de 1535 °C e ponto de ebulição de 2862 °C. Também é um importante metal presente em nossa alimentação, pois é um componente da composição de biomoléculas como a hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio em nossos corpos (MEDEIROS, 2010).

No entanto, embora o ferro seja um metal benéfico para diversos organismos, como o próprio corpo humano, se ingerido em altas concentrações, pode levar a doenças neurológicas como a doença de Parkinson (DP) e a doença de Alzheimer (DA) à medida que se acumulam nos tecidos humanos (FERNANDEZ, 2007).

O ferro (Fe) é um oligoelemento indispensável envolvido em muitas transferências bioquímicas e metabolismos fisiológicos no corpo. Muito ferro nos alimentos pode causar odores ou quebrar certas vitaminas. A deficiência de ferro pode levar a déficits cognitivos de desenvolvimento, anemia ferropriva (IDA) e até mesmo desempenho físico reduzido. O ferro é normalmente obtido de alimentos como fígado, carne vermelha, feijão, nozes, vegetais verdes e cereais matinais fortificados. No entanto, a ingestão excessiva crônica de ferro pode levar a doenças graves, como cirrose hepática, endotoxemia e hemocromatose hereditária (ZOSKI, 2006).

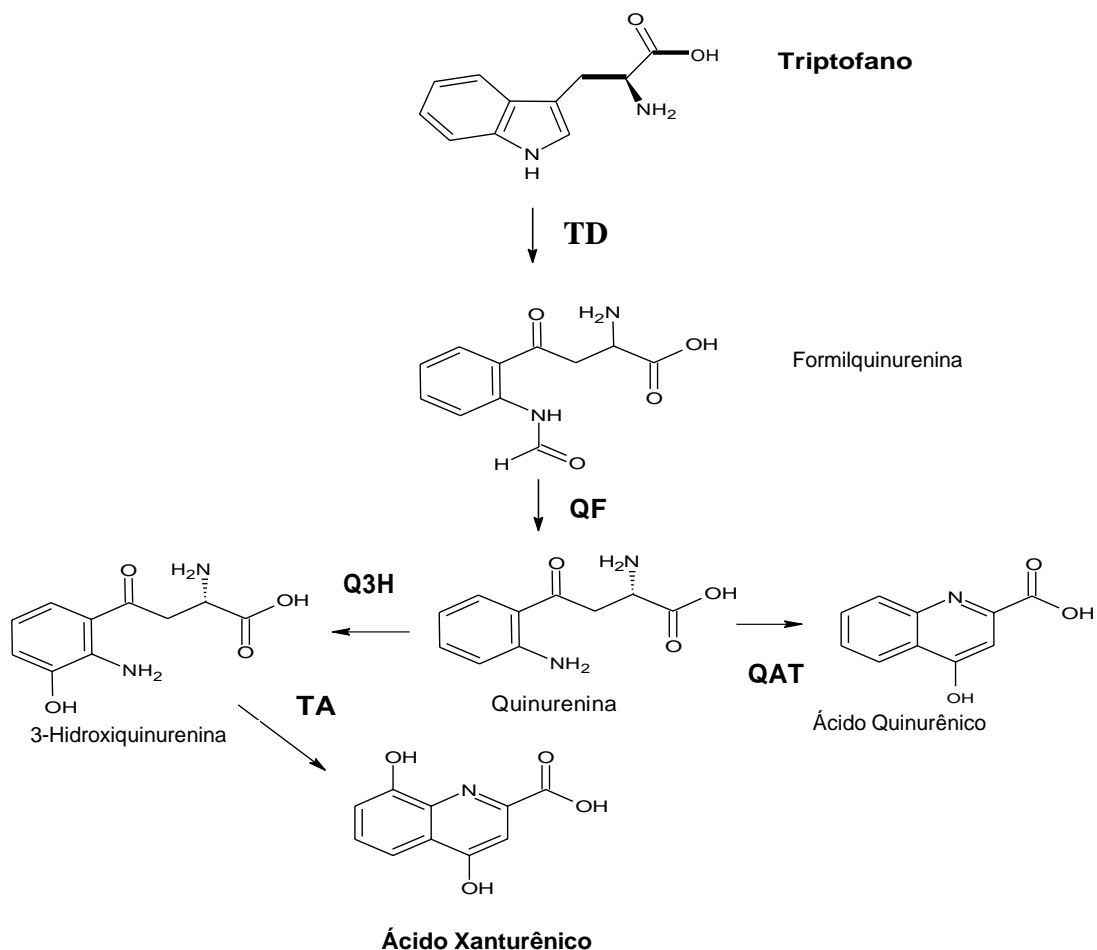
Vários métodos, incluindo espectroscopia de emissão atômica de plasma indutivamente acoplada (ICP-AES), espectrofotometria de absorção atômica de chamas (FAAS), espectrometria de massa plasmática indutivamente acoplada (ICP-MS) e análise eletroquímica, visto por Musile 2015, foram validados para a detecção sensível de Fe. No entanto, essas técnicas analíticas são, em sua maioria, demoradas, bastante caras e requerem instrumentação volumosa.

Escolha do Analito

Ácido Xanturênico

O ácido xanturenico (AX) 4,8-diidroxiquinolina-2-ácido carboxílico é um antioxidante que está presente em alguns seres vivos. Sua formação se dá por meio da via de degradação do triptofano, através de um processo complicado que envolve várias enzimas em sua rota bioquímica. De modo geral, a formação do AX começa com a oxidação do triptofano formando formilquinurenina, esta é hidrolizada a quinurenina, hidroxilação da quinurenina a 3-hidroxiquinurenina, transaminação da 3-hidroxiquinurenina a um intermediário ceto-ácido na cadeia lateral e ciclização do intermediário, levando a formação do AX (Figura 1) (HAN, 2007; MALINA, 1999, 2003).

Figura 1. Rota biossintética do ácido xanturênico, com suas respectivas enzimas: TD (Triptofano dioxigenase), QF (Quinurenina Formidase), QAT (Quinurenina aminotransferase), Q3H (Quinurenina 3-hidroxilase) e TA (Transferaminase).



Fonte: HAN, 2007

Murakami e et al. (2006) mostraram que o AX age como um quelante de ferro formando complexo e que possui ações pró-oxidantes. Isto se deve a hidroxila com características fenólicas e ao par de elétrons livre do nitrogênio (MURAKAMI et al., 2006).

A Figura 2 mostra os quatro grupamentos ativos do ponto de vista ácido-base que o AX possui. Um nitrogênio que possui um par de elétrons livres (1), um ácido carboxílico (2), uma hidroxila quinolínica (3) e uma hidroxila ligada ao anel aromático com característica fenólica (4). Tanto o nitrogênio (1), quanto à hidroxila (4) são essenciais para a ligação com ferro. Íons ferrosos em presença de peróxido de hidrogênio geram espécies reativas de oxigênio através da reação de fenton (Reação 1).

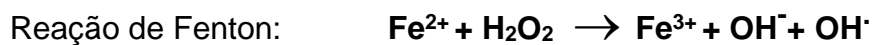
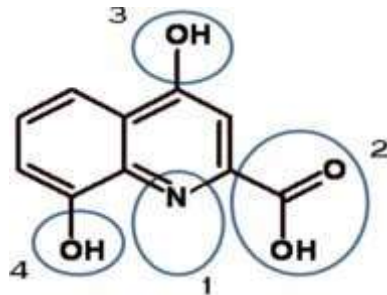


Figura 2. Grupamentos com características ácido-base do AX.



Fonte: SILVA, 2010.

6- DESCRIÇÃO DA ABORDAGEM DO PROBLEMA TÉCNICO

Uma forma bastante eficiente para determinar ferro a partir do ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico) seria a utilização de sensores químicos, devido à simplicidade de utilização e alta sensibilidade, além da possibilidade de análise com monitoramento contínuo *in loco* e em tempo real, com potencialidade para aplicações comerciais. No entanto, não foram encontrados sensores para esse propósito nas bases de patentes nacionais e internacionais. Alguns trabalhos abordados sobre o tema estão expostos na tabela abaixo:

TECNOLOGIA DESENVOLVIDA/
METODOLOGIA

PROBLEMAS TÉCNICOS DAS TECNOLOGIAS EXISTENTES

A new electrochemical sensor based on oxidized capsaicin/multi-walled carbon nanotubes/glassy carbon electrode for the quantification of dopamine, epinephrine, and xanthurenic, ascorbic and uric acids. [**Journal of Electroanalytical Chemistry** 881 (2021) 114919]

Simultaneous determination of tryptophan, kynurenine, kynurenic and xanthurenic acids in honey by liquid chromatography with diode array, fluorescence and tandem mass spectrometry detection. [**Journal of Chromatography A** 42 (2011) 7592-7600]

A capsaicina (CAP) foi utilizada como mediador redox e adicionada a nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) eletrodo de carbono vítreo modificado (GCE), para ser utilizado na quantificação de xanturênico (XA), ascórbico (AA) e úrico (UA) ácidos, juntamente com os neurotransmissores dopamina (DA) e epinefrina (EP), um de cada vez, utilizando voltametria cíclica e cronoamperometria, em soluções aquosas tamponadas, pH 7,0. Por outro lado, apresenta baixa sensibilidade, altos limites de detecção e quantificação, além do custo associado a essas técnicas, ausência de portabilidade e impossibilidade de fazer uma correlação com atividade biológica.

Um método de cromatografia líquida usando detecção de fluorescência de arranjo de diodos e espectrometria de massa de ionização química de pressão atmosférica (LC-DAD-FLD e LC-APCI-MS/MS) foi desenvolvido para quantificar os níveis de triptofano (TRP), quinurenina (KYN), quinurênico (KYNA) e ácidos xanturênicos (XA) no mel. Entretanto, o dispositivo foi confeccionado para ser identificado por meio de cromatografia, o que demanda complexidade técnica e difícil portabilidade.

PI 0519764-3 A2

Data da Publicação: 10/03/2009

Metal doped graphene oxide derived from *Quercus ilex* fruits for selective and visual detection of iron (III) in water: Experiment and theory. Sustainable Chemistry and Pharmacy. Volume 21, June 2021, 100436

Nafion/platinum modified electrode-on-chip for the electrochemical detection of trace iron in natural water. Journal of Electroanalytical Chemistry. Volume 873, 15 September 2020, 114396

Towards analytical stripes for detection of iron III cations in domestic water using proteinic biopolymers. Journal of

A invenção refere-se às composições farmacêuticas diuréticas e métodos e em particular a certos derivados da fórmula I; ou um pró-fármaco ou sal farmaceuticamente aceitável destes; e um veículo farmaceuticamente aceitável.

Esses trabalhos reportados na literatura não apresentam similaridade com a tecnologia desenvolvida (dispositivo microfluídico de papel, mPADS). O dispositivo mPADS apresenta um sinal colorimétrico a partir da interação entre a zona de detecção e o analito, diferentemente dos trabalhos publicados em periódicos, os quais utilizam um sinal eletroquímico, modificações diferentes, natureza química da interface etc.

Esses trabalhos reportados na literatura não apresentam similaridade com a tecnologia desenvolvida (dispositivo microfluídico de papel, mPADS). O dispositivo mPADS apresenta um sinal colorimétrico a partir da interação entre a zona de detecção e o analito, diferentemente dos trabalhos publicados em periódicos, os quais utilizam um sinal eletroquímico, modificações diferentes, natureza química da interface etc.

Esses trabalhos reportados na literatura não apresentam similaridade com a tecnologia desenvolvida (dispositivo microfluídico de papel, mPADS). O dispositivo mPADS apresenta

Cleaner Production. Volume 202, 20 November 2018, Pages
45-53

um sinal colorimétrico a partir da interação entre a zona de detecção e o analito, diferentemente dos trabalhos publicados em periódicos, os quais utilizam um sinal eletroquímico, modificações diferentes, natureza química da interface etc.

Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital
image colorimetric analysis for detection of total iron in water
and food samples. Food Chemistry. Volume 230, 1
September 2017, Pages 667-672

Esses trabalhos reportados na literatura não apresentam similaridade com a tecnologia desenvolvida (dispositivo microfluídico de papel, mPADS). O dispositivo mPADS apresenta um sinal colorimétrico a partir da interação entre a zona de detecção e o analito, diferentemente dos trabalhos publicados em periódicos, os quais utilizam um sinal eletroquímico, modificações diferentes, natureza química da interface etc.

7- DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A **Figura 1** representa a rota biossintética do ácido xanturênico, com suas respectivas enzimas: TD (Triptofano dioxigenase), QF (Quinurenina Formidase), QAT (Quinurenina aminotransferase), Q3H (Quinurenina 3-hidroxilase) e TA (Transferaminase).

A **Figura 2** Mostra os grupamentos com características ácido-base do AX

A **Figura 3** Mostra o modelo esquemático do dispositivo - ambiental.

A **Figura 4** representa os histogramas das diferentes cores para a mesma região do dispositivo.

A **Figura 5** demonstra o estudo da estabilidade do sais $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) ($4,3 \times 10^{-3}$ M), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B) ($4,3 \times 10^{-3}$ M) e (C) Ácido Xanturênico ($4,8 \times 10^{-5}$ M).

A **Figura 6** demonstra o estudo estequiométrico do complexo AX: Fe^{2+} . Branco AX.

A **Figura 7** representa a estrutura do quelato do ácido xanturênico com ferro.

Na **Figura 8** é apresentada a análise termogravimétrica dos complexos AX: Fe^{2+} , AX: Fe^{3+} e do Ácido Xanturênico.

A **Figura 9** representa a coloração dos dispositivos de papel. A: sem modificação, B: com o ácido xanturênico, C: apenas com solução de Fe^{2+} , e D: com solução de Fe^{3+} .

A **Figura 10** mostra os modelos para área do Dispositivo Microfluídico.

A **Figura 11** representa os histogramas das diferentes cores para a mesma região do dispositivo.

Na **Figura 12** representa o estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA, AMARELO e PRETO, para o papel quantitativo.

Na **Figura 13** representa o estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel qualitativo.

Na **Figura 14** representa o estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel cromatográfico.

Na **Figura 15** representa o estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para os papéis quantitativo, qualitativo e cromatográfico.

A **Figura 16** mostram as imagens de MEV do papel antes (A) e depois (B) de coberto com o complexo AX:Fe^{2+} .

Na **Figura 17** representa o estudo da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA em uma amostra real, para os papéis cromatográfico e quantitativo.

Na Tabela 1 mostra os estágios de perda de massa dos complexos e do AX.

A Tabela 2 representa a variação da concentração de Fe^{2+} na formação do complexo. Papéis utilizados: quantitativo, qualitativo e cromatográfico.

A Tabela 3 mostra a comparação dos três dispositivos vs. Concentração de Fe^{2+} .

Na Tabela 4 apresenta a porcentagem de recuperação da concentração de ferro na amostra de água.

8- DESCRIÇÃO DA TÉCNICA

A seguir são descritas todas as etapas para a configuração do dispositivo, bem como todos os reagentes e materiais utilizados para esse propósito. As etapas foram desenvolvidas no Instituto Federal de Alagoas.

Materiais e Reagentes

Substâncias e Soluções

Todas as substâncias utilizadas no presente trabalho foram de grau analítico e adquiridos da Sigma-Aldrich.

- Acetato de sódio (CH_3COONa), ferrocianeto de potássio (Ferro) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), ferricianeto de potássio (Ferri) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), Hidrogeno fosfato de sódio (Na_2HPO_4), Diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4), fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloreto férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sulfato de ferro (II) e amônio $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido etilenodiaminotetracético ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), tris (hidroximetil)aminometano ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$), 4,8-diidroxiquinolina-2-ácido carboxílico (ácido xanturênico, ~96%) ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4$).

As soluções tampão utilizadas nas análises, foram preparados com água purificada em um sistema Milli-Q Millipore, com seus valores de pH determinados em pH-metro, modelos Quimis Q400A e Tecnozon mPA 210.

Preparo de Soluções

Preparo da Solução do Ácido Xanturênico

Uma solução estoque de $3,0 \times 10^{-2}$ M do ácido foi preparado adicionando 6,1 mg de AX em 440 μL de NaOH (0,1 M) e 560 μL de H_2O deionizada, obtendo-se um pH 7,5 (BHATTCHARYYA, 2001).

Para a realização das análises em diferentes dias foram utilizadas novas soluções do ácido xanturênico, a fim de evitar perda de concentração do analito por degradação.

Solução de Fe^{2+}

Para o preparo da solução de Fe^{2+} foi necessário a utilização de HCl 0,1 M. Pesou-se 16,7 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 2,0 mL de HCl.

Também foi feito o estudo com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando 23,5 mg deste sal em 2,0 mL de HCl. A concentração destes sais foram $3,0 \times 10^{-2}$ M.

Solução de Fe^{3+}

No preparo desta solução utilizou-se 16,2 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 2,0 mL de HCl 0,1 M ($c = 3,0 \times 10^{-2}$ M).

A solução de Fe^{3+} só foi utilizada para as análises de TGA. No entanto, a solução de Fe^{2+} foi utilizada em todos os procedimentos de determinação do AX. Em cada experimento foi utilizada uma nova solução dos sais, a fim de evitar perda de concentração por degradação.

Preparo de Solução Tampão

Para as análises no Uv-vis e em papel foi utilizado solução tampão pH 7,5. Para o preparo de 100 mL de tampão fosfato, adicionou 40,5 mL de Na_2HPO_4 0,2 M e 9,5 mL de NaH_2PO_4 0,2 M, e completou-se a solução com 50,0 mL de H_2O para obter uma solução tampão pH 7,5. Para o preparo de 100 mL de tampão Tris-Cl, adicionou 50,7 mL de Tris 0,1 M e 40,3 mL de HCl 0,1 M, para obter uma solução tampão pH 7,5. (PERRIN, 1974). As soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Milli-Q Millipore.

Técnicas Utilizadas para determinação do complexo e para o estudo da estabilidade

Espectrofotometria no UV-vis

A espectrofotometria de UV-Vis é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função da simplicidade e custo relativamente baixo. Esta técnica é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso nas regiões do UV-Vis e IV do espectro eletromagnético. Para medidas

de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se a Equação 1:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

sendo A a absorvância, I_0 a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e I a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo b é a distância percorrida pelo feixe através da amostra e c é a concentração, em mol L⁻¹, da espécie absorvente (ROCHA *et al.*, 2004).

Estudo da Estabilidade dos sais de ferro e do AX

Com o objetivo de verificar se os sais e o ácido xanturênico utilizados na formação do complexo sofrem degradação ao longo do tempo sob luz natural, foi utilizado à espectrofotometria no Uv-vis (espectrofotômetro Shimadzu MultiSpec 1501). Preparou-se uma solução de $3,0 \times 10^{-2}$ M dos sais e do AX seguindo os procedimentos anteriores, e feitas leituras em um período total de 5 h. Para o estudo do AX, foi utilizado 5,0 mL de tampão Tris-Cl (pH 7,5) e 8,0 µL de AX obtendo-se uma concentração de $4,8 \times 10^{-5}$ M. As soluções foram deixadas expostas à luz ambiente durante toda a análise.

Estudos Estequiométricos

O estudo da relação estequiométrica do complexo, foi feito por meio do método da razão molar metal/ligante. Essa análise foi realizada com AX e Fe²⁺ ($3,0 \times 10^{-2}$ M).

Nessa análise, o número de mols do ácido xanturênico sofreu variações de 0,5 a 5,0 mols, por meio de adições de alíquotas (0,2 µL) em diferentes recipientes contendo 10 µL de Fe²⁺ ($3,0 \times 10^{-2}$ M) e tampão fosfato pH 7,5. No entanto, o número de mols do metal permaneceu constante, afim de obter o valor da razão molar (SELEEM, 2009). Para a obtenção dos resultados foi utilizado a espectrofotometria no UV-vis.

Análise Termogravimétrica

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura (em uma atmosfera controlada). A amostra pode ser aquecida, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura constante (modo isotérmico). Essa técnica identifica mudanças de peso relacionado com volatilização de componentes de amostra, decomposição, reações redox, ou outras mudanças. Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis e o sensor registra essa perda de massa. O resultado da análise, em geral, é expresso sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura e a ordenada, o percentual de massa perdida ou ganho.

O equipamento usado foi o modelo TGA 2050 da PA Instrument. O aparelho de análise utilizado encontra-se no laboratório de análise Térmica, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

A preparação experimental inicia-se na pulverização dos complexos (AX:Fe³⁺ e AX:Fe²⁺). Utilizou-se aproximadamente 7,0 mg dos complexos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, até uma temperatura de 1000 °C. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas pela dispersão dos materiais sobre um porta amostra com uma fita de carbono condutora com dupla face (3MTM). Os materiais foram recobertos com um filme condutor de ouro a uma corrente de 10 mA durante 8 (oito) minutos, utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Quorum Technologies LTD, Ashford, modelo Q15OR. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Shimadzu VEGA3 (LM, SE).

Desenvolvimento dos dispositivos

Utilização dos papéis

A fim de averiguar qual papel apresenta melhor resposta para o desenvolvimento do sensor, foram utilizados os papéis: qualitativo da Unifil (Maioria dos poros 14 μm) e J. Prolab (Maioria dos poros 14 μm e 205 μm de espessura), quantitativo da J.Prolab (Maioria dos poros 8 μm) e Sigma-Aldrich (Porosidade 7,5 micras), e cromatográfico da Whatman número 1. Pois, a homogeneidade dos poros favorece ao processo de separação e consequentemente, a determinação do analito.

Área do Dispositivo Microfluídico

Para fabricação do dispositivo foram utilizadas as seguintes medidas, 0,5 cm de largura e 1,5 cm de comprimento, com duas regiões de detecção. Estes parâmetros foram utilizados após testes iniciais observando o comportamento da formação do complexo.

Captura da imagem

A captura da imagem do dispositivo foi realizada com a utilização de um smartphone modelo Iphone 12 (12 megapixels), com zoom óptico 4x e obtida no 3024 x 4032 sem a utilização de flash, porém com o auxílio de uma led branca frio 6000K.

O smartphone foi colocado em um suporte universal a uma distância de aproximadamente 8,0 cm do sensor. Observou-se que, para uma distância menor, houve uma perda de foco da imagem.

Determinação do Volume do Dispositivo Microfluídico

Conhecendo o tamanho do dispositivo, foram definidos os volumes do analito e do reagente, com o intuito de obter a melhor resposta para o dispositivo desenvolvido. Durante as análises, 2 μL da solução do ácido xanturênico foram adicionados nas áreas (A_1 e A_2) e em seguida foi adicionado 2,0 μL de Fe^{2+} na área B. Após a reação do Fe^{2+} com ácido foi delimitado uma zona reacional (C_1 e C_2), onde se obteve as respostas referente a mudança de coloração (Figura 3).

Figura 3. Modelo esquemático do dispositivo – ambiental..

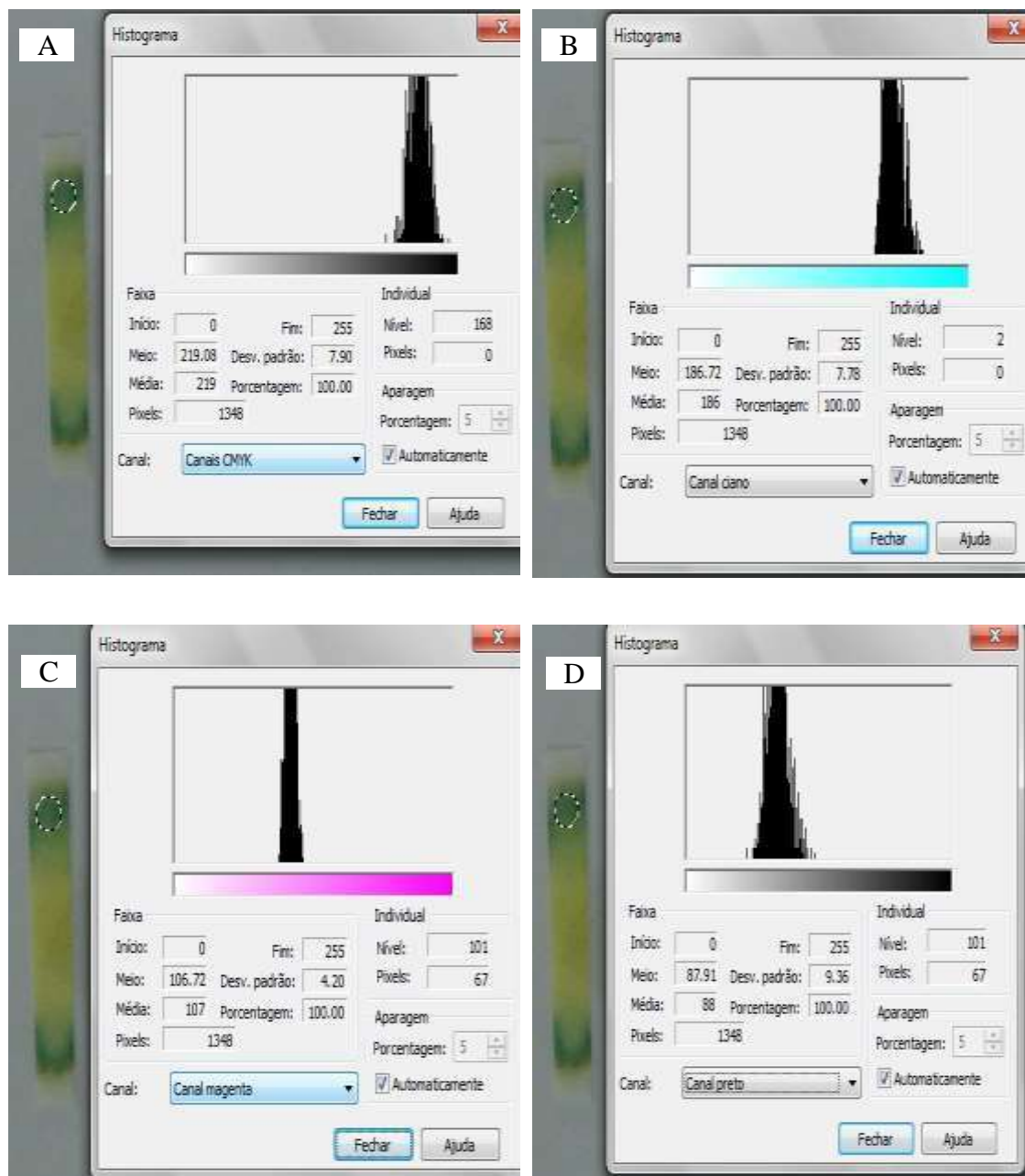


Fonte: Autor, 2022.

Método de análise

Os resultados foram obtidos por meio do tratamento das imagens dos dispositivos com a ajuda do programa Adobe Photoshop 2022, obtendo-se as respostas referentes às variações das diferentes colorações na área de detecção. As cores analisadas foram: CMYK (que é a abreviação para as cores ciano, magenta, amarelo e preto), CIANO, MAGENTA e AMARELO.

Figura 4. Histogramas das diferentes cores para a mesma região do dispositivo.



Fonte: Autor, 2022.

9- RESULTADOS OBTIDOS

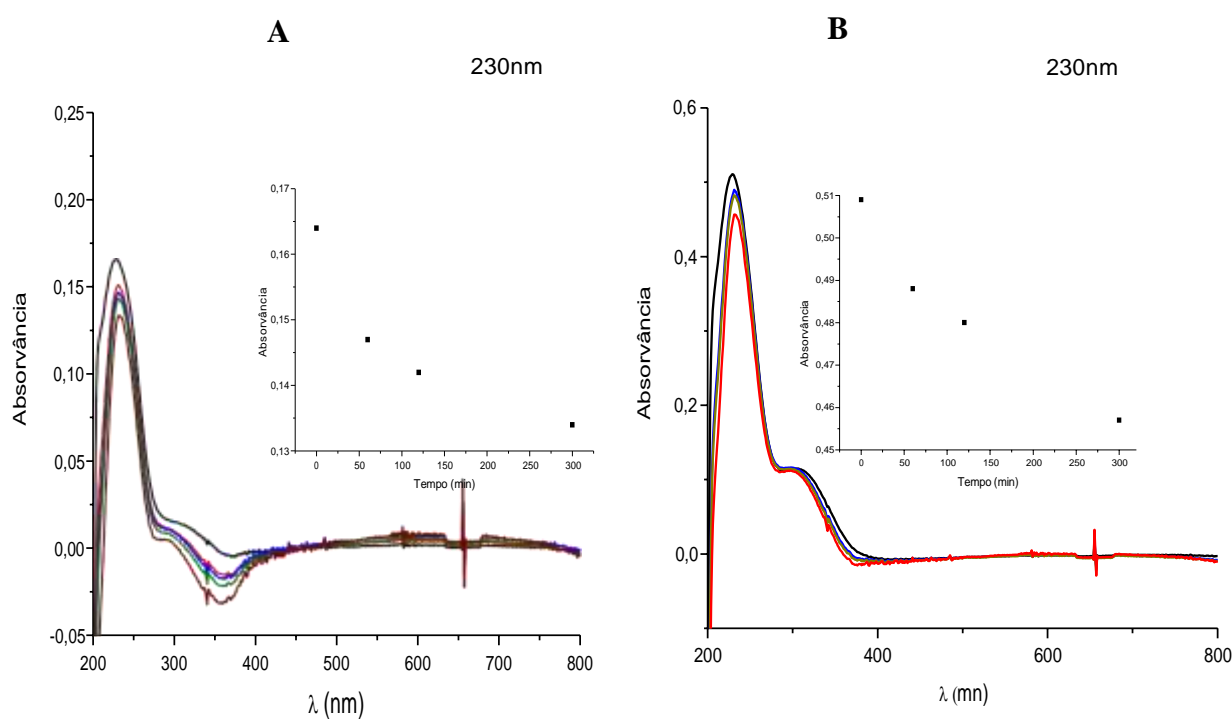
Espectrofotometria no UV-Vis

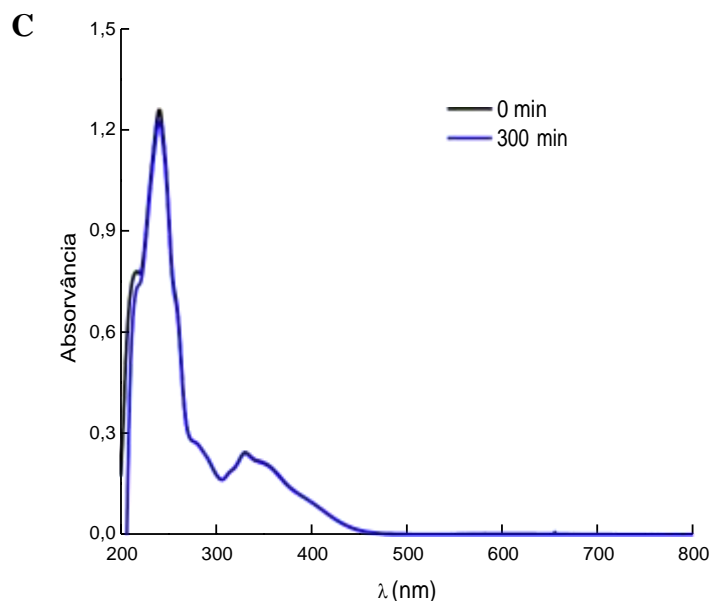
Estudo da estabilidade

Com o objetivo de verificar se as substâncias em estudo se decompõem na presença de luz, foi necessário verificar o comportamento delas em um período total de 5 horas sob luz ambiente. Nas Figuras 8A e 8B, observa-se que houve modificação nos espectros dos sais $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Isto pode ser evidenciado por meio da diminuição da absorvância ao longo do tempo de análise.

Diferentemente dos sais de ferro e nas mesmas condições, as absorvâncias inicial e final do ácido xanturênico (Figura 5C) permaneceram as mesmas. Estes resultados comprovaram que a concentração desse composto, em solução, não sofreu modificação no período em que o experimento foi realizado, indicando que não foi necessário proteger o AX contra a luz.

Figura 5. Estudo da estabilidade do sais $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) ($4,3 \times 10^{-3}$ M), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B) ($4,3 \times 10^{-3}$ M) e (C) Ácido Xanturênico ($4,8 \times 10^{-5}$ M).





Fonte: AUTOR, 2022.

Determinação da Estequiometria do Complexo

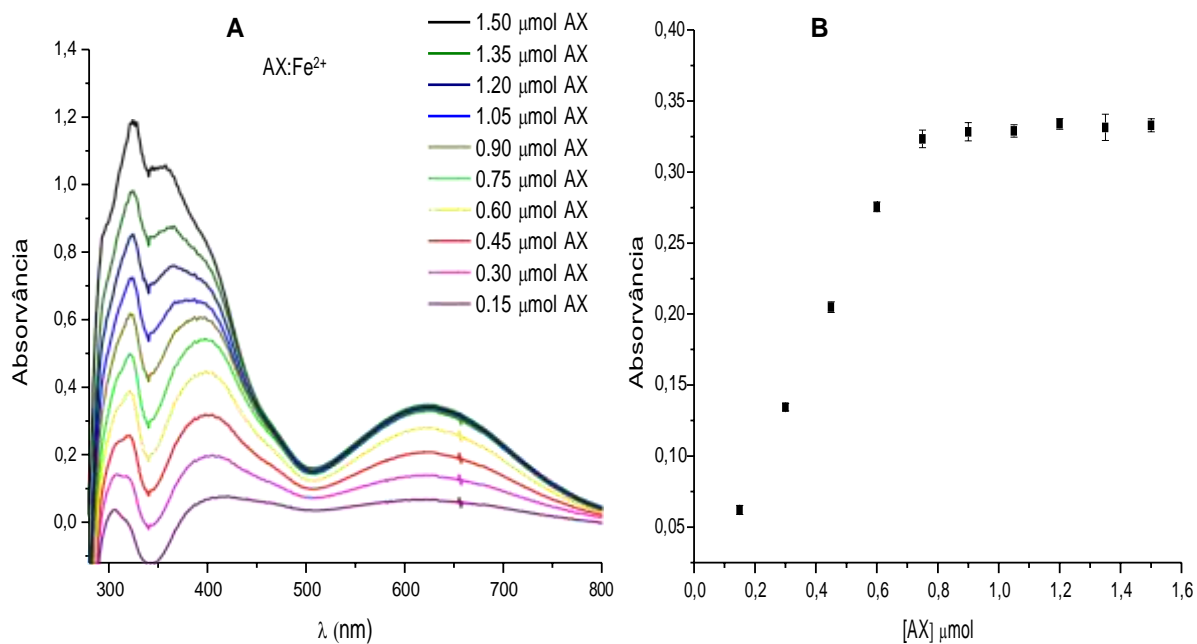
Espectrofotometria no UV-Vis

A realização desse experimento foi feita por meio da espectrofotometria no Uv-Vis, onde foi possível obter informações sobre a estequiometria do complexo. Com o intuito de obter a relação estequiométrica entre AX e Fe^{2+} , a concentração do AX sofreu variações enquanto que a concentração de ferro ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na cubeta permaneceu constante.

Quando foi adicionado gradativamente $0,15 \mu\text{mol}$ de AX na cubeta, observou-se formação do complexo com o surgimento da banda em 624 nm . Isto foi evidenciado pelo aumento da absorvância do espectro da amostra (Figura 6A). A partir da adição de aproximadamente $0,7 \mu\text{mol}$ de AX não houve variação da absorvância, indicando que todo ferro ($0,3 \mu\text{mol}$) presente na cubeta reagiu com AX adicionado, isto pode ser comprovado pela inflexão da reta (Figura 6B). A obtenção da relação estequiométrica do complexo formado foi feita pela intersecção das duas retas por meio do uso do método da razão molar, indicando desta forma que a razão molar entre Fe^{2+} : AX é 1:2. Esse estudo foi realizado a

partir da metodologia da página 38 com auxílio da referência de Seleem (SELEEM, 2009).

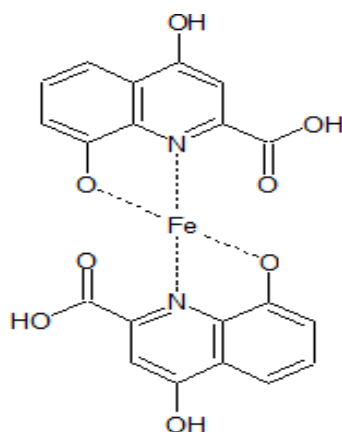
Figura 6. Estudo estequiométrico do complexo AX:Fe²⁺. Branco AX.



Fonte: AUTOR, 2022.

A Figura 7 mostra a estrutura do quelato formado a partir do AX com Fe²⁺, indicando sua estequiometria de 2:1.

Figura 7. Estrutura do quelato do ácido xanturênico com ferro.



Fonte: MURAKAMI, 2006.

Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas realizadas no presente trabalho serviram para avaliar a estabilidade e o comportamento térmico dos complexos e do AX quando submetidos a uma rampa de aquecimento.

Na Figura 8, pode-se observar que os complexos formados AX:Fe²⁺ e AX:Fe³⁺, possuem uma estabilidade maior que o AX, devido a forte ligação entre o metal e o ligante, essa estabilidade pôde ser confirmada comparando os estágios de perda de massa. A temperatura onde os complexos têm maior perda de massa foi de aproximadamente 650 °C para o AX:Fe²⁺ e de 730 °C para AX:Fe³⁺, que podem estar relacionados ao estágio de decomposição do complexo. No entanto, o ácido xanturênico apresentou apenas um estágio de perda de massa com variação de temperatura entre 250 °C a 400 °C, esse estágio é devido a decomposição de sua molécula, e indica também a pureza do AX durante as análises. A Tabela 1 mostra os estágios de perda de massa dos complexos e do AX.

Figura 8. Análise termogravimétrica dos complexos AX:Fe²⁺, AX:Fe³⁺ e do Ácido Xanturênico.

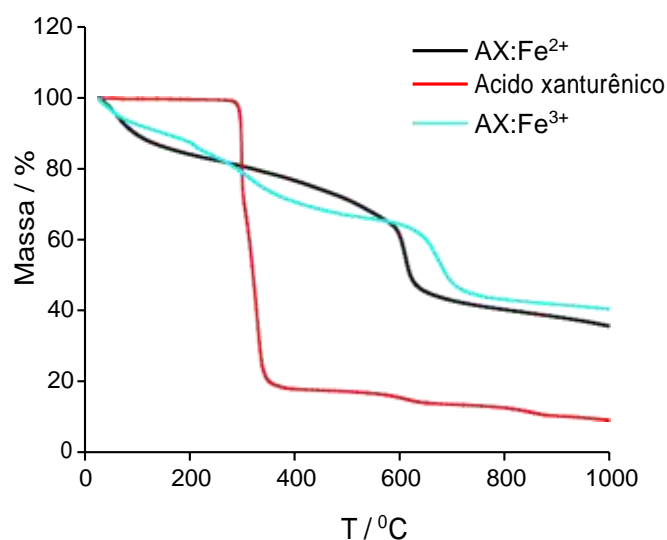


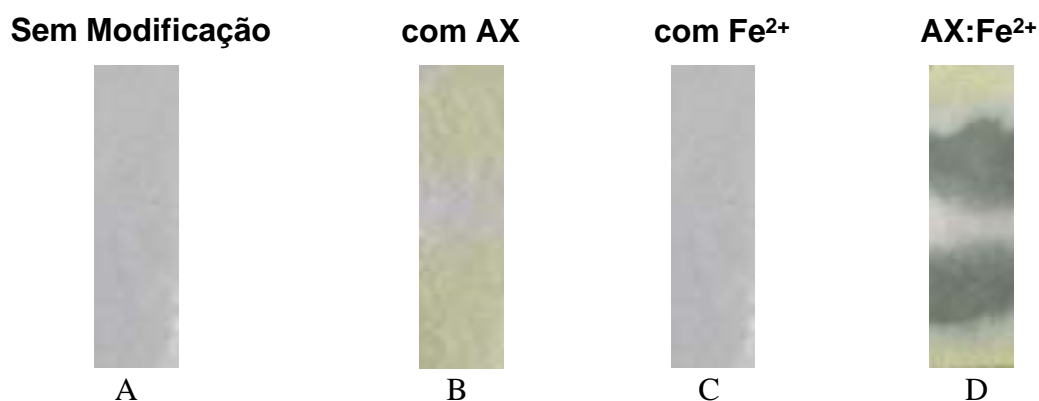
Tabela 1. Estágios de perda de massa dos complexos e do AX.

	Fe²⁺:AX	Fe³⁺:AX		AX
Estágios	I	I	II	I
Início (°C)	30	30	400	250
Fim (°C)	650	400	730	400
Perda de massa (mg)	4,8	2,2	1,1	9,0
Massa (%)	75	34	26	90

Fonte: AUTOR, 2022.

A tecnologia empregada no papel objetiva o método calorimétrico, ou seja, a intensidade da cor do complexo formado. Sendo assim, é importante estudar a interação dos reagentes de partidas com o papel, a fim de eliminar uma possível interferência. Na figura 9 apresentada abaixo é possível verificar que o papel sem a modificação e com a presença de Fe²⁺ não apresenta nenhuma diferença visível. Para a modificação com ácido xanturênico há presença de uma coloração amarelada. Por fim, a formação do complexo é evidenciada com a formação da cor esverdeada, variando sua tonalidade de acordo com a área de reação.

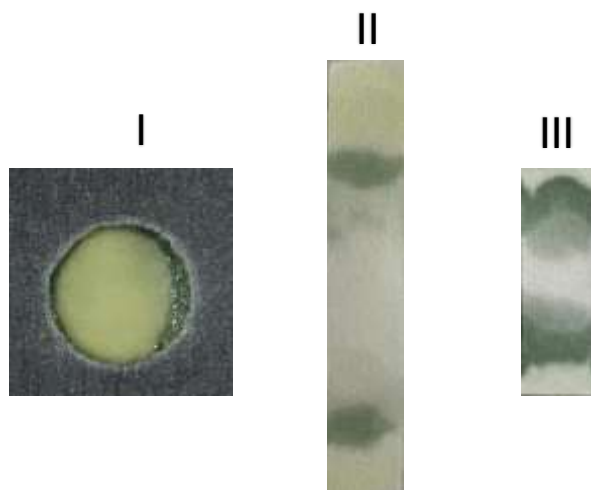
Figura 9. Coloração dos dispositivos de papel. A: sem modificação, B: com o ácido xanturênico, C: apenas com solução de Fe^{2+} , e D: com solução de Fe^{3+} .



Fonte: Autor, 2022.

Notou-se na primeira análise que o complexo era formado nas extremidades da região de detecção. Com isso foi possível partir do modelo circular para o retangular, nesse segundo momento o espalhamento do fluido se comportava de certa forma que, quanto menor o comprimento do dispositivo, melhor seria a visualização da reação, como visto na figura 10.

Figura 10. Modelos para área do Dispositivo Microfluídico






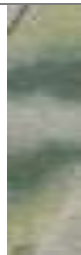


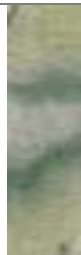


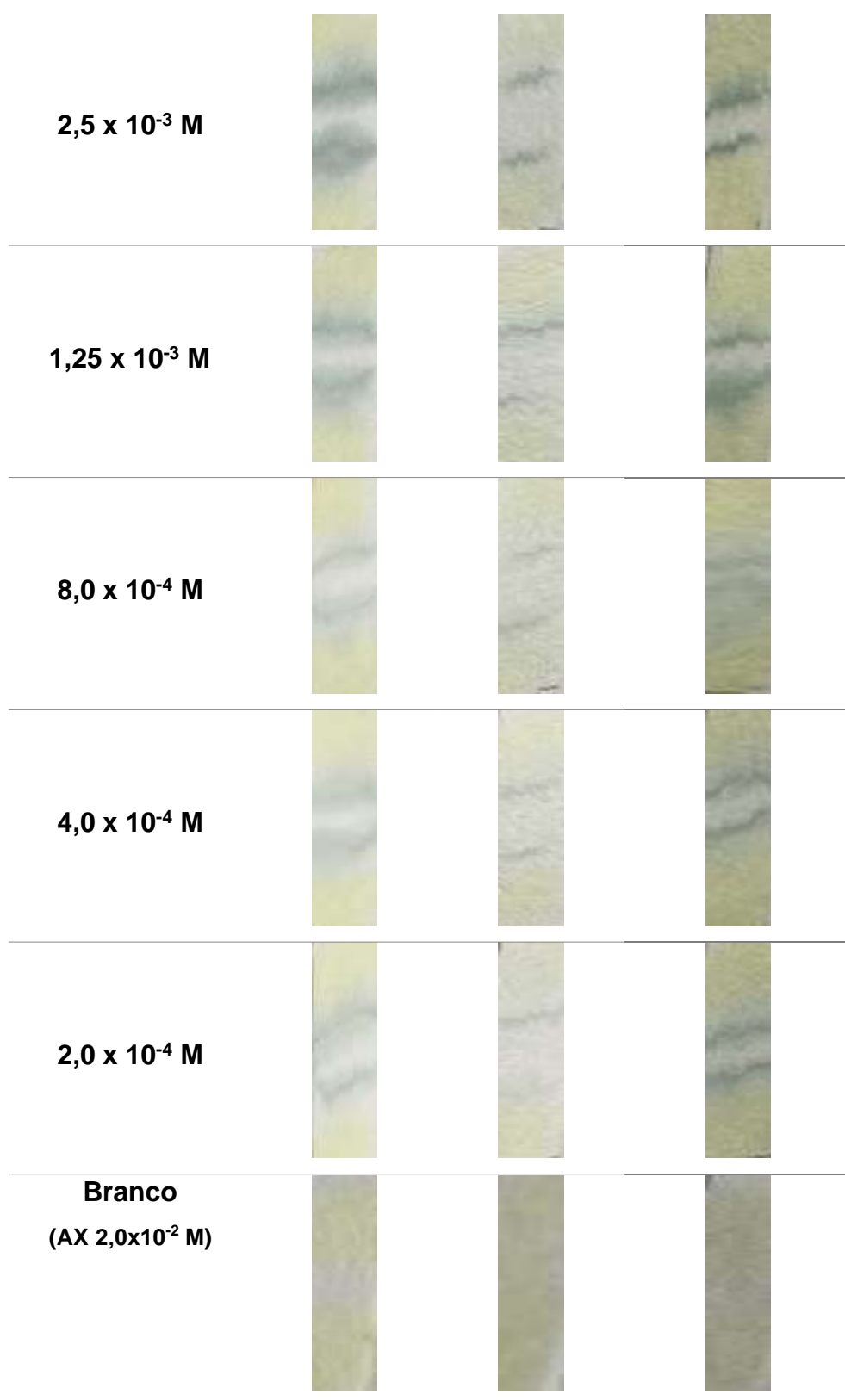
Fonte: AUTOR, 2022.

Em outros trabalhos, como em Musile 2015, é possível notar que há possibilidade de criar dispositivos com áreas menores e mais zonas de detecção que as utilizadas neste trabalho.

Pode-se observar que a concentração do Fe^{2+} , como descritos na tabela 3, está diretamente relacionada com a formação do complexo. Isso pode ser demonstrado pela intensidade do verde na zona de reação (zona de detecção). Também pode ser visto que o papel afeta a formação do complexo, a força de tingimento do complexo é o parâmetro que caracteriza esta afirmação.

Tabela 2. Variação da concentração de Fe^{2+} na formação do complexo. Papéis utilizados: quantitativo, qualitativo e cromatográfico.

Varição de $[\text{Fe}^{2+}]$	Papel Quantitativo	Papel Qualitativo	Papel Cromatográfico
$3,0 \times 10^{-2} \text{ M}$			
$1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$			
$5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$			

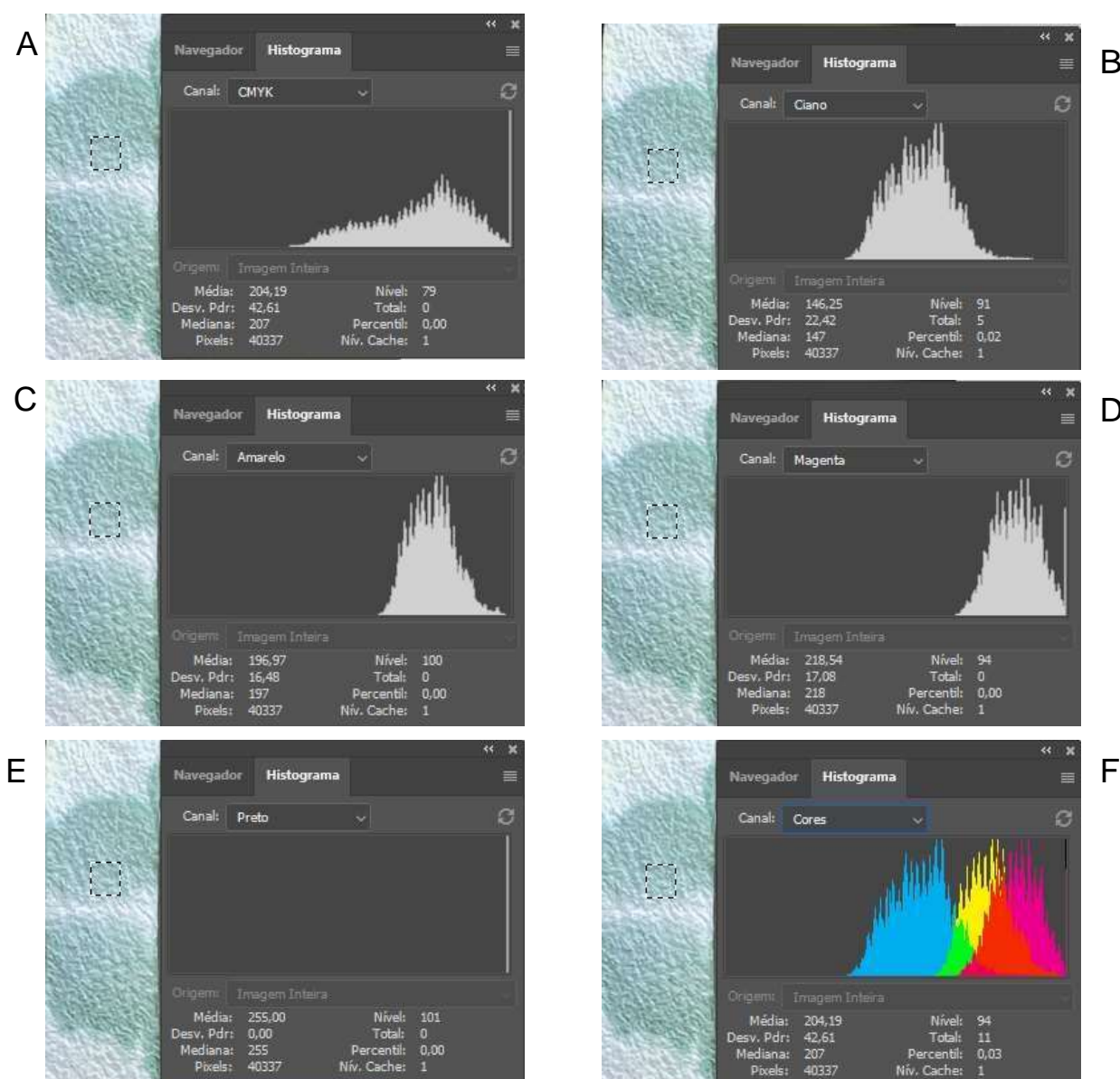


Fonte: Autor, 2022.

Com a utilização do programa Adobe Photoshop 2022, foi possível obter para um único ponto valores referentes à variação da coloração, que, por

consequente, obteve-se como resposta a essa intensidade de cor uma média numérica, que foi a base para o estudo do sensor. Na (figura 11 A, B, C, D, E e F), foi possível analisar os diferentes histogramas com os valores da média, desvio padrão, pixels, etc, para as cores CIANO, MAGENTA e AMARELO. As cores CMYK e PRETO não fizeram parte do estudo, pois os valores médios das intensidades da coloração não sofreram alterações significativas quanto a variável da concentração.

Figura 11. Histogramas das diferentes cores para a mesma região do dispositivo.



Determinação da Curva Analítica

Para obter uma resposta que forneça informações acerca da quantidade de Fe^{2+} nas amostras reais, adotou-se a relação da intensidade da coloração formada pelo complexo, influenciado pelas concentrações de ferro e de AX.

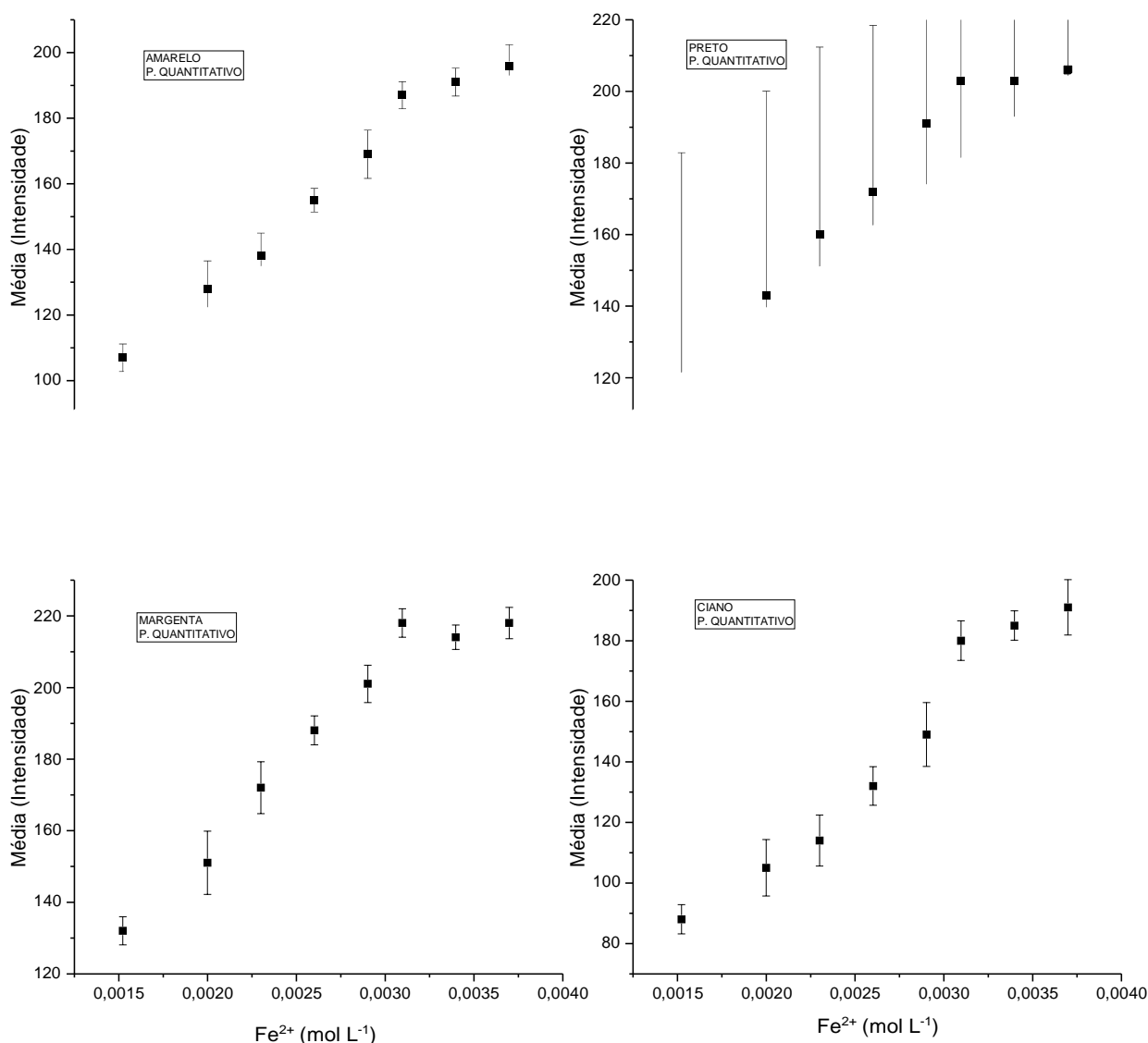
Para estas análises foram utilizados os papéis quantitativo, qualitativo e cromatográfico, pôde-se investigar qual papel possui melhor resposta para o sistema proposto.

Utilização do papel quantitativo vs. Concentração de Fe^{2+}

Na Figura 12, utilizando o papel quantitativo, é possível visualizar um comportamento linear para as quatro cores analisadas à medida que a concentração de ferro no papel aumenta. Também se observou que a cor PRETO apresentou o pior desvio padrão, indicando que esta cor obteve a pior repetibilidade.

Esses resultados mostram que o estudo analítico depende da cor utilizada como forma de detecção, tornando-o uma plataforma capaz de obter dados quantitativos da concentração Fe^{2+} .

Figura 12. Estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA, AMARELO e PRETO, para o papel quantitativo.



Fonte: Autor, 2022.

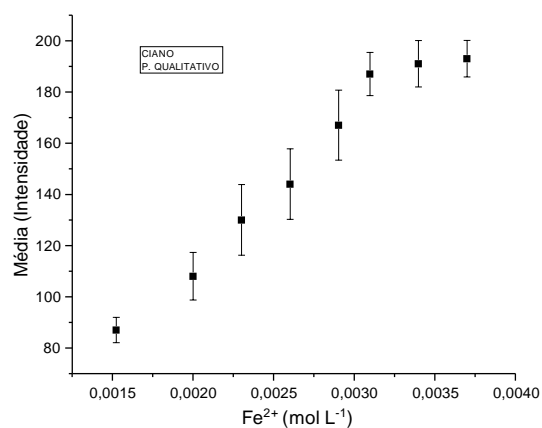
2.6.1.1. Utilização do papel qualitativo vs. Concentração de Fe^{2+}

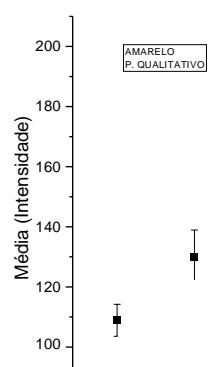
A Figura 13 mostra os resultados referentes à utilização do papel qualitativo como plataforma para o dispositivo. O comportamento linear do sistema com a variação de ferro no papel indica que sua utilização é limitada pela cor que representa melhor o sistema. Dentre as cores analisadas nesse

dispositivo a cor PRETA não apresentou variação nos valores de intensidade média, e não fizeram parte das análises. De forma geral, as três cores analisadas apresentaram resultados insatisfatórios no desvio padrão.

As quatro cores utilizadas nesse trabalho apresentam intensidade de resposta diferente, mostrando dessa forma que sua escolha depende apenas da resposta requerida.

Figura 13. Estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel qualitativo.



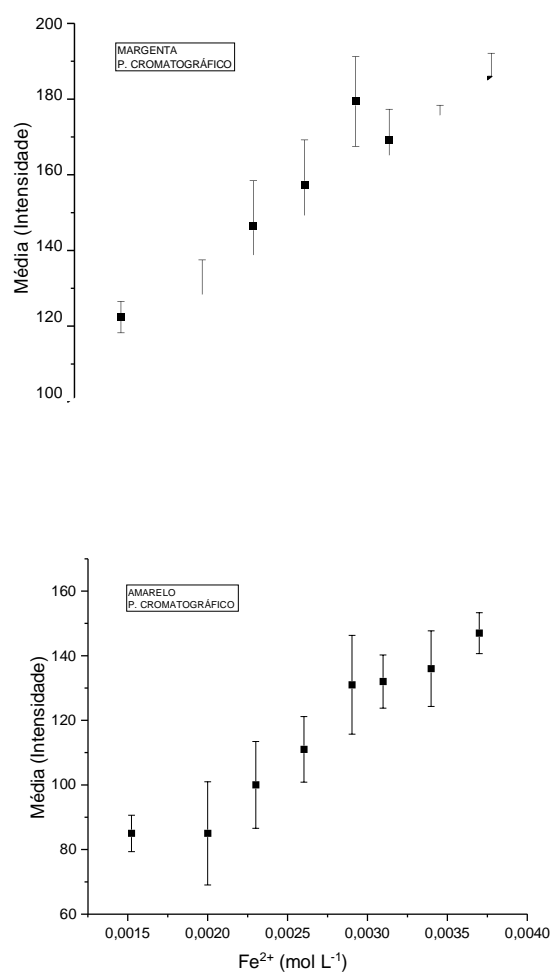


Fonte: Autor, 2022.

Utilização do papel cromatográfico vs. Concentração de Fe²⁺

A Figura 14 apresenta os resultados referentes a variação da concentração de ferro (II) utilizando papel cromatográfico.

Figura 14. Estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel cromatográfico.



Fonte: Autor, 2022.

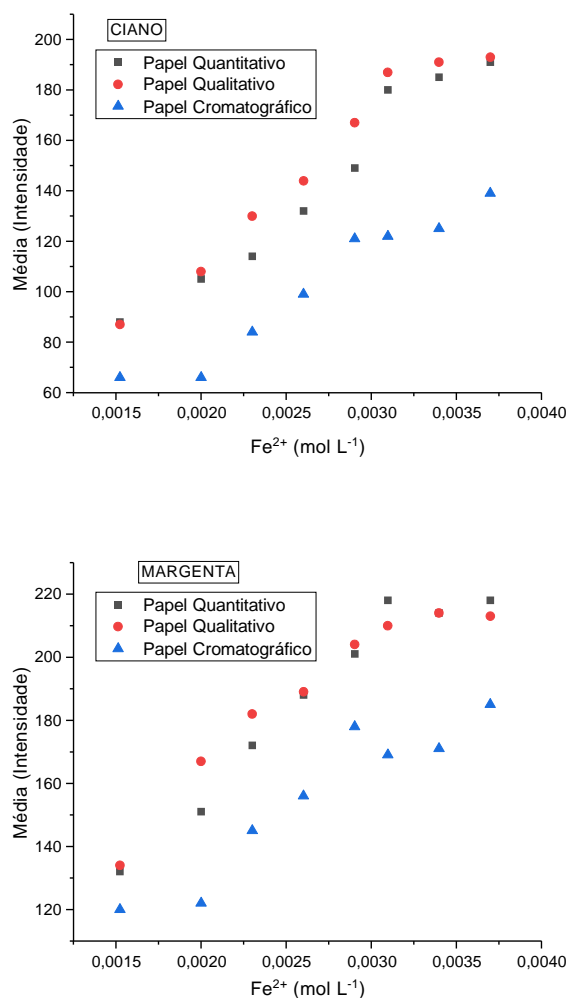
De acordo com a Figura 14, percebe-se um comportamento linear, no entanto, não apresentou uma boa repetibilidade e a cor PRETA, assim no papel

qualitativo, não pôde ser detectada nas concentrações utilizadas nessas análises.

Comparação dos três dispositivos vs. Concentração de Fe^{2+}

A Figura 15 apresenta a comparação entre os três sensores de papel nas diferentes cores variando a concentração de Fe^{2+} , onde percebe-se dessa forma, a determinação das figuras de mérito a partir do comportamento linear.

Figura 15. Estudo da variação da concentração de Fe^{2+} , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para os papéis quantitativo, qualitativo e cromatográfico.



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes aos limites de detecção, quantificação e o coeficiente de correlação linear, obtidos a partir das Figuras 18, utilizando os três tipos de papéis, por meio das diferentes cores. Esses resultados indicam qual dos papéis apresentou melhor resposta para o sistema proposto.

Tabela 3 - Comparação dos três dispositivos vs. Concentração de Fe²⁺.

Varição da [Fe ²⁺]	Papel Quantitativo	Papel Qualitativo	Papel Cromatográfico
CIANO			
LD	5,92x10 ⁻⁵ M	4,34x10 ⁻⁵ M	3,00x10 ⁻⁵ M
LQ	1,97x10 ⁻⁴ M	1,45x10 ⁻⁴ M	1,00x10 ⁻⁴ M
r	0,988	0,982	0,970
MAGENTA			
LD	6,79x10 ⁻⁵ M	8,78x10 ⁻⁵ M	8,88x10 ⁻⁵ M
LQ	2,26x10 ⁻⁴ M	2,93x10 ⁻⁴ M	2,96x10 ⁻⁴ M
r	0,968	0,955	0,946
AMARELO			
LD	3,46x10 ⁻⁵ M	2,84x10 ⁻⁵ M	1,87x10 ⁻⁵ M
LQ	1,15x10 ⁻⁴ M	9,46x10 ⁻⁵ M	6,25x10 ⁻⁵ M
r	0,988	0,985	0,972

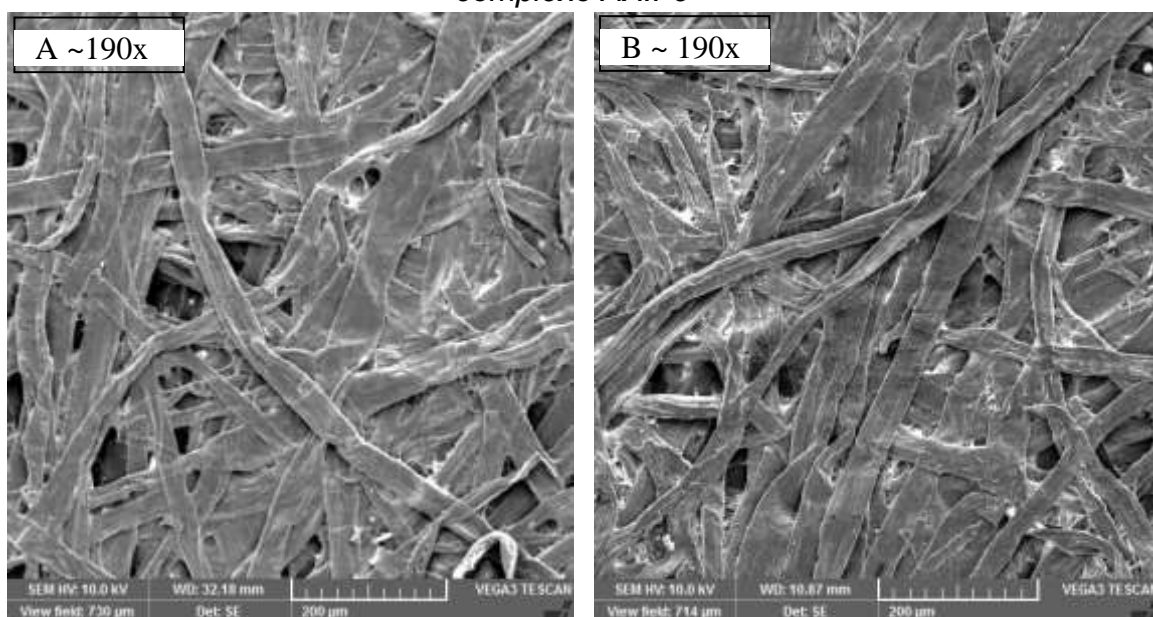
Fonte: Autor, 2022.

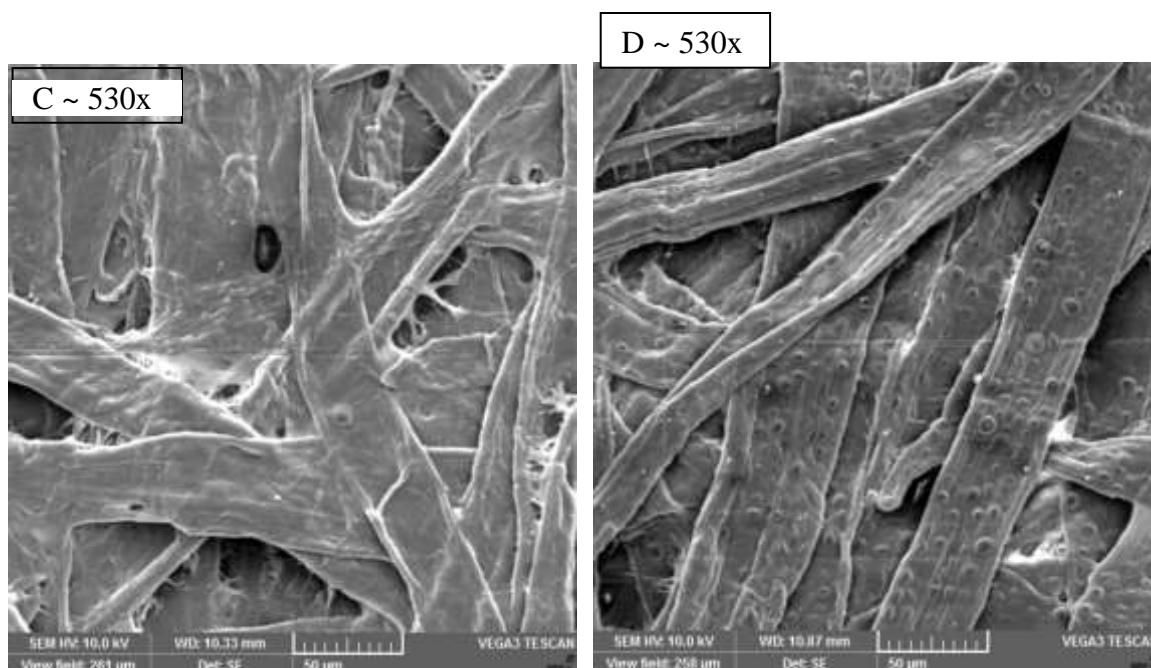
Os resultados obtidos a partir da Figura 15 e Tabela 3 indicam que o papel qualitativo apresentou resultado menos satisfatório para todas as cores empregadas, além de não ter sido possível detectar o complexo por meio da cor PRETA na faixa de concentração estudada. Contudo, ao se utilizar os papéis quantitativo e cromatográfico os valores de LD, LQ e r obtidos foram melhores, indicando ser mais vantajoso para a elaboração do dispositivo.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para verificar a morfologia das plataformas e suas respectivas superfícies da superfície dos dispositivos microfluídicos, foram feitas observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A inspeção cuidadosa das fotomicrografias pode revelar detalhes específicos relevantes, como, por exemplo, procedimentos de preparação do sensor ou diferenças no processamento ou componentes específicos, bem como suas respectivas alterações antes e após o processo reacional entre o agente complexante AX e a íons Fe^{2+} .

Figura 16. *Imagens de MEV do papel antes (A) e depois (B) de coberto com o complexo AX:Fe²⁺*





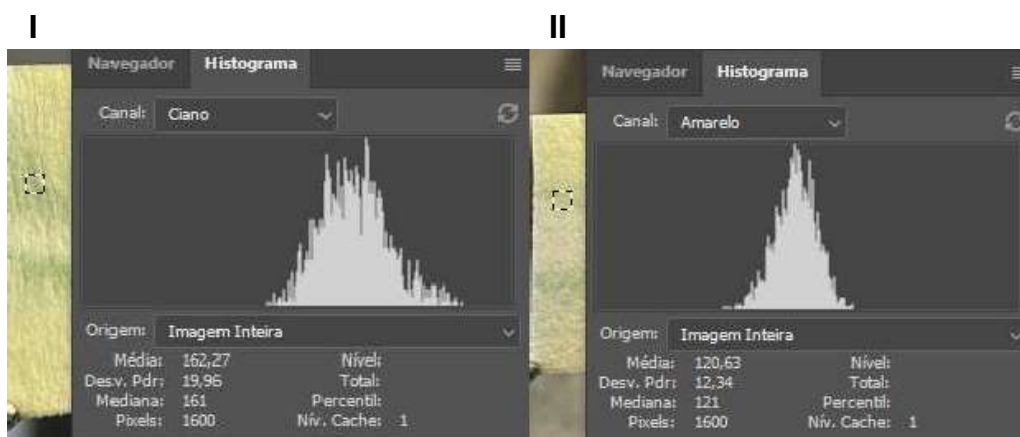
Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 16 observamos as fibras de celulose com larguras entre 40-70 μm antes (A e C) e após (B e D) o processo reacional com o complexo de ácido xanturênico e íons ferro. Nas imagens C e D com um aumento 530x, (WD:10,33mm, SEM HV: 10,0kV e Detector SE) é possível verificar, que o papel adquire novos aspectos morfológicos quando a celulose é submetida ao processo reacional (D) entre o AX e íons Fe^{2+} . Portanto, evidenciamos provavelmente o surgimento de uma nova espécie, a formação do complexo AX- Fe^{2+} , sendo corroborado com os dados de UV-vis e termogravimétricos.

Análise da amostra de água

Foi coletada uma amostra da torneira do laboratório, sem qualquer tipo de tratamento, buscando apenas um teste em uma amostra real. Essa amostra foi contaminada com Fe^{2+} a uma concentração $3,00 \times 10^{-4} \text{M}$. As imagens I e II (figura 17) são respectivamente, o resultado obtido para o papel cromatográfico e qualitativo, após a formação do complexo AX: Fe^{2+} .

Figura 17. Estudo da concentração de Fe²⁺, por meio das cores CIANO, MAGENTA em uma amostra real, para os papéis cromatográfico e quantitativo.



Fonte: Autor, 2022.

Quando analisado os histogramas na cor CIANO, para o papel cromatográfico; e na cor AMARELA, para o papel qualitativos. A partir da curva analítica foram obtidas as seguintes concentrações para a amostra real, I = $4,00 \times 10^{-5}$ M e II = $2,00 \times 10^{-4}$ M.

Tabela 4. Porcentagem de recuperação da concentração de ferro na amostra de água.

Concentração do Fe ²⁺ na amostra de água 3×10^{-4}		
		Recuperação do valor inicial
Concentração do Fe ²⁺ no papel cromatográfico.	4×10^{-5}	13,33%
Concentração do Fe ²⁺ no papel quantitativo.	2×10^{-4}	66,66%

Fonte: Autor, 2022.

A tabela 4 revela que no papel quantitativo foi possível obter uma resposta de 66,66% assertiva na identificação de ferro na amostra real, comparado aos 13,33% do papel cromatográfico na mesma amostra.

10- VANTAGENS DA PATENTE

Para sanar as várias problemáticas apresentadas pelas tecnologias existentes, a presente invenção usa de forma inovadora um biossensor empregando um eletrodo a base de papel a partir da funcionalização com ácido xanturênico (AX) ou ferro (Fe^{+2}) como sonda eletroquímica ancorada na superfície do papel, para o reconhecimento colorimétrico na determinação do mosquito *Aedes aegypti* ou o ferro. Apresenta várias características importantes, como por exemplo, fácil preparo, tempo de vida útil, área superficial elevada, possibilidade de modificação e alta estabilidade, item imprescindível para garantir viabilidade operacional da fase sensora, agregando, assim, confiabilidade das análises. Assim, o procedimento de imobilização estrategicamente adotado para a construção do dispositivo difere completamente dos procedimentos empregados nos trabalhos existentes, os quais apresentam diagnósticos imprecisos e inferindo no desempenho durante sua empregabilidade para fins práticos.

Por outro lado, o biossensor desenvolvido possibilita detectar e quantificar as espécies ambiental e biológica de forma mais precisa, rápida e simples que os sistemas reportados anteriormente. O dispositivo também contribuirá para o planejamento e desenvolvimento de novas metodologias empregando o ácido xanturênico como sonda eletroquímica. Além disso, este dispositivo é de fácil operação, baixo custo, susceptíveis a miniaturização com possibilidade de portabilidade, agregando, portanto, viabilidade de investimento tanto do ponto de vista de produção em escala industrial quanto no que diz respeito à aplicabilidade em análises de campo.

11- DESENHOS

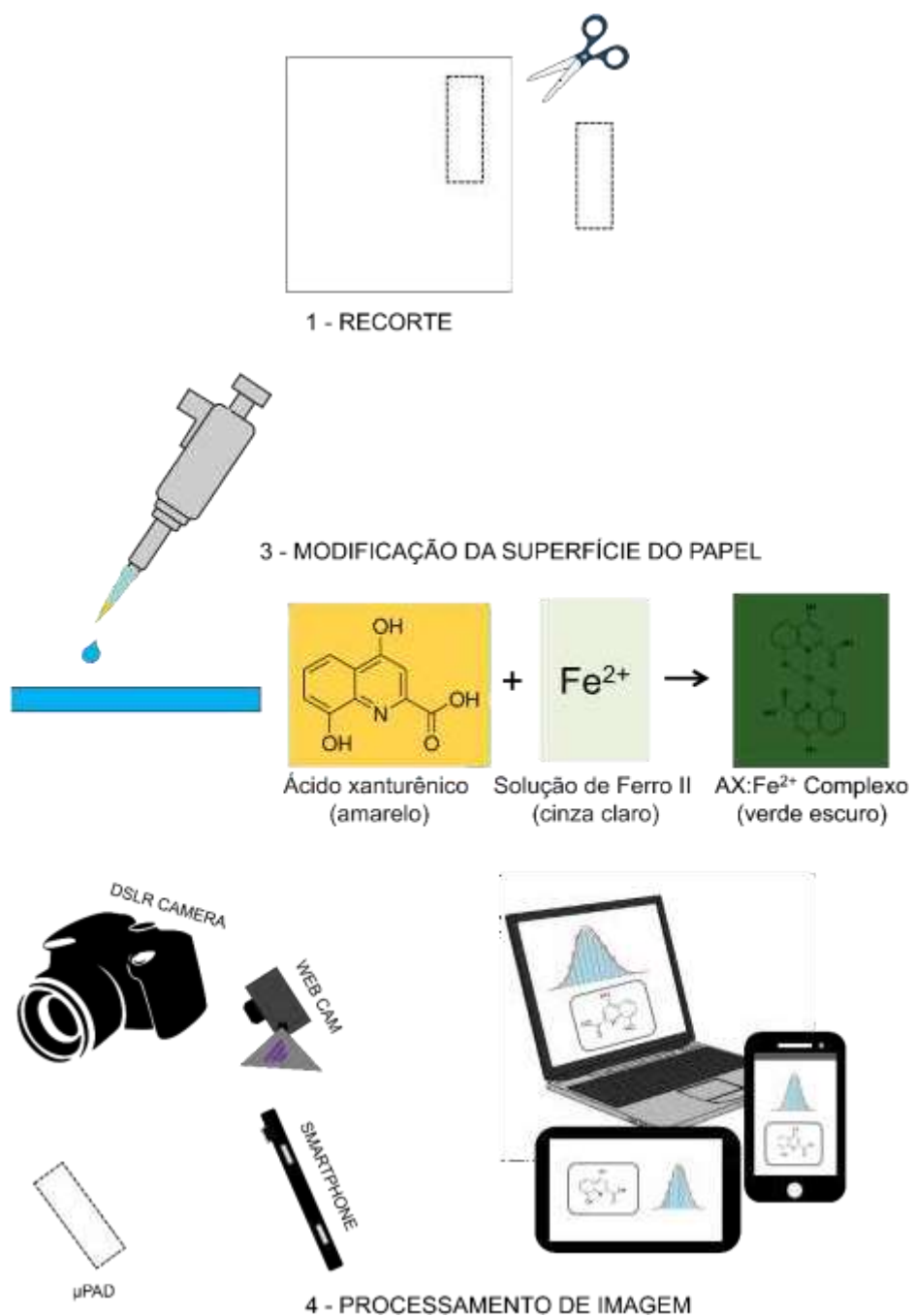


Figura 18 - Esquema: Modelo esquema de construção do dispositivo.

12- RESUMO

No presente trabalho é descrito o desenvolvimento de microdispositivos analíticos baseados em papel (μ PADs). O sensor a partir dos μ PADs, investigou-se a utilização dos papéis qualitativo, quantitativo e cromatográfico como plataforma para o desenvolvimento de um dispositivo cuja finalidade é a detecção e quantificação do ferro. O papel foi utilizado como dispositivo microfluídico para formação do complexo com o 4,8-diidroxiquinolina-2-ácido carboxílico (ácido xanturênico -AX). Para a caracterização analítica em papel foi utilizado íons Fe^{2+} proveniente do sulfato de ferro (II) e amônio ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e seu complexo com o AX apresentou coloração verde, favorecendo assim, a utilização do sistema em papel. Os resultados obtidos indicaram que o papel quantitativo apresentou melhor resposta com limite de detecção de $\text{LD} = 3,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e quantificação $\text{LQ} = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ quando variou a concentração Fe^{2+} , e o papel cromatográfico com limite de detecção de $\text{LD} = 3,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e quantificação $\text{LQ} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

13- REIVINDICAÇÕES

1. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico caracterizada por utilizar dispositivos microfluídicos (μ -PADS) fundamentados na tecnologia de papel funcionalizado com o ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico).
2. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico caracterizada por utilizar dispositivos microfluídicos (μ -PADS) fundamentados na tecnologia de papel funcionalizado com solução de ferro (II).
3. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por utilizar ácido xanturênico e ferro na seguinte razão molar entre Fe^{2+} : AX é 1:2.
4. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por utilizar papel qualitativo, quantitativo e cromatográfico.

5. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico de acordo com quaisquer reivindicações acima, caracterizado por ser seletivo a ferro quando na presença do ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico).

6. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico de acordo com quaisquer reivindicações acima, caracterizado por ser seletivo ao ácido 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico (ácido xanturênico) quando na presença do ferro.

7. Modificação da superfície de eletrodo a base de papel para construção de sensor químico de acordo com quaisquer reivindicações acima, caracterizado por ser de fácil operação, baixo custo, susceptível a miniaturização com possibilidade de portabilidade.

14- A patente possui acesso ao Patrimônio Genético?

Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração Positiva de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, realizado a partir de 30 de junho de 2000, e que foram cumpridas as determinações da Lei 13.123 de 20 de maio de 2015, informando ainda.

15- A patente possui Material Biológico?

Não

Sim

Se sim, os autores declaram que a informação contida na 'Listagem de Sequências' apresentada em formato eletrônico está limitada ao conteúdo da matéria revelada pelas sequências de aminoácidos e/ou de nucleotídeos divulgadas no pedido de patente, conforme depositado.

16- A patente possui Sequências Biológicas?

Não

Sim

Se sim, os autores declaram que o relatório descritivo suplementado por depósito de material biológico está conforme o parágrafo único do Art. 24 da Lei 9.279/96.

17- PALAVRAS CHAVE:

Ácido xanturênico Complexo de Fe (II). Plataforma de papel. Sensor Químico. Ferro (II).

Xanthurenic acid. Complex Fe(II). Platform paper. Chemical Sensor. Iron (II).

18- DIVULGAÇÃO ANTERIOR

Não houve.

19- ESSA PATENTE É FRUTO DE PESQUISA PIBIC, PIBITI, TCC, DISSERTAÇÃO OU TESE? SE SIM CITAR E ESCREVER O TÍTULO (escrever caso esse texto de patente seja de pesquisa PIBIC, PIBITI, TCC, dissertação ou tese)

SIM. Tese:

20-INVENTORES

Externo(s) à UFAL

Nome completo: **Phabyanno Rodrigues Lima**

Empresa onde trabalha: IFAL Unidade/Setor/Departamento: Campus Marechal Deodoro/PPGTEC

Fone comercial: Fax: E-mail:
Phabyanno.lima@ifal.edu.br

Identidade Nº: Órgão expedidor: Data de emissão:
98001437365 SSP/AL

CPF: 03971322476 Data nascimento: Estado Civil: Casado
19/03/1980

Nacionalidade: Brasileiro Naturalidade: Pão de Açúcar/AL

Endereço Residencial Completo: Residencial Granville, AL101 Sul, Qd. A, 31

Bairro: Sítio Campo Grande CEP: 57160000

Telefone Residencial: Celular: (82) 991611284

% de contribuição no presente invento (por extenso): trinta e três virgula trinta e três por cento.

Vínculo Com a Empresa: Docente Discente Sócio Funcionário

ASSINATURA:



Nome completo: **Sarah Kelly Melo Cavalcante Rodrigues Lima**

Unidade: Campus A. C. Simões		Núcleo/Laboratório/etc: Instituto de Química e Biotecnologia/PPGQB
Telefone Residencial:	Fone comercial:	Fax:
Celular: (82) 993117354	E-mail: sarah.cavalcante@ifal.edu.br	
Local de trabalho	IFAL/campus Coruripe	
Identidade Nº: 2002006052023	Órgão expedidor: SSP/AL	Data de emissão: 06/12/2018
CPF:06591705406	Data nascimento:30/08/1987	Estado Civil: Casada
Nacionalidade: Brasileira	Naturalidade: Maceió/AL	
Endereço Residencial Completo: Residencial Granville, AL 101 Sul, Qd. A, n 31		
Bairro: Sítio Campo Grande	Cidade/UF: Marechal Deodoro/AL	CEP: 57160000
Vínculo Com a Instituição: () Docente (x) Discente () Técnico		
% de contribuição no presente invento (por extenso): trinta e três virgula trinta e três por cento.		

ASSINATURA: *Sarah Kelly Melo Cavalcante Rodrigues Lima*

Nome completo: **Thiago de Oliveira Santos**

Empresa onde trabalha: IFAL	Unidade/Setor/Departamento: Campus Marechal Deodoro/PPGTEC	
Fone comercial: (82) 98894-7442	Fax:	E-mail: oliveira.quimica@gmail.com
Identidade Nº: 2001001192820	Órgão expedidor: SSP/AL	Data de emissão:
CPF: 04810764419	Data nascimento: 27/07/1988	Estado Civil: Casado
Nacionalidade: Brasileiro	Naturalidade: União dos Palmares/AL	
Endereço Residencial Completo: Rua Antônio Barbosa nº 850		
Bairro: Gruta de Lourdes	CEP: 57052710	
Telefone Residencial: (82) 98894-7442	Celular: (82) 98894-7442	
% de contribuição no presente invento (por extenso): trinta e três virgula trinta e três por cento.		
Vínculo Com a Empresa: () Docente (x) Discente () Sócio () Funcionário		

ASSINATURA:

