

**INSTRUMENTO DE BAIXO CUSTO PARA ANÁLISES ON-
LINE DE ÍONS AMÔNIO EM AGUA DE CHUVA***Low Budget Instrument for On-Line Analysis of Ammonium Ions in
Rain Water*

Olaf Elsholz, Alexander Backeberg, Tereza Cristina Rodrigues Elsholz,
Carsten Frank, Matthieu Tubine e Jan-Claas Böhmke.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um detector de construção própria para análise sem fluxo, baseado em um diodo emissor de luz (LED) como fonte de luz e um simples Foto sensor. Ele é conectado a um notebook por interfaces tinker forge® com um programa escrito em python. O circuito eletrônico de um foto sensor anteriormente descrito, foi modificado pela inserção de dois novos pontos de medidas, as quais permitem a leitura do sinal de tensão (em vez de corrente). Estes pontos de medidas são ligados através de uma entrada de tensão bricklet e uma interface principal da empresa tinker forge para um laptop. A tensão medida depende da luz recebida pelo foto sensor S7183 da empresa Hamamatsu. Diferentes tipos de células de fluxo são colocadas entre um LED (luz vermelha) e o foto sensor e testadas como fonte de luz. Para determinar a concentração de amônio, foi utilizado a reação de Berthelot com um sistema de injeção de fluxo de quatro canais. Íons amônio em amostras de água de chuva na cidade de Hamburgo (Alemanha) está em uma típica faixa de concentração de 0,2 e 2,0 mg / L.

Palavras chave: amônia, água de chuva, foto sensor LED, análises de injeção em fluxo.

ABSTRACT

A homemade low budget flow through detector based on a light emitting diode (LED) as light source and a simple Photo sensor is presented. It is connected to a laptop by tinker forge® interfaces with a program written in python. The electronic circuit of a former described photo sensor has been modified by inserting two new measurement points, which enable to read out the signal in voltage (instead of current). This measurement point are connected via a voltage input bricklet and a main brick of the company tinker forge to a laptop. The measured voltage depends on the light received by the photo sensor S7183 from the company Hamamatsu. Different kinds of flow through cells are placed and tested between a LED (for ammonium measurements a red one) as light source and the photo sensor. To determine ammonium the Berthelot reaction is used in a four channel flow

injection system. The typical concentration range of ammonium in Hamburg city (Germany) rainwater samples is between 0.2 and 2.0 mg/L.

Keywords: ammonium, rainwater, LED-photosensor, flow injection analysis

INTRODUÇÃO

Uma combinação de LED como fonte de luz e um foto resistor, um fotodiodo ou foto-transistor, são muitas vezes usadas como um sensor para medições fotométricas de baixo custo em química analítica. Uma rápida revisão sobre esse tópico foi publicada por Trojanowicz et al (1988).SZUKAL (1995) usou instrumentos de medidas de baixo custo de construção própria em controle de bioprocessos para medidas online de amônia, nitrito e nitrato. Diferentes abordagens para usar a combinação foto-diodo emissor de luz para o fluxo através dos detectores foi descrito por Frenzel (1997). Happel (2015) relatou um kit de construção disponível comercialmente (custa menos de US \$ 100) de um fotômetro-LED com capacidade de conexão de computador via USB.

Neste trabalho é descrito um foto sensor e sua aplicação à análise de águas pluviais para medidas on-line. Este fotos sensor consiste em muito poucos compostos eletrônicos (custa menos do que 20 \$) e baseia-se num foto sensor descrito por Elsholz e Rodrigues (2005). Posteriormente aplicações do foto sensor em escolas de ensino médio da Alemanha foram também descritas por Elsholz e Rodrigues (2009). Neste trabalho, este o sensor foi acoplado a uma interface Tinkerforge® a qual permite facilmente conexão a um computador e posterior recebimento e análise dos dados.

MATERIAL E MÉTODOS

Para fins de comparação do método, foram utilizados dois procedimentos de um método padrão da Alemanha para a determinação de íons amônio, segundo as normas de qualidade de água do Instituto Alemão (Deutsches Institut für Normung, Water Quality). Para determinação de amônia Schulze(1988) propõe a

utilização de difusão de gás. Outro procedimento refere-se à utilização da reação de Berthelot (1859), a qual foi modificada por Kemperse Kok (1989) e também por Wuet al (2001). pela determinação de amônia na presença de salicilato através da formação do complexo azul de indofenol, para utilizar reagentes de efeitos menos tóxicos. As medidas online de íons amônio em água da chuva são feitas com os mesmos reagentes como o procedimento de azul de Berthelot.

REAGENTES

Para todas as soluções utilizou-se água ultrapura. Água desmineralizada foi purificada (condutividade 0,055 S / cm) por arium® pro UV de Sartorius (Göttingen, Alemanha).

A solução receptora estoque foi preparada pela dissolução 1,3 g de mistura de indicador de Bernd Kraft (Duisburg, Alemanha) em 12 mL de 1-propanol de Sigma (Taufkirchen, Alemanha), adição de 12,0mL de NaOH0,01 Mol.L⁻¹ na mistura e completou-se do volume da solução até 200,0mL com água ultrapura. Posteriormente, 20,0mL da solução estoque foram diluídos com 3,5 mL de NaOH0,01Mol.L⁻¹ e preenchimento do volume até 500 mL com água ultrapura.

Procedimento de Berthelot: utilizou-se um sistema de análises em fluxo com três canais. A solução carregadora foi preparada pela dissolução de 20g decitratotrisódico di-hidratado P.A. (Merck, Darmstadt) em 500 mL de água ultrapura. O volume da injeção neste procedimento foi de 200 µL. Reagente 1: a solução de salicilato de sódio foi preparada pela dissolução de 17g de salicilato de sódio p.a. (Merck, Darmstadt) e 0.4g de nitroprussiato de sódio di-hidrato (Riedelde Haen, Seelze) em 500 mL de água ultrapura. Reagente 2: a solução de dicloroisocianurato foi preparada pela dissolução de 10.0 g de NaOH em 100 mL água ultrapura, em seguida com adição de 0.8 g ácido dicloroisocianurato (Sigma, Taufkirchen) e preenchimento do volume até 500 mL com água ultrapura.

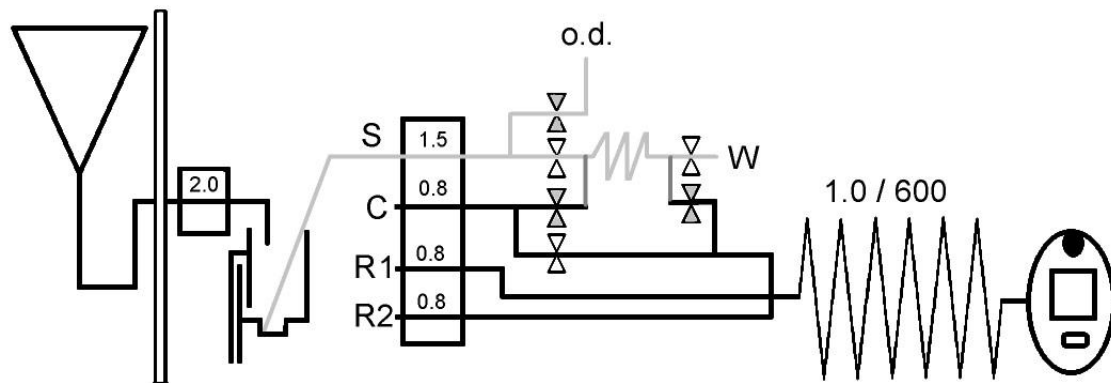
APARELHOS

As medidas de gás difusão de amônio foram feitas por um analisador de injeção em fluxo “FIA compact” da companhia MLE (Dresden, Alemanha).

Para o método padrão da reação azul de Berthelot foi utilizado um sistema de injeção em fluxo “FIAstar 5000” da companhia Tecator (Höganäs, Suécia).

Um esquema dos aparelhos das medidas on-line para determinação de íons amônio em água de chuva é mostrado na figura 1.

Figura 1: Aparelho para medidas online de amônia em águas de chuva



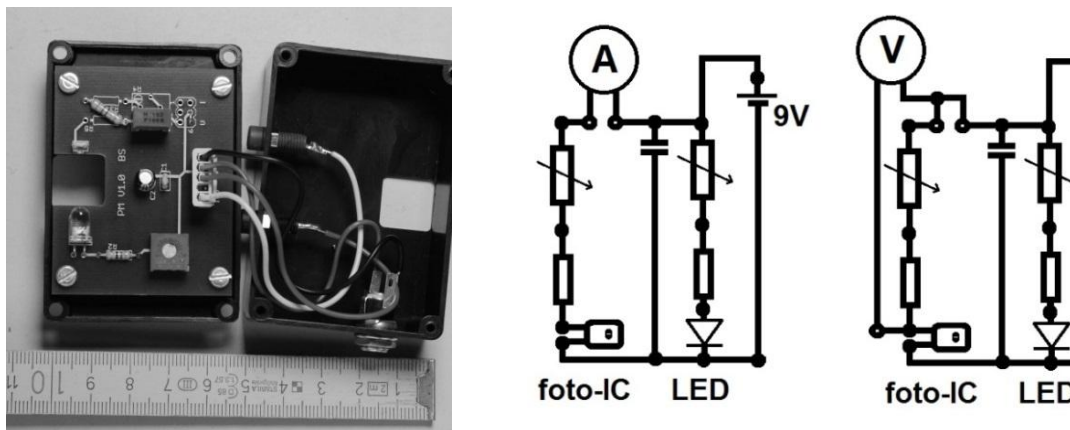
. S: amostra; C:tampão citrato , R1: salicilato / nitroprussiato, R2: dicloroisocianurato. Detector: LED - fotosensor (red LED); injetion loop: 200 μ L; o.d.: para outros detectores. Fonte: do próprio autor.

A amostra é captada em um funil de polietileno com diâmetro superior de 22 cm, o qual é fixado na parte externa do prédio do laboratório. A água de chuva coletada é transportada por uma bomba peristáltica Minipuls3 da empresa Gilson (Middleton, USA) para um reservatório no laboratório. A amostra, a solução carregadora e os reagentes são transportados por injeção em fluxo pela bomba peristáltica REGLO 4 da empresa Ismatec (Glattbrugg, Suíça). O injetor provido de 3 entradas de 3 válvulas (Bürkert, Ingelfingen, Alemanha) foi descrito anteriormente (Rodrigues, et. al.). A solução carregadora e ambos reagentes são misturados em um ponto para uma única linha. Verificou-se que não ser necessário a mistura consecutiva dos reagentes como escrito no procedimento padrão. Um tubo de FEP de 1.0 mm de diâmetro e 600 cm de comprimento foi usado para encontrar a velocidade adequada de medidas na faixa de 0,5 mg/L de íons amônio

O foto sensor usado como detector contém um LED vermelho e as medidas da absorção de luz em um comprimento de onda na faixa de 600 até 680 nm. Na

figura 2 uma visão da parte interna superior do fotômetro e um esquema do circuito eletrônico usado.

Figura 2: Foto sensor usado para medidas online de amônia em água de chuva.



Esquerda: foto do foto sensor board ; Centro: circuito para medidas de corrente (A) ; direita: circuito para medida de voltagem (V). Fonte: do próprio autor.

Um amperímetro pode ser usado para medidas de corrente que passa no foto sensor (Rodrigues et al.). A corrente é equivalente ao fluxo de luz e pode ser transformada em valores de absorbância pela equação : $A = -\log(I/I_0)$, onde I_0 é o valor para a água na célula em fluxo. Para interfaces de computador é mais usual a obtenção da voltagem. Desta forma, o circuito foi alterado para medida da voltagem recebida no foto sensor (fig. 2 lado direito). Testes de diferentes foto sensores tem sido feitos para identificação da sensibilidade no aparelho, tais como: SFH 700, PT 331C, BPW 96C, BPW 21 e S7183. Os melhores resultados foram obtidos pelo foto sensor S7183 da Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH (Herrsching, Alemanha). Os testes são documentados em mídia intitulada LED Foto sensor 02 Auswahl (Elsholz, Rodrigues Elsholz).

Os outros componentes eletrônicos são resistores (82 and 820 Ω), potenciometro 64Y 1k e10k, capacitor eletrolítico 10 μ F (rad 10/63) da Reichelt (Sande, Germany) e LED vermelho Super Brilho 2200 mcd de Conrad (Hirschau, Alemanha).

A voltagem no foto sensor e obtida pela interface analógica tinker forge® em bricklet conectada a um master brick, ambos de Tinker forge GmbH (Schloß Holte-Stuckenbrock, Alemanha). O master brick foi conectado por USB a um net book ou

computador. Um programa python foi usado para a construção do software para medidas-online.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

MEDIDAS DE ÁGUA DE CHUVA

A figura 3 mostra um esquema típico dos sinais obtidos nas medidas online de íons amônio em água de chuva. As medidas off line das amostragens semanais em Hamburgo são na faixa de 0.2 a 2.0 mg/L. As medidas online mostram uma maior flutuação das concentrações. As medidas online foram realizadas no período de 19 de Maio a 3 de julho de 2015. Em um caso a concentração de íons amônio foi medida de 6 mg/L .

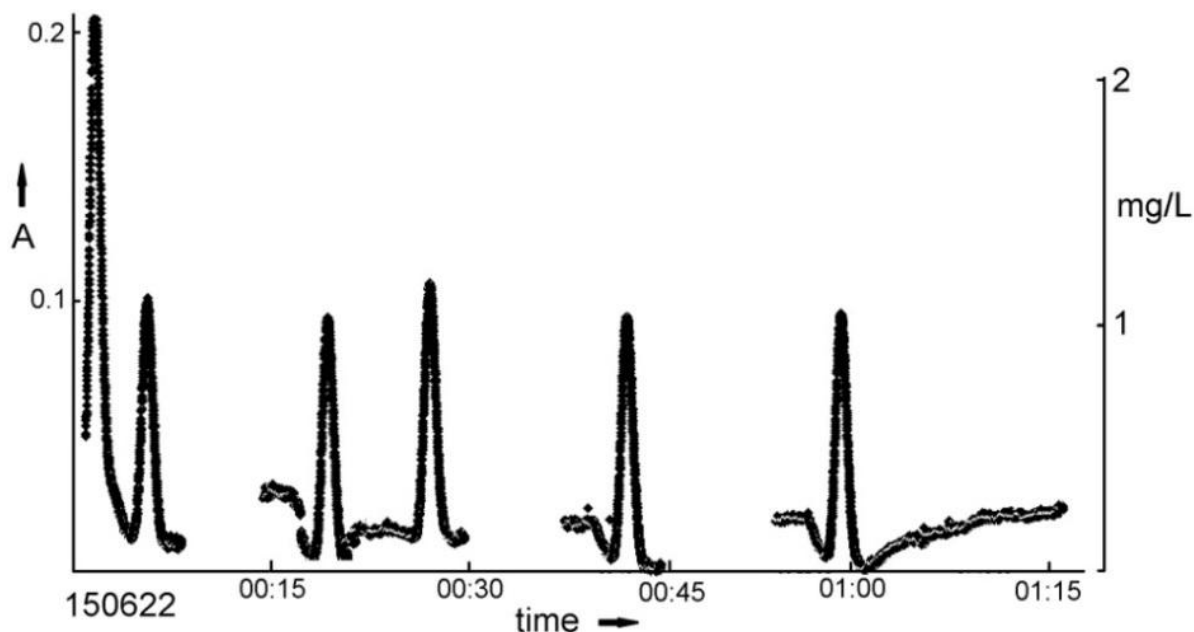


Fig. 3: Típico esquema de um diagrama para medidas online de íons amônio em água de chuva. Fonte: do próprio autor.

VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para validação do método, após a injeção foram coletadas amostras pelo canal, conforme representado na figura 1. Estas amostras foram analisadas por dois

procedimentos de análises padrões da Alemanha. Um procedimento utiliza gás difusão de amônia transportado para uma solução indicadora de pH e o outro procedimento é baseado na reação de Berthelot para identificação de íons amônio pela formação de uma substância de cor azul e conseqüentemente medida de absorvância de 680 nm. A figura 4 mostra a correlação dos valores.

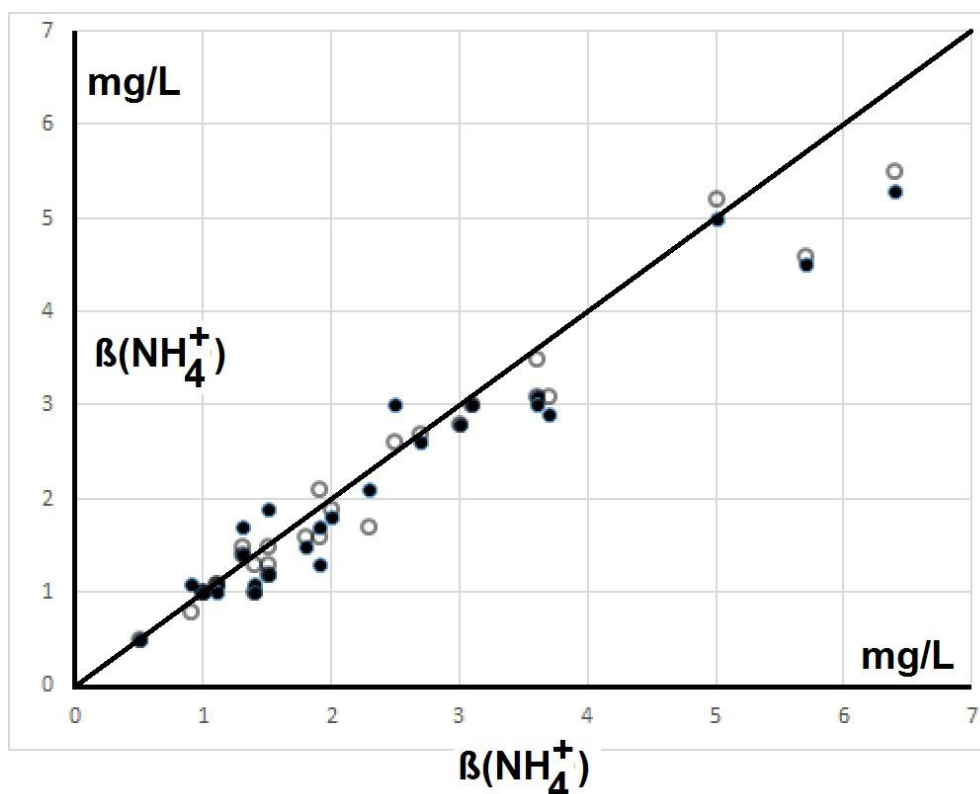


Fig. 4: Comparação dos valores das concentrações de íons amônio em água de chuva. Eixo X: medidas online. Eixo Y: medidas off line; (•) gas difusão, (o) reação de Berthelot.

Fonte: do próprio autor.

As concentrações de amônio medidas com o procedimento online são representadas no eixo-X. No eixo-Y são representadas as concentrações de amônio que foram medidas nas mesmas amostras com os procedimentos off line. O símbolo “o” é indicador dos valores das amostras medidas online (eixo-X) comparado com os valores das amostras medidas off line com a reação de Berthelot (eixo-Y).

O símbolo “•” é indicador dos valores das amostras medidas online (eixo-X) comparado com os valores das amostras medidas off line com o procedimento da difusão de gás (eixo-Y).

Em geral os valores da medida online concordam bem com os procedimentos padrões. Cálculos estatísticos (tab. 1) mostram a boa concordância dos valores medidos. As inclinações das curvas de comparação dos valores medidos com o procedimento online com os procedimentos off line são próximos de 1.

Tabela 1: Correlação entre os valores da concentração de medidas de íons amônio em água de chuva com procedimentos on-line e dois procedimentos padrões ISO.

Procedimento comparado	interceptor	inclinação	coeficiente de correlação
on-line / Berthelot	0.20 mg/L	0.824	0.971
on-line / gas-difusão	0.12 mg/L	0.870	0.981
Berthelot / gas-difusão	-0.02 mg/L	1.026	0.982

Fonte: do próprio autor.

A concentração de íons amônio em água de chuva obtida pelo procedimento online é cerca de 10 a 20% mais alta que os valores obtidos em procedimentos padrões. A razão pode ser porque as amostras com maior quantidade de íons amônio não são muito estáveis. As medidas online são obtidas diretamente após a amostragem. Para medidas pelo procedimento padrão, as amostras obtidas são estocadas e refrigeradas por alguns dias.

CONCLUSÃO

O detector descrito neste trabalho é adequado para análises em fluxo. Pode ser utilizado para medidas online de substâncias no meio ambiente, como por exemplo, nas medidas online de íons amônio em água de chuva, em Instituições com poucos recursos, devido ao seu baixo custo de construção. A pequena discordância de medidas de concentração de amônia com os métodos padrões, procedimento online e procedimentos off line, serão investigadas futuramente, e os resultados obtidos em água de chuva serão apresentados em informações em sites oficiais sobre a análises de água de chuva (<http://www.rainwateranalysis.org>).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a assistência de Max Patrick Bähr e Álvaro Alba Muñoz-Rejapelas medidas de comparação e a Heiko Thämlitz pelo suporte das fotos e vídeos.

REFERÊNCIAS

BERTHELOT, M.P. E.; Violetd'aniline, **Repert. Chim. Appl.**,1, 284, 1859.

Deutsches Institut für Normung, Water Quality– Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis(CFA and FIA) and spectrometric detection. **Norm DIN,EN,ISO**, 11732, 2005

ELSHOLZ,O.; RODRIGUES,T. C.; Vom LED-Photometer zum photosensor, **GIT Labor- Fachzeitschrift**,6, 519-520, 2005.

ELSHOLZ,O.; RODRIGUES,T. C.; Ein Photo sensor macht Schule.Eignungstests einesLED- Photosensor-Bausatzes.**GIT Labor-Fachzeit schrift** 2, 76-77, 2009.

ELSHOLZ, O.; New injection technique for flow-injection atomic-absorption spectrometry using tubing clamp valves. **Fresenius'J. Anal. Chem.** 355 295-296, 1996.

ELSHOLZ, O.; ELSHOLZ, T. C. R.; LED Foto sensor 02 Auswahl, HAW Hamburg,Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=yDFZX9S8tOA>, Publicado em 16 de fev de 2015.

FRENZEL,W.; Beiträge zur Methodik und Anwendung der Fließinjektionsanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmungen organischer Wasser- und Luftschadstoffe, **Habilitation treatise TU Berlin**,1997.

HAPPEL,O.; Das Photometer AS535, **AATIS-Praxisheft**,25,68-72, 2015.

KEMPERS, A.J.; KOK,C.J.; Re-Examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex of salicylate. **Anal. Chim. Acta**, 221, 147-155, 1989.

RODRIGUES, T. C.; ELSHOLZ, O.;TUBINO, M.; Um método de baixo custo para determinação de amônia, **Revista Intercursos**, 2, 108-113, 2004.

SCHULZE, G.; LIU, C.Y.; BRODOWSKI, M.; ELSHOLZ,O.; FRENZEL, W.; MÖLLER, J.; Different approaches to the determination of ammonium ions at low levels by flow injection analysis, **Anal.Chim.Acta**, 214, 121–136, 1988.

SZUKAL, S.; Computer gesteuerte Nitrit und Nitrat Bestimmung mit Hilfe der Fließinjektionsanalyse an einem Bioreaktor. **ThesisTU Berlin**,1995.

TROJANOWICZ M.; WORSFOLD;P.J.; CLINCH,R.; Solide-state photometric detectors for flow injection analysis,**Trendinanal. Chem.**,7 301-305, 1988.

WU,CH.-H.; SCAMPAVIA, L.; RUZICKA,J.; ZAMOST, B.; Micro sequential injection: fermentation monitoring of ammonia, glycerol, glucose, and free iron in the on-line lab-on-valve system.**Analyst**, 126 291-297, 2001.

AUTORES:

Prof. Dr. Olaf Elsholz: Departamento de Biotecnologia, Fakultät Life Sciences, HAW Hamburg,, Hamburg, Germany. email: olaf.elsholz@haw-hamburg.de

Profa. Dra Tereza Cristina Rodrigues Elsholz: Departamento de Química, Universidade do Estado de Minas Gerais, Ituiutaba, Minas Gerais, Brazil, email: cristina.rod.els@gmail.com

Dr. Carsten Frank: Helmholtz-Zentrum Geesthacht, coast research, Geesthacht, Germany

Prof. Dr. Matthieu Tubino: Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, Sao Paulo, Brazil. email: tubino@iqm.unicamp.br

Dr. Jan-Claas Böhmke: Departamento de Biotecnologia, Fakultät Life Sciences, HAW Hamburg, Hamburg, Germany

Alexander Backeberg: Departamento de Engenharia Ambiental, Fakultät Life Sciences, HAW Hamburg, Hamburg, Germany

Para quem enviar correspondência:

* Labor für Instrumentelle Analytik
Hochschule für Angewandte Wissenschaften
Fakultät Life Sciences
Hamburg - Alemanha
[E-mail: olaf.elsholz@haw-hamburg.de](mailto:olaf.elsholz@haw-hamburg.de)