**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

CARLOS EDUARDO BORATO

**Desenvolvimento de sensores poliméricos para
detecção de metais pesados e avaliação da
qualidade da água**

**São Carlos
2007**

CARLOS EDUARDO BORATO

**Desenvolvimento de sensores poliméricos para
detecção de metais pesados e avaliação da
qualidade da água**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

**São Carlos
2007**

AUTORIZO REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Borato, Carlos Eduardo.

Desenvolvimento de sensores poliméricos para detecção de metais pesados e avaliação da qualidade da água / Carlos Eduardo Borato; orientador Osvaldo Novais de Oliveira Jr. --São Carlos, 2007.
174 f

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Língua eletrônica. 2. Eletrodos de cromo. 3. Filmes finos.
4. nanopartículas de quitosana. 5. impedância. I. Título.

Folha de Aprovação

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pela valiosa orientação e por nunca ter deixado de acreditar em mim. Sua amizade e paciência foram de grande valia.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela co-orientação, amizade e por ter me dado a oportunidade de começar na iniciação científica em 1995.

Ao Renê, Ferrazine, Gilmar e Wilson pela inestimável colaboração no trabalho.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária pela disponibilização completa de seus laboratórios, equipamentos, pessoal e materiais necessários ao trabalho.

Ao Fábio de Lima Leite pela constante colaboração no trabalho e pelo apoio e amizade nas fases ruins.

À Rejane Celi Goy pelo trabalho em conjunto, por ter me dado força e emprestado seus ouvidos às minhas lamentações.

À toda a minha família que sempre torceu por mim.

À todos os amigos que fiz na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Aos meus velhos e novos amigos que de alguma maneira fizeram parte de tudo isso.

RESUMO

Línguas eletrônicas constituídas de filmes nanoestruturados depositados sobre eletrodos metálicos, e empregando a técnica de espectroscopia de impedância como princípio de detecção, vêm apresentando excelentes resultados para a diferenciação de substâncias que constituem os paladares básicos e na detecção de impurezas em amostras líquidas. A principal limitação para o uso comercial é a necessidade da substituição das unidades sensoriais do arranjo, que necessita de recalibração. Nesta tese introduzimos um novo arranjo de unidades sensoriais, constituídos de eletrodos de cromo eletrodepositados, que não necessitam de filmes finos. Usando arranjos de cinco ou dez unidades sensoriais nominalmente idênticas, obtivemos uma língua eletrônica capaz de detectar paladares básicos e íons de cobre em água em concentrações abaixo de $1\mu\text{M}$. As diferenças nas respostas elétricas dos eletrodos são oriundas das diferenças na sua morfologia. A alta sensibilidade apresentada foi explorada na análise de vinhos e amostras de águas coletadas de vários rios e lagos. Similarmente às línguas eletrônicas com filmes nanoestruturados, o arranjo sensorial de eletrodos de cromo foi capaz de distinguir vinhos de uma mesma varietal e produtor, mas de diferentes safras, e de um mesmo produtor e safra, mas de diferentes variedades. Tentamos também melhorar o desempenho das línguas eletrônicas combinando unidades constituídas de filmes finos de quitosana e poli(o-etoxianilina). Apesar do interesse nas propriedades advindas da interação entre esses materiais, especialmente quando a quitosana foi utilizada na forma de nanopartículas, o desempenho foi similar ao da língua eletrônica contendo eletrodos de cromo sem filmes.

ABSTRACT

Electronic tongues based on nanostructured films and employing impedance spectroscopy as the principle of detection have proven excellent to distinguish between basic tastes and detect trace amounts of impurities in liquid samples. The main limitation for a commercial use, though, is the need to replace the sensing units of the sensor array, which requires recalibration, owing to the relatively poor stability of the nanostructured films. In this thesis we introduce a new arrangement for the sensing units, which are produced from electrodeposited chrome electrodes, with no need to adsorb an organic film. Using an array with 5 or 10 nominally identical chrome electrodes, we obtained an electronic tongue capable of detecting basic tastes and copper ions in water down to the $1\mu\text{M}$ level. The differences in electrical properties for the electrodes arose from differences in morphology. Furthermore, this high sensitivity could be exploited in the analysis of wines, and water samples collected from various rivers and lakes. Similarly to electronic tongues made with nanostructured films, the sensor array with electrodeposited chrome electrodes was capable of distinguishing wines from the same grape and producer, but different vintages, or from the same producer and vintage but different grapes. We also attempted to optimize the performance of electronic tongues by combining sensing units made of chitosan and poly(o-ethoxyaniline). In spite of the interesting properties deriving from the interaction between these components, especially when chitosan nanoparticles were used, the performance of the sensor array was similar to that of the electronic tongue obtained with bare chrome electrodes.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

I – INTRODUÇÃO.....	1
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – Polímeros condutores.....	4
2.2 – Polianilinas.....	8
2.2.1 – Condutividade elétrica.....	9
2.2.2 – Condutividade elétrica na polianilina.....	10
2.2.3 – Dopagem.....	16
2.3 – Polímeros naturais.....	17
2.3.1 – Quitina.....	17
2.3.2 – Quitosana.....	19
2.4 – Compreensão e desenvolvimento de um sensor gustativo.....	22
2.5 – Materiais para línguas eletrônicas.....	26
2.6 – Sensor gustativo aplicado ao meio ambiente.....	28
III – TÉCNICA DE PROCESSAMENTO DE DADOS – PCA.....	31
3.1 – Descrição do método estatístico utilizado.....	31
IV – MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 – Materiais.....	46
4.1.1 – Fabricação de novos tipos de sensores.....	46
4.1.2 – Substâncias utilizadas na preparação dos paladares.....	47

4.1.3 – Vinhos utilizados no estudo.....	48
4.1.4 – Soluções de cobre.....	48
4.1.5 – Amostras de água coletadas do meio ambiente.....	48
4.1.6 – Solução polimérica.....	49
4.1.7 – Solução de quitosana.....	49
4.1.8 – Preparação de nanopartículas de quitosana.....	49
4.1.9 – Solução de H_2SO_4 e H_2O_2	50
4.1.10 – Solução Aquosa de NH_4OH e H_2O_2	50
4.2 – Métodos.....	50
4.2.1 – Estudo da interação entre soluções de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana por meio de UV-Vis.....	50
4.2.2 – Filmes de POEA, Nanopartículas e Quitosana.....	51
4.2.3 – Espectroscopia Ultra-Violeta Visível (UV-Vis.).....	53
4.2.4 – Microscopia de Força Atômica.....	55
4.2.5 – Tamanho das Nanopartículas de Quitosana.....	57
4.2.6 – Medidas elétricas.....	58
4.2.7 – Coleta de dados da Língua Eletrônica.....	58
4.2.7.1 – Estudo das soluções dos paladares padrões.....	58
4.2.7.2 – Estudo das soluções de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	59
4.2.7.3 – Procedimento para o estudo dos vinhos.....	60
4.2.7.4 – Amostras de águas do meio ambiente.....	61
4.2.8 – Montagem do arranjo sensorial.....	61
4.2.9 – Análise dos dados.....	62
V – LÍNGUA ELETRÔNICA COM ELETRODOS SEM FILME.....	63
5.1 – Eletrodos sem filme – Nova tecnologia para sensores.....	63
5.1.1 – Testes iniciais com os novos sensores de face simples.....	63
5.1.2 – Escolha do intervalo de frequência.....	71
5.1.3 – Paladares Básicos.....	72
5.1.3.1 – Paladar doce (Sacarose).....	72
5.1.3.2 – Paladar salgado (NaCl e KCl).....	77
5.1.3.3 – Paladar azedo (HCl).....	83
5.1.4 – Diferenciando os paladares.....	89
5.1.4.1 – Reprodutibilidade dos resultados.....	95

5.1.5 – Limite de detecção do arranjo sensorial.....	99
5.2 – Estudo de líquidos complexos (Vinhos).....	107
5.3 – Análise de águas.....	112
5.4 - Conclusões.....	115
 VI – PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DE UM ARRANJO COM FILMES POLIMÉRICOS.....	 118
6.1 – Eletrodos recobertos com filmes poliméricos.....	118
6.1.1 – Estudo da interação entre soluções de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana por meio de UV-Vis.....	118
6.1.2 – Diâmetro médio das nanopartículas de quitosana.....	122
6.1.3 – Construção dos filmes finos LBL.....	122
6.1.3.1 – Determinação dos tempos mínimos de imersão do substrato para a deposição da 1º camada de quitosana e nanopartículas de quitosana.....	122
6.1.3.2 – Deposição dos filmes LBL.....	128
6.1.3.3 – Análise de microscopia de força atômica (AFM).....	141
6.2 – Interação das soluções poliméricas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	147
6.3 – Interação dos filmes LBL com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	151
6.4 – Aplicação dos filmes LBL nos eletrodos de cromo para detecção de cobre.....	153
6.4.1 – Estudo de detecção em altas concentrações.....	153
6.4.2 – Estudo de detecção em baixas concentrações.....	159
6.5 – Conclusões.....	162
 VII – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	 164
 VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral da polianilina.....	9
Figura 2 – Esquema comparando a condutividade entre os polímeros condutores, materiais isolantes, semicondutores e metais.....	10
Figura 3 – Modelo da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica no caso de (a) um processo de ionização vertical, (b) formação de um polaron e (c) formação de um bipolaron.....	14
Figura 4 – Rede de condutividade em um polímero condutor. A indica o transporte intramolecular, B o transporte intercadeia e C o transporte interpartículas.....	15
Figura 5 – Processo de dopagem da polianilina no estado esmeraldina.....	16
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura primária idealizada de quitina, sendo n = grau de polimerização.....	17
Figura 7 – Estruturas polimórficas de quitina.....	18
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura primária idealizada de quitosana, sendo n = grau de polimerização.....	19
Figura 9 – Representação da grandeza de interesse a ser avaliada.....	32
Figura 10 – Esquema ilustrando a direção para uma possível comparação entre as amostras.....	33
Figura 11 – Representação das grandezas de interesse a serem avaliadas.....	33
Figura 12 – Esquema ilustrando uma comparação bidimensional entre as amostras.....	34
Figura 13 – Representação das três grandezas de interesse a serem avaliadas....	35
Figura 14 – Esquema ilustrando uma comparação tridimensional entre as amostras.....	36
Figura 15 – Gráfico sem tratamento estatístico dos dados experimentais, mostrando a medida da cauda em função do Comprimento total.....	43
Figura 16 – Representação gráfica do resultado da Análise de Componentes Principais sobre os dados experimentais.....	44
Figura 17 – Esquema do sistema de medidas.....	47
Figura 18 – Ilustração do princípio de funcionamento do MFA.....	56
Figura 19 – Curvas de capacitância versus frequência para cada unidade sensorial. As amostras foram soluções de NaCl (a) $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	64

Figura 20 – Capacitância de cada unidade sensorial medida na frequência de 200Hz e 50 mV, para soluções com $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes paladares a 25°C. (a) NaCl, KCl, HCl e sacarose, (b) NaCl, KCl e HCl e (c) sacarose.....	66
Figura 21 – Valores de capacitância medidos na frequência de 200Hz e 50 mV em cada unidade sensorial para diferentes concentrações molares ($50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de NaCl, KCl, HCl e sacarose. Temperatura das amostras para coleta dos dados 25°C....	69
Figura 22 – Capacitância a 200Hz e 50mV para os paladares salgado (NaCl, KCl), azedo (HCl) e doce (sacarose) na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 23 – Capacitância versus frequência. Região onde foram escolhidos os valores de frequência utilizados no estudo.....	72
Figura 24 – Análise de componentes principais sobre os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10, 5 e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com amplitude de voltagem de 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.....	74
Figura 25 – Análise de componentes principais para as concentrações de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ de sacarose e água destilada. Tensão 50mV. Temperatura das soluções 25°C.....	76
Figura 26 – Análise de componentes principais sobre os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10, 5, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e tampão nas para uma tensão de 50mV frequências de 200Hz e 1KHz. Temperatura das soluções 25°C.....	78
Figura 27 – Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl a uma tensão de 50mV nas frequências de 200Hz e 1KHz. Temperatura das soluções 5°C.....	81
Figura 28 – Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl a uma tensão 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.....	83
Figura 29 – Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10, 5 e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl a uma tensão de 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.....	85

Figura 30 – Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e 1×10^{-12} molL ⁻¹ de HCl a uma tensão de 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.....	87
Figura 31 – Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} , 1×10^{-12} molL ⁻¹ de HCl e água destilada a 50mV nas frequências de 200Hz e 800Hz. Temperatura das soluções 25°C.....	88
Figura 32 – Análises de componentes principais mostrando a diferenciação entre os paladares azedo (HCl), salgado (NaCl e KCl) e doce (sacarose) na concentração de 50×10^{-3} molL ⁻¹ a 50mV na frequência de 200Hz. A PCA também é apresentada utilizando-se apenas a primeira componente principal.....	90
Figura 33 – Análises de componentes principais mostrando a diferenciação entre os paladares azedo (HCl), salgado (NaCl e KCl) e doce (sacarose) na concentração de 5×10^{-3} molL ⁻¹ a 50mV para a frequência de 200Hz. A Figura também apresenta uma visualização utilizando-se apenas a primeira componente principal. Temperatura das soluções 25°C.....	92
Figura 34 – Análises de componentes principais mostrando a diferenciação entre o HCl e o KCl na concentração de 5×10^{-3} molL ⁻¹ a 200Hz.....	93
Figura 35 – Análises de componentes principais a 50mV em 1KHz para HCl, KCl, NaCl e sacarose nas concentrações de 50, 20, 10 e 5×10^{-3} molL ⁻¹	94
Figura 36 – Avaliação da reprodução dos valores obtidos a uma tensão de 50mV em 200Hz para as concentrações de 50, 20, 10 e 5×10^{-3} molL ⁻¹ de NaCl estudadas em diferentes dias designados por experimento 1 (exp 1), experimento 2 (exp 2) e experimento 3 (exp 3).....	96
Figura 37 – Análises de componentes principais a 1KHz para HCl, KCl, sacarose nas concentrações de 50, 20, 10 e 5×10^{-3} molL ⁻¹ e três experimentos de NaCl na concentração de 5×10^{-3} mol L ⁻¹	98
Figura 38 – Comparação entre contaminações verdadeiras (adições de volumes aquosos de CuSO ₄ •5H ₂ O) e contaminações falsas (adições de volumes de água) para verificação do limite de detecção.....	100
Figura 39 – Análise de componentes principais para as contaminações de cobre feitas em água ultrapura.....	105

Figura 40 – (a) Típica curva de força obtida por um AFM para superfície de mica imersa na água. (b) Esquema mostrando o envelhecimento da água para diferentes períodos de tempo ($t' < t'' < t'''$).....	106
Figura 41 – Análise de componentes principais para os vinhos Cabernet Sauvignon Miolo 2000 (CabSauv), Merlot Miolo 2000, Chardonnay Salton 1999 (Chard) e Riesling Salton 1998 (Ries). Dados coletados a 1KHz e temperatura da amostra 18°C.....	109
Figura 42 – Análise de componentes principais para os vinhos (a) Cabernet Sauvignon Miolo 2000, Merlot Miolo 2000, garrafas 1, 2 e 3 e (b) Chardonnay Salton 1999 e Riesling Salton 1998, garrafas 1, 2, e 3....	111
Figura 43 – Análise de componentes principais dos dados para os vinhos Cabernet Sauvignon Miolo 2000, Merlot Miolo 2000, Cabernet Sauvignon Embrapa 1999, Cabernet Franc Embrapa 1999, Chardonnay Embrapa 1999, Chardonnay Salton 1999 e Riesling Salton 1998.....	112
Figura 44 – Análise de componentes principais para amostras do meio ambiente de diferentes localidades.....	113
Figura 45 – Análise de componentes principais para amostras do meio ambiente de diferentes localidades.....	114
Figura 46 – Análise de componentes principais para amostras do meio ambiente de diferentes localidades.....	115
Figura 47 – Estudo de UV-Vis para as misturas das soluções de POEA e nanopartículas de quitosana. (a) solução aquosa de POEA no pH 3 e (b) solução aquosa de POEA no pH 5.....	120
Figura 48 – Estudo de UV-Vis para as misturas das soluções de POEA e quitosana ambas no pH 3.....	121
Figura 49 – Espectros de UV-Vis. para as soluções de POEA dopada no pH 3, POEA desdopada no pH 9 e da mistura POEA (pH 5) com dispersão de nanopartículas de quitosana.....	122
Figura 50 – (a) Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de quitosana na concentração de 1,5% em ácido acético 3% sobre substrato de quartzo; (b) Cinética de deposição. Comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorbância $\lambda = 300\text{nm}$	124
Figura 51 – (a) Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de dispersão de nanopartículas de quitosana na concentração de 0,2%; (b) Cinética de deposição. Comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorbância $\lambda = 600\text{nm}$	125

Figura 52 – Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de mistura de POEA ($C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$, pH 3); (b) Cinética de deposição.....	126
Figura 53 – Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de mistura de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, pH 3) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,15\%$, pH 3); (b) Cinética de deposição. Intervalo de comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorvância $680 \leq \lambda \leq 720\text{nm}$	127
Figura 54 – (a) Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução polimérica POEA $C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH = 3; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. O comprimento de onda para aquisição dos valores de absorvância variou entre $595 \leq \lambda \leq 660\text{nm}$	129
Figura 55 – (a) Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução polimérica POEA $C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH = 5; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. O comprimento de onda para aquisição dos valores de absorvância variou entre $572 \leq \lambda \leq 623\text{nm}$	130
Figura 56 – Comparação entre as curvas de crescimento para um filme de POEA no pH 3 e no pH 5.....	131
Figura 57 – (a) Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução da mistura de POEA ($C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e pH = 3) com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$, pH 3) ; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. Comprimento de onda para aquisição dos valores de absorvância $\lambda = 600\text{nm}$	133
Figura 58 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3) ; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. Comprimento de onda para aquisição dos valores de absorvância $\lambda = 594\text{nm}$	134

Figura 59 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 5) alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3); (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $545 \leq \lambda \leq 634\text{nm}$	135
Figura 60 – Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução da mistura de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH = 3) com quitosana ($C = 0,15\%$, pH 3) ; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. Intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância $600 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$	137
Figura 61 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA pH 3; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $600 \leq \lambda \leq 680\text{nm}$..	138
Figura 62 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA pH 5; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $580 \leq \lambda \leq 680\text{nm}$..	139
Figura 63 – Comparação entre as curvas de crescimento dos filmes de POEA nos pHs 3 e 5.....	140
Figura 64 – Comparação entre as curvas de crescimento dos filmes de POEA e filmes alternados de POEA e nanopartículas de quitosana em diferentes pHs.....	141
Figura 65 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas de quitosana ($C = 0,15\%$ e pH 3) depositado sobre vidro.....	141
Figura 66 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas de dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3) depositado sobre vidro.....	142
Figura 67 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas POEA $C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ depositado sobre vidro. (a) pH 3; (b) pH 5.....	142
Figura 68 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas da mistura de soluções de POEA ($C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$ e pH 3) depositado sobre vidro.....	143

Figura 69 – Imagens de AFM para filme LBL 10 bicamadas de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$) depositado sobre vidro. (a) POEA pH 3 e (b) pH 5.....	143
Figura 70 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas da mistura de soluções de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) com quitosana ($C = 0,15\%$ e pH 3) depositado sobre vidro.....	144
Figura 71 – Imagens de AFM para filme LBL 10 bicamadas de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) alternado com quitosana ($C = 0,15\%$) depositado sobre vidro. (a) POEA pH 3 e (b) pH 5.....	144
Figura 72 – Espectros de UV-Vis. para investigação da interação entre soluções poliméricas utilizadas nas construções dos filmes LBL com solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentração $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (contaminação real) e água pura (contaminação falsa). (a) contaminação real da solução de POEA (pH 5); (b) contaminação falsa da solução de POEA (pH 5) (c) contaminação real da solução da mistura de POEA e quitosana (pH 2,67); (d) contaminação falsa da solução da mistura de POEA e quitosana (pH 3,07).....	149
Figura 73 – Espectros de UV-Vis. para investigação da interação entre um filme LBL misto 10 camadas de POEA pH 3 e quitosana com solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (a) imersão do filme em uma solução de cobre; (b) imersão do filme em água com pH ajustado.....	152
Figura 74 – Resposta elétrica das unidades sensoriais para detecção de cobre: (a) arranjo A sem filme depositado e (b) arranjo A com filmes depositados.....	154
Figura 75 – Resposta elétrica das unidades sensoriais para detecção de cobre: (a) arranjo B sem filme depositado e (b) arranjo B com filmes depositados.....	155
Figura 76 – Curvas de PCA para as medidas de detecção de cobre do arranjo A (a) sem e (b) com filme LBL depositado. As concentrações de cobre estão diferenciadas pelas cores, enquanto que os símbolos se referem aos diferentes experimentos realizados.....	157
Figura 77 – Curvas de PCA para as medidas de detecção de cobre do arranjo B (a) sem e (b) com filme LBL depositado. As concentrações de cobre estão diferenciadas pelas cores, enquanto que os símbolos se referem aos diferentes experimentos realizados.....	158

Figura 78 – Comparação entre os valores de capacitância elétrica obtidos para contaminação falsa e verdadeira. (a) Eletrodo de cromo sem filme LBL depositado; (b) Eletrodo de cromo com filme LBL POEA pH 5 alternado com quitosana.....	160
Figura 79 – Comparação entre os valores de capacitância elétrica obtidos para contaminação com íons de cobre para eletrodo com filme LBL POEA pH 5 alternado com quitosana e eletrodo sem filme.....	160
Figura 80 – Análise de componentes principais para os dados de capacitância elétrica coletados para as baixas concentrações de cobre para o arranjo sensorial A com eletrodos dupla face sem filme LBL.....	161
Figura 81 – Análise de componentes principais para os dados de capacitância elétrica coletados para as baixas concentrações de cobre. Para o arranjo sensorial A com eletrodos dupla face com filme LBL depositado.....	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmula estrutural de alguns polímeros conjugados.....	6
Tabela 2 – Comprimento total dos peixes coletados.....	32
Tabela 3 – Comprimento total e da cauda dos peixes coletados.....	34
Tabela 4 – Comprimento total, da cauda e da cabeça dos peixes coletados.....	35
Tabela 5 – Dados simbólicos para cálculo da Análise de Componentes Principais.....	37
Tabela 6 – Descrição das soluções estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dos volumes utilizados para as contaminações e concentração de cobre do volume contaminado.....	60
Tabela 7 – Descrição dos arranjos sensoriais utilizados na detecção do cobre.....	62
Tabela 8 – Valores de capacitância obtidos com 5 unidades sensoriais a 200Hz para uma solução de sacarose de $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura da solução 25°C	73
Tabela 9 – Valores de altura média (Z) e rugosidade média para os filmes obtidos.....	146

I – INTRODUÇÃO

A motivação para o estudo de sensores que detectem a contaminação da água por metais pesados e monitorem sua qualidade quanto a potabilidade e para o abastecimento vem do diagnóstico do uso excessivo de agroquímicos na área de horticultura que, por lixiviação, acabam nos córregos, e do despejo indiscriminado de resíduos industriais no leito dos rios. Metais tóxicos como chumbo, cádmio, arsênio, cobre, mercúrio e outros, muitos fazendo parte dos componentes ativos dos agrotóxicos, causam poluição ambiental e suas concentrações aumentam com o tempo em função do acúmulo. Se as áreas de agricultura são próximas a centros urbanos e áreas industriais, os produtos agrícolas são afetados pela água utilizada na irrigação ou na limpeza das plantas. A deposição dos metais pesados nos sedimentos dos rios deveria ser observada cuidadosamente num programa de monitoramento, de forma a avaliar sua dispersão, disponibilidade e absorção pela biota.

Aplicando um processo de monitoramento para águas de abastecimento, um grande conjunto de dados pode ser coletado, fornecendo informações ricas sobre o comportamento das águas para abastecimento e água potável. A classificação, modelamento e interpretação dos dados coletados poderia ser um passo importante para um completo acordo de qualidade da água dirigida ao consumo humano. Através do uso de sensores e estatística multivariada seria possível desvendar informações ocultas contidas no conjunto de dados sobre possíveis influências do meio ambiente (antropogênicas ou ocorrências naturais) na qualidade da água [1]. Uma aproximação quimiométrica muito utilizada é a análise de componentes principais (PCA). Esta técnica é um típico método não supervisionado cujo objetivo é encontrar a relação entre as observações, como também estimar a correlação das variáveis. Dessa maneira, várias fontes de água poderiam ser cuidadosamente comparadas, emissores de problemas locais poderiam ser identificados e

estimados e explicações para algumas situações repentinas seriam possíveis. Este foi o caso do Rio Ipojuca no estado de Pernambuco [2], onde foi possível concluir, através do uso da PCA, que os maiores índices de coliformes fecais estavam associados a temperaturas mais elevadas, ou seja, ao verão e que os menores índices ocorreram no inverno.

Em muitas áreas de tecnologia de medidas os métodos de coleta de informações vêm sendo mudados ao longo dos anos. Neste contexto, há necessidade de se medir atributos gerais como qualidade, eficiência, etc. Muitos processos são complicados e diferenças físicas e parâmetros químicos necessitam ser medidos em tempo real para promover segurança e eficiência do processo. O conceito de línguas e narizes eletrônicos tem atraído interesse em diferentes aplicações, como no monitoramento ambiental. O arranjo sensorial produz sinais que não são necessariamente específicos a qualquer espécie do meio ambiente, da água potável, etc., mas um sinal padrão é gerado, podendo ser relacionado a certas características ou qualidades da amostra. Os narizes e línguas eletrônicas são normalmente utilizados para fornecer informações qualitativas sobre a amostra analisada e somente em alguns casos especiais prever a concentração de espécies individuais [3]. Um sistema eletrônico de baixo custo e fácil manuseio que pode classificar a água em potável ou não é de vital importância em uma estação de tratamento.

Nesta tese, foram produzidos arranjos sensoriais, conhecidos como línguas eletrônicas, para detectar sabores básicos que caracterizam o paladar humano, e distinguir líquidos complexos com propriedades similares, como os vinhos. Duas abordagens foram seguidas: na primeira, é introduzida a inovação de fabricar arranjos sensoriais sem recobrimento dos eletrodos metálicos, buscando obter dispositivos robustos e de baixo custo. Na outra abordagem, empregamos polianilinas e quitosanas para tentar otimizar a detecção de íons de metais

pesados. A Tese está organizada da seguinte forma: No Capítulo II é apresentada a revisão bibliográfica, com ênfase nos materiais empregados nos sensores, e na metodologia de línguas eletrônicas. A técnica estatística usada na análise dos resultados de línguas eletrônicas, a análise de componentes principais (PCA) é descrita em detalhe no Capítulo III, seguido dos materiais e métodos no Capítulo IV. São dois os capítulos de resultados. No Capítulo V são apresentados resultados dos arranjos sensoriais sem filmes recobrendo os eletrodos metálicos, ao passo que os resultados com línguas eletrônicas produzidas com polianilina e quitosana aparecem no Capítulo VI. As Conclusões no Capítulo VII encerram a tese.

Objetivo Geral da Tese

Obter línguas eletrônicas robustas e de baixo custo para detecção de poluentes ambientais e investigação de águas de rios e lagos.

Objetivos Específicos da Tese

- 1) Implementar um sistema de baixo custo, com um arranjo sensorial feito apenas de eletrodos eletrodepositados de cromo.
- 2) Testar esse arranjo na detecção de sabores básicos, para identificar contaminação de águas com metais pesados, e distinguir líquidos complexos – como vinhos – similares.
- 3) Usar polímeros condutores e quitosanas para produção de sensores na tentativa de otimizar o desempenho na detecção de metais pesados.
- 4) Verificar a possibilidade de emprego de uma língua eletrônica na distinção de águas coletadas de rios e lagos.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre alguns materiais empregados nos sensores, além de uma discussão da importância de arranjos sensoriais, como a língua eletrônica, para o monitoramento de qualidade de águas. Aparece também uma revisão sobre trabalhos recentes em línguas eletrônicas.

2.1 – Polímeros condutores

As pesquisas em polímeros condutores devem propiciar o desenvolvimento de aplicações tecnológicas, como em baterias e capacitores, blindagem eletromagnética e dissipação de carga eletrostática, em membranas separadoras de gás, músculos artificiais, dispositivos eletroluminescentes, janelas eletrocromáticas e sensores [4,5]. Embora algumas dessas aplicações estejam em uma fase de desenvolvimento preliminar, em futuro não muito longínquo esperam-se dispositivos que explorem as propriedades especiais de polímeros condutores. Sensores de aroma e gustativos podem ser usados na detecção de gases, monitoramento da qualidade da água e de bebidas [6], e detecção de íons metálicos em meios líquidos naturais e artificiais [7].

Os sensores poliméricos apresentam vantagens sobre sensores baseados em óxidos de semicondutores. Por exemplo, há grande variedade de polímeros disponíveis como polipirróis, politiofenos e polianilinas que podem ser utilizados a temperatura ambiente em sistemas sensores, diferentemente dos materiais inorgânicos como os óxidos de semicondutores que precisam ser preparados em temperaturas elevadas. Apesar de esses materiais exibirem grande sensibilidade à variação das condições ambientais, uma desvantagem no uso de um único sensor polimérico é a falta de especificidade de sua resposta quando exposto a gases,

vapores e diferentes meios líquidos [5]. No entanto, essa característica negativa pode ser transformada em vantagem se os filmes poliméricos são utilizados conjuntamente em um arranjo de sensores. Nesse tipo de dispositivo, um certo número de sensores é conectado a um sistema de reconhecimento de padrões que pode analisar e interpretar os dados recebidos de várias unidades sensoriais. Este é o princípio de funcionamento das línguas eletrônicas [5].

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 [8], pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade, $\sigma = 10^{-5}$ S/cm), a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico ($\sigma = 10^2$ S/cm). O polímero neutro isolante é transformado num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contra-íon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula [4]. Este princípio básico tem sido aplicado a um número crescente de polímeros condutores, tais como politiofenos, polipirróis, polifenilenos e polianilinas. O poliacetileno é ainda o polímero com maior valor de condutividade igualando-se ao cobre (10^5 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental, improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados para superar estas dificuldades [4]. A Tabela 1 resume a fórmula estrutural de alguns polímeros com propriedades condutoras condução similares à de semicondutores e metais [6].

Provavelmente, a polianilina é o polímero orgânico sintético mais antigo. Este polímero faz parte de uma classe de materiais obtidos por uma polimerização

oxidativa química ou eletroquímica da anilina. A polianilina foi preparada pela primeira vez em 1862 [9], sendo descrita em 1910 [9] a sua existência em quatro estados de oxidação distintos. O estudo de um destes estados, chamado de esmeraldina, foi importante por envolver o efeito de ácidos sobre a condutividade do material.

Tabela 1 – Fórmula estrutural de alguns polímeros conjugados.

<i>POLÍMERO CONDUTOR</i>	<i>FÓRMULA ESTRUTURAL</i>
POLIACETILENO
POLIPIRROL
POLITIOFENO
POLIANILINA
POLIFENILENO

Em 1968 [9] observou-se que o polipirrol, outro material potencialmente condutor, poderia ser polimerizado eletroquimicamente, e em 1973 [9] a sua polimerização química foi anunciada, graças a uma grande variedade de agentes oxidantes. Como resultado desta última síntese, foi obtido um pó preto condutor. Um grande avanço no estudo da polianilina e do polipirrol na década de 1980 foi na habilidade de reproduzir a síntese de polímeros puros com massa molecular, estado de oxidação e grau de dopagem controlados [9]. Estudos sobre transporte seletivo de espécies iônicas, através de membranas eletroquimicamente

preparadas de polipirrol e polianilina, apontam para aplicações tecnológicas promissoras.

Alguns trabalhos mostram que oligômeros de polímeros condutores exibem algumas propriedades físicas melhores do que o polímero. Um aumento na cristalinidade do polímero leva a um aumento significativo na condutividade. Os oligômeros podem ter sua cristalinidade aumentada mais rapidamente do que os polímeros, dando ao oligômero um aumento de condutividade elétrica maior que a do polímero, isto se o oligômero for suficientemente grande para permitir o desenvolvimento de uma estrutura de bandas similar àquela do polímero. Com isto, se a alta condutividade for desejada, os oligômeros podem ser a escolha mais adequada. Por outro lado, se boas propriedades mecânicas são esperadas, os polímeros seriam a melhor escolha [9].

Os polímeros condutores podem ter condutividade variando desde aquelas características de isolantes até condutores dependendo do grau de dopagem. Estudos [10] de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação demonstraram que o máximo na condutividade ocorre para a forma esmeraldina 50% oxidada.

Uma das grandes vantagens dos polímeros é a sua facilidade de processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, característica essencial para viabilizar aplicações tecnológicas. Isto requer polímeros que sejam solúveis, ou fusíveis, e termicamente estáveis. Neste aspecto, a polianilina tem se destacado entre os polímeros condutores devido à sua solubilidade e a possibilidade de processamento a quente. Com isto ela pode ser processada por uma variedade de técnicas [4], dentre as quais se destacam:

a) Filmes por solução: formação de filmes convencionais por solução pela evaporação do solvente (casting);

- b) Filme-gel: formação de filmes contendo ligações cruzadas físicas, gelificados por solução;
- c) Filmes depositados eletroquimicamente: são obtidos pela eletropolimerização do monômero diretamente na forma de filmes finos sobre substratos condutores;
- d) Fibras por solução: produção de fibras uniaxialmente orientadas de polianilinas por solução;
- e) Polimerização química *in situ*: recobrimento superficial de polímeros convencionais pela polimerização *in situ* do polímero condutor;
- f) Blendas poliméricas com polímeros convencionais: produzidas por solução ou por fusão;
- g) Técnica de Langmuir-Blodgett (LB): formação de filmes ultrafinos pela deposição controlada de camadas monomoleculares;
- h) Técnica de automontagem ("*layer-by-layer*"): formação de filmes ultrafinos pela deposição alternada de policátions (polímero condutor) e poliânions (geralmente poliácidos).

Devemos destacar as técnicas de Langmuir-Blodgett e automontagem (LBL), que são importantes para a eletrônica molecular, para a produção de dispositivos opto-eletrônicos e sensores. Estas técnicas permitem a fabricação de filmes ultrafinos com arquiteturas moleculares planejadas e alto grau de organização [4]. As técnicas LBL e LB são complementares.

2.2 - Polianilinas

A polianilina e seus derivados têm estabilidade química ambiental, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo. Além disso, um filme de polianilina de alta massa molecular uniaxialmente orientado [11] já atingiu condutividade da ordem de 10^2 S/cm. As polianilinas representam uma

classe de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química geral da polianilina.

A estrutura é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e zero respectivamente. [4].

2.2.1 - Condutividade elétrica

A condutividade é um das propriedades físicas conhecidas que mais variam, cobrindo por volta de 32 ordens de magnitude e apresentando valores que vão desde 10^{10} a 10^3 S/cm , para os melhores condutores, até cerca de 10^{-22} S/cm , para os melhores isolantes. Os materiais condutores possuem condutividade da ordem de 10^5 S/cm . Os isolantes apresentam condutividade entre 10^{-10} e 10^{-22} S/cm . Os semicondutores estão em uma faixa intermediária, geralmente de 10^{-8} a 10^1 S/cm [12,13]. A Figura 2 mostra um esquema que compara a condutividade entre os polímeros condutores, materiais isolantes, semicondutores e metais.

Figura 2 – Esquema comparando a condutividade entre os polímeros condutores, materiais isolantes, semicondutores e metais.

2.2.2 - Condutividade elétrica na polianilina

A condutividade elétrica na polianilina depende de duas variáveis [14]: o grau de oxidação e o grau de protonação das cadeias poliméricas e envolve, portanto, um novo conceito de condutividade em polímeros condutores [15]. A oxidação depende do material, podendo ocorrer via eletroquímica, através de uma reação de transferência de cargas, ou quimicamente pela reação do polímero com um agente oxidante apropriado. No entanto, não basta que a polianilina esteja dopada ocorrer condução. A base esmeraldina necessita estar metade oxidada e metade reduzida. Por simples protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica, obtém-se uma fase altamente condutora [16]. Este processo é conhecido por dopagem, em analogia aos semicondutores inorgânicos. Ressalte-se que a dopagem é crucial para os polímeros condutores, mas, apesar da analogia de nomenclatura, difere da dopagem dos semicondutores inorgânicos. Na dopagem de um polímero, as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas vizinhanças. A interação impureza-cadeia gera deformações na cadeia e defeitos carregados localizados, responsáveis pelo aumento de condutividade.

A protonação da base esmeraldina [15,17], de cor azul (desdopada), em solução aquosa de HCl 1,0 mol/L produz um aumento de 10 ordens de grandeza na condutividade, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina, que apresenta cor verde (dopado). A desprotonação ocorre de maneira reversível por tratamento semelhante com solução aquosa básica.

A primeira explicação para a condutividade elétrica dos polímeros teve como base o Modelo de Bandas [18]. Em um polímero, como em um cristal, a interação da cela unitária do polímero com todos os seus vizinhos, leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV), e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada *band-gap* [19], cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Para a explicação do aumento de condutividade do poliacetileno na presença de agentes oxidantes ou redutores presumiu-se que na dopagem tipo-p (agente oxidante) ou tipo-n (agente redutor), os elétrons eram removidos do topo da banda de valência ou adicionados à banda de condução, respectivamente, em analogia ao mecanismo de geração de portadores de cargas em semicondutores inorgânicos. No entanto, este modelo de bandas unidimensional não explicava o fato de a condutividade da polianilina, do poli(*p*-fenileno) e do polipirrol estar associada aos portadores de carga com spin zero e não aos elétrons desemparelhados [20].

As duas formas de ressonância, aromática e quinônica, possíveis para polianilina e outros polímeros cíclicos, não são completamente equivalentes. Estes polímeros são denominados não degenerados. Para o caso de polímeros com estados fundamentais não-degenerados, o mecanismo de condução mais aceito [21] se dá via polarons e bipolarons (defeitos). Como ocorre em qualquer sólido,

nos polímeros o processo de ionização cria uma lacuna no topo da banda de valência. Neste caso, três observações podem ser feitas:

- 1 – De acordo com a definição, nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica;
- 2 – A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda a cadeia polimérica;
- 3 – A lacuna (nível desocupado) no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo.

No entanto, em sólidos unidimensionais, dos quais os polímeros condutores fazem parte, pode ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter, ao redor dessa carga, uma distorção local do retículo (relaxação). Isto tem como resultado o aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap*, produzidos pela instabilidade de Peierls, que define que qualquer condutor unidimensional é instável e está sujeito a transformações estruturais, podendo torná-lo semicondutor [22], como mostra a Figura 3. Contudo, ao contrário dos outros polímeros condutores, na polianilina surgem parâmetros adicionais que contribuem para o aparecimento desses defeitos. Esses parâmetros são independentes, mas contribuem para a formação do *band-gap*. São eles: a energia de deslocalização dos elétrons e a repulsão estérica entre os anéis, que os desviam de uma estrutura planar além de provocar a alternância no comprimento das ligações.

Quando ocorre a oxidação, ou seja, a remoção de um elétron da cadeia, a energia de ionização diminui por uma quantidade $\Delta\epsilon$. Se $\Delta\epsilon$ é maior do que a energia E_{dis} necessária para distorcer o retículo localizado ao redor da carga, este processo de localização de carga é favorecido em relação ao processo de deslocalização da carga sobre toda a cadeia polimérica. Nesta situação, ocorre a formação de um polaron, que pode ser interpretada como uma redistribuição de

elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente. Isso produz uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos [22], que pode ser entendido como um desvio da planaridade dos ângulos de rotação dos anéis. No jargão químico, um polaron consiste em um íon-radical com carga unitária e spin $= \frac{1}{2}$, associado a uma distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band-gap* [20]. Ele recebe este nome porque se estabiliza polarizando o meio ao seu redor, provocando a deformação do retículo. No processo de formação do polaron a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia. Não há, portanto, o aparecimento do caráter metálico uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* (Figura 3b).

Quando um segundo elétron é removido da cadeia são possíveis duas situações: pode ocorrer a remoção de um elétron da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polaron ou, o elétron é removido do estado polaron já existente. Neste último caso, forma-se um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais (dication) com spin $= 0$, que está associado a uma forte distorção do retículo. As duas cargas positivas no bipolaron não são independentes, atuando como um par. Isto se dá de maneira análoga ao par de Cooper na teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer da supercondutividade [23], que consiste em dois elétrons acoplados a uma variação do retículo, ou seja, um fônon. A formação do bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia oriundo da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal [20], Figura 3c.

Figura 3 – Modelo da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica no caso de (a) um processo de ionização vertical, (b) formação de um polaron e (c) formação de um bipolaron.

Assim, pode-se afirmar que como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. No entanto, nos polímeros condutores os portadores de carga são defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica, diferindo dos semicondutores, onde os portadores são elétrons ou buracos localizados dentro das bandas. Esta particularidade tem influência direta no mecanismo de transporte no interior da cadeia polimérica.

Estudos [17] sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, originando ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes. Nestas cadeias protonadas e condutoras, os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em bipolarons. Porém, a formação de um bipolaron é impedida, muitas vezes, pela desordem ou efeitos de finais de cadeia. Um polímero é uma sequência ordenada de unidades monoméricas. O grau de insaturação e conjugação influencia o transporte de cargas que ocorre através de saltos dos portadores de carga (polarons e bipolarons) de um estado localizado a outro, num mecanismo do tipo *hopping* [24].

Considerando-se este último aspecto, a condutividade elétrica da polianilina é limitada pela mobilidade dos portadores de carga, podendo ser melhorada pelo aumento da orientação uniaxial de filmes e fibras de polianilina [25].

Ao fenômeno de transporte eletrônico intermolecular é aplicado um modelo que considera que o polímero é formado por pequenas ilhas condutoras (ilhas metálicas) separadas por barreiras isolantes. Na presença de espécies móveis, estas barreiras tornam-se relativamente diminuídas, levando à hipótese da criação de uma rede de percolação intercadeias [26]. Portanto, no processo de condução em polímeros três formas estão envolvidas com relação à mobilidade dos portadores de carga: o transporte intramolecular, o transporte intermolecular (ou intercadeia) e o contato entre partículas, como ilustrado na Figura 4 [27].

As condições de síntese do polímero, que determinam o alinhamento das cadeias poliméricas, e o dopante (inorgânico, orgânico ou poliacido) utilizado são fatores que influenciam a condutividade elétrica. A estrutura da molécula dopante além de gerar os portadores de carga através da reorganização da estrutura, ou modificação química, também produz ligações intermoleculares que afetam o transporte de carga.

Figura 4 – Rede de condutividade em um polímero condutor. **A** indica o transporte intramolecular, **B** o transporte intercadeia e **C** o transporte interpartículas.

2.2.3 - Dopagem

A base esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Por ser facilmente dopada por protonação, a polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores. Estudos indicam que a polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona) que originam uma banda de condução polarônica. O mecanismo de dopagem pode ser mais bem visualizado na Figura 5.

Figura 5 – Processo de dopagem da polianilina no estado esmeraldina [5].

A polianilina pode sofrer autodopagem quando o estado esmeraldina reage com ácido sulfúrico concentrado [28]. Neste caso, um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo SO_3H , resultando em uma polianilina sulfonada dopada de condutividade $\sigma = 0,1 \text{ S/cm}$. Outro efeito importante é a dopagem secundária, em que a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove mudança conformacional das cadeias poliméricas, de enoveladas para estendidas, acompanhada por um aumento adicional na condutividade da PANI, atingindo aproximadamente 200 S/cm [4].

2.3 – Polímeros naturais

2.3.1 - Quitina

A quitina é um biopolímero formado exclusivamente por unidades 2-acetamida-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligação β (1 $\rightarrow$ 4). Ela está presente na casca de artrópodes geralmente associada a proteínas, lipídios e carbonato de cálcio. Cascas secas de crustáceos possuem de 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteína e 40 a 45% de carbonato de cálcio. A cutícula descalcificada de crustáceos contém de 55 a 85% de quitina [29]. O termo quitina é derivado da palavra grega “*khiton*”, que significa carapaça ou caixa de revestimento, sendo esta realmente a sua função em invertebrados, onde é o principal constituinte do exoesqueleto, e em fungos, nos quais é o principal constituinte da parede celular. É o segundo polissacarídeo mais abundante na face da Terra e sua estrutura é muito semelhante à da celulose, mas no caso da quitina o grupo hidroxila do carbono 2 é substituído por um grupo acetamido. (Figura 6)

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura primária idealizada de quitina, sendo n = grau de polimerização.

A importância comercial da quitina vem da vantagem de ser obtida de materiais que constituem rejeitos da indústria pesqueira, como cascas de camarões e carapaças de caranguejos, mas fungos também podem ser empregados para sua obtenção [30]. A quitina tem importante papel como elemento de proteção nos organismos e está geralmente associada a materiais inorgânicos, proteínas e pigmentos. Tratamentos químicos são necessários para eliminar esses

“contaminantes” levando à obtenção da quitina pura que possa ser comercialmente explorada [30].

A obtenção de quitina envolve etapas de desproteínização e de desmineralização dos materiais de partida. Na etapa de desproteínização, o resíduo é tratado com solução diluída de hidróxido de sódio (1%), sob temperatura elevada [29]. Na etapa de desmineralização uma solução de ácido clorídrico (10%) é utilizada para dissolver e extrair o carbonato de cálcio, em temperatura ambiente. A quitina é um material insolúvel em soluções de ácidos diluídos, porém se solubiliza em ácidos concentrados como H_3PO_4 , H_2SO_4 e HCl , mas em todos os casos ocorre a degradação parcial de suas cadeias.

A estrutura cristalina da quitina é altamente ordenada, o que pode ser observado por difração de raios X [31]. Ela pode ocorrer de três formas denominadas α , β e γ , as quais diferem quanto ao arranjo de suas cadeias nas regiões cristalinas, conforme esquematizado na Figura 7. As estruturas polimórficas podem ser diferentes, talvez porque cada uma esteja relacionada a uma função diferente [31]. Na natureza a α -quitina é encontrada quando se necessita de resistência e dureza, como em cutículas de artrópodes, e está freqüentemente associada com proteínas ou materiais inorgânicos, ou com ambos. Já as formas β e γ -quitinas aparecem quando são necessárias flexibilidade e dureza. A β -quitina pode ser encontrada em lulas.

Figura 7 – Estruturas polimórficas de quitina.

2.3.2 - Quitosana

A quitosana, um polissacarídeo fortemente relacionado com a quitina, também ocorre na natureza, em alguns fungos, mas é bem menos abundante que a quitina. É obtida, geralmente, pela desacetilação de quitina em processos que podem envolver diferentes condições e reagentes, sendo que o uso de solução de NaOH em elevadas temperaturas é o método mais comum [30]. Quitosana é um copolímero de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, de composição variável em função do grau residual de acetilação, cujas unidades são unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. Sua estrutura idealizada pode ser observada na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática da estrutura primária idealizada de quitosana, sendo n = grau de polimerização.

O termo quitosana é usado para identificar amostras contendo mais de 50% ou 60% de unidades desacetiladas, enquanto quitina corresponde a produtos muito mais acetilados. Como consequência de diferentes conteúdos de unidades acetiladas, quitina e quitosana possuem diferentes graus de solubilidade, sendo que quitina é insolúvel na maioria dos solventes, enquanto a quitosana é solúvel em soluções aquosas de ácidos orgânicos e inorgânicos [30].

A quitosana comercial é principalmente obtida pela desacetilação de quitina, sendo que as suas qualidades/propriedades variam de acordo com a fonte de extração (animal) e a manufatura do polímero. Tais propriedades incluem grau de pureza, viscosidade, grau de desacetilação, massa molecular e estrutura polimórfica. Algumas propriedades só são realçadas após processamentos

específicos. A habilidade de adsorver metais, por exemplo, depende do processo de hidrólise dos grupos acetamido. Uma hidrólise homogênea pode resultar em quitosana com maior taxa de adsorção do que aquela preparada por processo heterogêneo com o mesmo grau de acetilação [32].

Uma das mais importantes propriedades da quitosana é a de agir como quelante [32]. Ela pode se ligar seletivamente a materiais como o colesterol, gorduras, proteínas, células tumorais e íons metálicos, o que vem gerando uma vasta possibilidade de aplicações [29,31,33].

A capacidade de a quitosana interagir com íons metálicos em meios aquosos é superior à apresentada pela quitina, porém sua aplicação em processos de descontaminação é limitada a efluentes de baixa acidez ($\text{pH} > 6-7$) pois a quitosana é solúvel em meios de acidez moderada e forte, o que impede, ou pelo menos dificulta, sua utilização na forma de filtros, membranas ou colunas [31,32,33]. Alternativas viáveis para estender as possibilidades de emprego de quitosana como quelante de íons metálicos a uma faixa mais ampla de pHs são: *i*) a introdução de substituintes acila portadores de cadeias relativamente longas [34]; *ii*) a introdução de substituintes quelantes [35]; *iii*) a grafitização com monômeros selecionados (ácidos alcenóicos e alcenodióicos) [36] e *iv*) o estabelecimento de um certo número de entrecruzamentos ou ligações covalentes intercadeias [33,34,37].

Nesse último caso, se o grau de entrecruzamento, ou de reticulação, é suficientemente elevado, o derivado obtido passa a ser insolúvel e o material pode ser empregado em filtros, membranas ou como suporte sólido de colunas pelas quais efluentes contendo íons metálicos dissolvidos podem ser eluídos. A presença de grupos hidroxila e amino permite ampla variedade de modificações químicas, incluindo reações com agentes entrecruzadores [35]. Agentes apropriados para o estabelecimento desses entrecruzadores devem ser bifuncionais e reativos frente

aos sítios disponíveis nas cadeias de quitosana, sendo que glutaraldeído tem sido aplicado com relativo sucesso para essa finalidade [33,34,37]. Entretanto, é necessário que a amostra de quitosana entrecruzada ainda contenha grupos amino disponíveis para quelação após a etapa de entrecruzamento.

Um outro agente de entrecruzamento, a epicloridrina, apresenta vantagens adicionais [38]. A epicloridrina reage preferencialmente com grupos hidroxila, com os grupos amino, essenciais para a quelação de íons metálicos, sendo preservados. Além disso, as propriedades mecânicas de quitosanas entrecruzadas com epicloridrina são superiores às dos materiais obtidos com outros agentes de entrecruzamento [38], o que pode resultar em materiais capazes de suportar fluxos elevados quando empregados em colunas. Por outro lado, ainda que os entrecruzamentos não envolvam grupos amino das cadeias de quitosana, é necessário que o grau de reticulação não seja demasiadamente elevado, pois resultará em produto muito hidrofóbico e com baixa capacidade de intumescimento, limitando severamente a permeação do efluente aquoso e a capacidade do material remover íons metálicos [33,37].

Na literatura [39] foram destacadas várias aplicações da quitosana graças a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e capacidade de adsorção. Em fotografia a quitosana é usada por sua resistência à abrasão, capacidade de formar filmes e características ópticas [40]. Em cosméticos a quitosana e, inclusive a quitina, funcionam como fungicidas (principalmente a quitosana, pela capacidade de absorver água, das propriedades reológicas e atoxicidade). Graças as suas propriedades policatiónicas, a quitosana forma soluções viscosas em meio ácido e pode ser usada em cremes e loções [41]. Outro destaque na aplicação desse biopolímero é o seu uso como pele artificial. Nos casos de indivíduos que sofrem danos na pele, principalmente queimaduras, infecções, perda de fluidos corporais, em geral a reabilitação do paciente é muito difícil. Em [42] foram realizados estudos

em cães acerca do efeito do uso de uma solução salina de quitosana colocada em curativos sob o tecido cutâneo abdominal lesado, e foi demonstrado que tal procedimento favoreceu a cicatrização.

A quitosana também tem aplicações na oftalmologia, pois possui as características necessárias para confecção de lentes de contato como transparência, estabilidade mecânica, permeabilidade para gases, em particular para oxigênio, e compatibilidade imunológica. As lentes são feitas de quitosana parcialmente despolimerizada e purificada de lulas [43].

Nanopartículas de quitosana são empregadas para a fabricação de dispositivos para liberação de agentes ativos, sendo uma de suas vantagens o fato de serem utilizados solventes orgânicos na sua fabricação, já que o polímero é solúvel em soluções aquosas ácidas. No caso de liberação controlada de drogas, existem diversos métodos para preparação de nanopartículas em função de sua utilização, tais como a gelificação iônica para liberação de felodipina, insulina, albumina ciclosporina A, o método de peneiramento para liberação de clozapina, precipitação para DNA, entre outros [44]. As nanopartículas também possuem características bactericidas. Estudos mostraram que nanopartículas de quitosana podem evitar crescimento de vários microorganismos (tanto bactérias gram-positivas quanto gram-negativas) funcionando mais eficientemente que a quitosana, a qual também possui esta propriedade, que não esteja na forma de nanopartículas [45].

2.4 – Compreensão e desenvolvimento de um sensor gustativo eletrônico

No sistema gustativo humano uma membrana localizada em canais especiais na língua, composta principalmente de lipídios e proteínas, é que faz a detecção dos sabores. Através de sinais elétricos as informações são transmitidas ao cérebro onde o paladar é identificado [46]. Existe ainda uma substituição

contínua de células e ramificações nervosas na língua, onde a terminação nervosa de uma papila gustativa muda de uma célula velha e se conecta a uma nova, sem afetar o reconhecimento de paladar, ou seja, o cloreto de sódio (NaCl) será sempre salgado. Essa renovação de células aumenta a complexidade do sistema gustativo, dificultando a compreensão exata de como o cérebro identifica o que a boca está provando. Há pouco conhecimento sobre o paladar, sendo ele o menos conhecido dos sentidos humanos. Existem diferentes opiniões na literatura quanto à resposta das células receptoras, isto é, se elas respondem de maneira seletiva ou mais ampla a um determinado gosto [47].

Apesar dessa complexidade, a idéia mais aceita cientificamente é de que o sistema biológico não consegue discriminar substâncias individuais presentes em bebidas ou alimentos, agrupando toda a informação recebida em padrões distintos de resposta, que são codificados em paladares pelo cérebro. Esse conceito, conhecido como seletividade global, implica na habilidade de classificar grandes quantidades de substâncias em diferentes grupos (doce, salgado, azedo e amargo). Por exemplo, o ser humano reconhece sem dificuldades chá e café, mas poucos sabem que estas bebidas são sistemas complexos compostos por mais de mil moléculas distintas. O mesmo não ocorre com outros sentidos que, a princípio, respondem a apenas uma quantidade física, como luz em estímulos visuais.

O principal objetivo no desenvolvimento de um sensor gustativo artificial é o reconhecimento do paladar e não a discriminação de substâncias. Logo, a especificidade deixa de ser um requisito fundamental neste tipo de aplicação sensorial. A utilização de materiais transdutores parecidos com aqueles encontrados nos sistemas biológicos é um caminho para a fabricação de sensores gustativos. Os materiais transdutores não necessitam estar combinados a uma determinada espécie química para o reconhecimento do líquido em estudo, pois dependendo do meio em que se encontram estarão em contato com várias, sem a

obrigatoriedade de interação química com alguma em particular. Sabe-se que as sensações de paladar têm origem nas interações das moléculas responsáveis pelo gosto com os lipídios da membrana receptora. Assim, membranas artificiais compostas de materiais poliméricos e lipídios apresentam grande potencial para este tipo de sensor, o que foi demonstrado experimentalmente em [46].

Polímeros condutores são adequados para sensores, pois na presença de determinadas substâncias químicas sofrem alterações físicas e estruturais, devido a variações do estado de oxidação. Estas acabam tendo como efeito primário mudança na mobilidade dos portadores de carga (diminuindo ou aumentando a resistência elétrica), fazendo com que o sinal de resposta seja analiticamente mensurável. Um resultado prático interessante foi realizado com membranas de polianilinas (PANI), cuja permeabilidade e seletividade iônica dependiam explicitamente de seu estado de protonação (dopagem) [48]. Quando não dopada a membrana possui baixa permeabilidade a íons inorgânicos, mas continua seletiva aos íons H^+ , ao passo que quando dopada, ocorre uma queda na sua resistência elétrica tornando-a seletiva tanto a ânions quanto a íons H^+ . Verificou-se também que a polianilina atua como meio imobilizador e transdutor, convertendo um sinal bioquímico em um sinal elétrico [49], quando um sensor feito com este material foi imerso em soluções de glicose em diferentes concentrações. Através de uma reação enzimático-catalítica o polímero pode detectar essa biomolécula.

A maioria dos sensores gustativos eletrônicos encontrados na literatura utiliza medidas de potenciometria ou voltametria cíclica [47] como princípio de detecção. Esses dispositivos empregam um conjunto de unidades sensoriais que não são seletivas às espécies químicas no sistema de medidas, mas que por sua vez geram um padrão de resposta que pode ser associado com as características ou qualidades da amostra analisada. Os dispositivos potenciométricos operam em função da carga medida em membranas lipídicas positiva e negativamente

carregadas, limitando o número de substâncias detectáveis a íons e outras espécies carregadas. A utilização de voltametria cíclica em sistemas líquidos complexos, por sua vez, necessita de compostos que possam ser ativamente oxidados ou reduzidos sobre o eletrodo de trabalho. Além disso, quando o potencial redox é relativamente baixo o comportamento eletroquímico de eletrodos metálicos torna-se instável e pouco reproduzível [47]. Apesar de os dispositivos potenciométricos e voltamétricos operarem com técnicas distintas, a capacidade de separar amostras não difere muito entre eles.

A utilização de uma língua eletrônica constituída por unidades sensoriais gustativas fabricadas através das técnicas LBL e LB utilizando materiais poliméricos condutores, polímeros naturais e lipídios produziram excelentes resultados no estudo de bebidas como o café e vinho [50], em que o princípio de medida é baseado em espectroscopia de impedância. Uma vantagem deste método de medida é o fato de ser desnecessário empregar eletrodo de referência, que pode trazer problemas quanto a confiabilidade de medidas, principalmente quando o sistema for miniaturizado [51]. Outra vantagem da língua eletrônica que utiliza polímeros condutores e medidas de impedância é a detecção e diferenciação de substâncias que não formam eletrólitos, como o café e a sacarose, em concentrações abaixo do limite humano de percepção [52]. Por exemplo, um estudo com amostras de café fornecidas pela ABIC (Associação Brasileira da Indústria do Café) mostrou ótima concordância entre a classificação feita pela língua eletrônica e aquela realizada por degustadores profissionais para os vários tipos estudados [50]. Também foi possível diferenciar vinhos oriundos de um mesmo tipo de uva, produzidos por diferentes vinícolas.

Métodos óticos com base na absorção de luz também estão sendo utilizados em línguas eletrônicas. Constituída por um dispositivo de carga acoplado (CCD) combinado a indicadores químicos [59], essa língua foi utilizada no estudo de

misturas de Ca^{2+} , Cu^{2+} e açúcar em vários pHs. Os arranjos de sensores óticos possuem limitações, pois são desenvolvidos para a detecção de grupos mais específicos, como aminoácidos ou íons específicos.

Um novo método cromatográfico por troca iônica acoplado a um espectrômetro de massa com fonte de plasma (ICP-MS) aplicado à especiação de metais pesados promoveu alta seletividade à detecção das espécies, onde o limite alcançado foi da ordem de nmol L^{-1} [60]. A absorção atômica é também um dos métodos utilizados na determinação da quantia de metais pesados em vegetais como feijão, espinafre e batata. O limite de detecção da técnica para o chumbo, cádmio, arsênio e mercúrio foi de 0.21, 0.02, 0.05 e 0.006 ng/g, respectivamente [61].

Línguas e narizes eletrônicos vêm sendo estudados, tanto para aplicações industriais, como no controle da fermentação do mosto durante a produção de vinho e classificação destes através do paladar [65,66] e aroma [67], controle na qualidade do café [68], cervejas e refrigerantes [57], na verificação do estado de conservação de carnes e frutas, quanto no monitoramento da qualidade do ar e da água. Até na área médica encontramos sensores que imitam os sentidos humanos, como em [69] onde a aplicação simultânea de uma língua e um nariz eletrônico foi proposta com o objetivo de aumentar o poder discriminatório do dispositivo.

Entre as vantagens de um sensor artificial está a possibilidade do uso em substâncias de gosto desagradável e aquelas tóxicas, a preservação da sensibilidade mesmo após o uso prolongado e a alta sensibilidade comparada ao comportamento humano [53].

2.5 Materiais para línguas eletrônicas

A quantidade de materiais empregados na construção de dispositivos sensores é enorme, com destaque para os vidros calcogenetos, lipídios, proteínas,

semicondutores, polímeros condutores e naturais. A sensibilidade a cátions de metais pesados como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções individuais de concentrações que variaram de 10^{-2} a 10^{-7} mol/L foram estudadas em sensores do estado sólido com sensibilidade cruzada [54]. Membranas poliméricas depositadas sobre eletrodos de pasta de carbono para análise de bebidas também foram relatadas [57]. De 10 a 45 unidades sensoriais baseadas em vidros calcogênicos fizeram parte de um arranjo onde foram utilizadas técnicas potenciométricas para avaliação do dispositivo em análises líquidas. A ferramenta foi combinada à análise de componentes principais e diferentes tipos de redes neurais, como *back propagation* e *self-organized map* [71]. Este mesmo material foi utilizado em [72], sendo o dispositivo capaz de distinguir água mineral da mesma contaminada por matéria orgânica. Análises quantitativas foram realizadas em algumas amostras de vinho demonstrando a possibilidade dessa língua eletrônica medir a quantidade de algumas substâncias e ácidos orgânicos, como álcool etílico e ácido tartárico, respectivamente. Água poluída artificialmente por íons metálicos também foi analisada pelos sensores constituídos por tais vidros [73], com o objetivo de mostrar uma ferramenta útil para aplicações ambientais, como o monitoramento de várias espécies metálicas na água dos rios.

Sensores constituídos de membranas lipídicas e poliméricas já foram testadas [74]. Este tipo de sensor mostra baixa sensibilidade a substâncias que não formam eletrólitos ou que formam eletrólitos fracos. Esta condição pode ser melhorada com o uso de filmes LB [75], como em [53], onde foi mostrado que a combinação de filmes finos de diferentes materiais pode ser utilizada. A espectroscopia de impedância provou ser vantajosa quando comparada com as técnicas que fazem uso de potenciometria e voltametria. Nesse trabalho foi alcançado um limite de detecção para sacarose, quinino (paladar amargo), NaCl e HCl (azedo) em partes por bilhão (ppb). Ainda em [53] foi sugerido que a

combinação de polímeros condutores e rutênio pode ser utilizada na confecção de filmes finos com aplicações específicas, visto que complexos de rutênio podem complexar com metais pesados.

Demonstrou-se que uma única unidade sensorial é capaz de distinguir os paladares, mas que a combinação de unidades distintas em um mesmo arranjo promove um melhor desempenho do dispositivo. Além disso, o limite de detecção do arranjo foi encontrado ser mais baixo do que para um único sensor [54]. É afirmado também em [63] que o uso de filmes finos de polímeros condutores e lipídios combinado à espectroscopia de impedância é vantajoso, pois foi possível a identificação até mesmo de substâncias que não formam eletrólitos como a sacarose. O efeito de supressão que ocorre no sistema gustativo humano, onde o paladar de uma mistura de duas substâncias é percebido com menos intensidade do que individualmente, também foi verificado pelo dispositivo sensor proposto. Através dos trabalhos já citados, pode-se perceber que os polímeros condutores podem aumentar a sensibilidade e seletividade do dispositivo devido às suas propriedades únicas, servindo de matriz para imobilizar certas moléculas ou controlando reações interferentes.

2.6 – Sensor gustativo aplicado ao meio ambiente

Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas e dos rios com metais pesados. Um caso interessante foi a descoberta do Mal de Minamata. A população da vizinhança da Baía de Minamata, Japão, cuja dieta era baseada em peixes e frutos do mar, sofreu com uma doença cerebral causada por ingestão do mercúrio proveniente de dejetos químicos lançados indiscriminadamente por uma indústria no leito do rio que desaguava na Baía [77]. Esta foi a primeira vez que uma doença causada pela ingestão de mercúrio foi registrada. Há várias formas de o mercúrio entrar no

organismo humano, sendo as mais comuns através dos alimentos e da água. Ele pode aparecer nas descargas industriais em cinco formas principais: (1) mercúrio divalente, Hg^{2+} , (2) mercúrio metálico, Hg^0 , (3) fenil-mercúrio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$, (4) alcóxialquilmercúrio, $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Hg}^+$ e (5) metilmercúrio, CH_3Hg^+ , sendo esta a forma mais tóxica. O metilmercúrio é formado principalmente por metilação de mercúrio através de bactérias metanogênicas que são amplamente encontradas nos sedimentos de rios e canais [78].

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas, tão pequenas que costumamos chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais é prejudicial em qualquer concentração.

Estima-se que a superfície da terra receba anualmente algo em torno de 100000 toneladas de mercúrio devido à precipitação de chuvas e neve. As principais fontes de contaminação do meio ambiente são as indústrias produtoras de cloro, papel, cimento, plástico, que exploram e refinam minérios, os laboratórios de análises químicas, hospitais e clínicas dentárias. Contribuem também o uso indiscriminado de pesticidas, a queima de combustíveis fósseis, indústrias elétricas e incineradores. A natureza volátil do mercúrio e sua associação com outros compostos tornam o assunto mais complexo. Devido ao grande problema ambiental causado pela contaminação por este metal, numerosos métodos de análises são encontrados na literatura, como absorção atômica, cromatografia gasosa e líquida, fluorescência de raios X, microbalança de ouro, entre outros [78]. Tais técnicas

exigem equipamentos caros e manutenção especializada, o que, em muitos casos, inviabiliza sua aplicação.

A Norma de Qualidade de Água para Consumo Humano recomenda a realização de testes para detecção de odor e *gosto* em amostras coletadas na saída do tratamento e na rede de distribuição. Neste contexto, o monitoramento de algumas substâncias químicas que possam comprometer a potabilidade da água exige métodos de análises mais sensíveis e confiáveis e, de preferência, de custo acessível e de fácil utilização. Deste modo, a língua eletrônica que é composta por filmes ultrafinos de diferentes materiais e utiliza medidas de espectroscopia de impedância se apresenta como ferramenta eficaz e alternativa para a detecção de poluentes e monitoramento da qualidade da água.

III – TÉCNICA DE PROCESSAMENTO DE DADOS – PCA

Através de uma técnica de síntese, que é uma característica de seus métodos, a estatística torna possível analisar os padrões de comportamento da característica em estudo, conseguindo superar a indeterminação que se manifesta em casos particulares. Em estudos que envolvem grandes quantidades de dados pode ocorrer de o analista ter dificuldade em absorver completamente a informação que está procurando investigar. É extremamente difícil captar intuitivamente todas as informações que os dados contêm. É necessário, portanto, que as informações sejam reduzidas até o ponto que se possa interpretá-las mais claramente. Em outras palavras, é indispensável resumi-las, através do uso de certas medidas síntese, mais claramente conhecidas como estatísticas descritivas ou simplesmente estatísticas [80].

Evidentemente, ao resumir os dados através do uso de estatísticas descritivas, muitas informações necessariamente se perderão, além de ser provável a obtenção de resultados distorcidos, a menos que eles sejam interpretados com muita precaução [80]. É neste contexto que se insere o método estatístico de Análise de Componentes Principais (PCA) que será utilizado para avaliação dos resultados.

3.1 – Descrição do método estatístico para análise dos resultados

Para a avaliação das informações obtidas por todas as unidades sensoriais que compõem a língua eletrônica foi utilizado um método estatístico conhecido como Análise de Componentes Principais, ou simplesmente PCA (do inglês “*Principal Component Analysis*”). Este método indica se determinada amostra é semelhante ou não a outra, e a importância de cada eixo em um gráfico de PCA é expressa em termos de sua respectiva variância, indicando quanta informação é extraída por cada Componente Principal do conjunto de dados experimentais.

Geralmente, 70% da variância total estão contidos nas duas primeiras Componentes Principais [81]. A seguir, será mostrado em detalhes como é o procedimento matemático da análise estatística utilizada no estudo [82].

Consideremos uma espécie de peixe sendo descrita por apenas uma característica, ou seja, por apenas uma variável, como por exemplo, seu comprimento total. Uma amostragem de n peixes é coletada e estes serão comparados em função desta única variável. A Figura 9 representa a grandeza de interesse a ser comparada.

Figura 9 – Representação da grandeza de interesse a ser avaliada.

A Tabela 2 mostra os dados coletados para uma amostragem total de cinco peixes.

Tabela 2 – Comprimento total dos peixes coletados.

Amostras	Variável B1
X1	X_{11}
X2	X_{21}
X3	X_{31}
X4	X_{41}
X5	X_{51}

Cada valor que representa o comprimento total de cada peixe ocupa uma posição do vetor Variável B1 da Tabela 2. Neste caso, por se tratar de uma descrição unidimensional, as amostras só poderão ser comparadas em uma única direção, ou

seja, a direção do comprimento total, como ilustra a Figura 10. Vemos que é fácil perceber se há alguma semelhança entre as amostras quanto ao comprimento total.

Figura 10 – Esquema ilustrando a direção para uma possível comparação entre as amostras.

Consideremos que mais uma variável de descrição venha incrementar o estudo feito com o peixe. Não só o comprimento total é importante agora, mas também a medida da cauda do peixe. A Figura 11 representa as grandezas de interesse a serem estudadas.

Figura 11 – Representação das grandezas de interesse a serem avaliadas.

A Tabela 3 mostra dados simbólicos do comprimento total de cada um dos cinco peixes da amostragem mais o tamanho da cauda. Temos uma matriz que informa os dados coletados, onde cada par ordenado representa o comprimento total (Variável B1) e o comprimento da cauda (Variável B2) de cada peixe da

amostragem. Em função da descrição das amostras ser uma combinação de duas variáveis, isto é, uma descrição bidimensional, a comparação entre as amostras pode ser realizada em duas direções, ou seja, num plano, onde um dos eixos corresponde ao comprimento total e o outro ao tamanho da cauda.

Tabela 3 – Comprimento total e da cauda dos peixes coletados.

Amostras	Variáveis	
	B1	B2
X1	X_{11}	X_{12}
X2	X_{21}	X_{22}
X3	X_{31}	X_{32}
X4	X_{41}	X_{42}
X5	X_{51}	X_{52}

Figura 12 – Esquema ilustrando uma comparação bidimensional entre as amostras.

A representação gráfica (Figura 12) mostra que cada peixe fica representado por um vetor no plano, com direção e módulo característicos. Nota-se que ainda é possível visualizar e comparar as amostras sem necessidade de um programa computacional estatístico.

Suponhamos que o estudo seja enriquecido com mais uma variável, a medida da cabeça do peixe. A Figura 13 representa as variáveis a serem estudadas. Como anteriormente, a Tabela 4 simboliza os dados coletados para a amostragem de peixes a ser analisada.

Figura 13 – Representação das três grandezas de interesse a serem avaliadas.

Tabela 4 – Comprimento total, da cauda e da cabeça dos peixes coletados.

Amostras	Variáveis		
	B1	B2	B3
X1	X_{11}	X_{12}	X_{13}
X2	X_{21}	X_{22}	X_{23}
X3	X_{31}	X_{32}	X_{33}
X4	X_{41}	X_{42}	X_{43}
X5	X_{51}	X_{52}	X_{53}

Por analogia aos exemplos anteriores, fica claro que os peixes são descritos por variáveis tridimensionais, e por isso, serão comparados no espaço. O eixo 1 será representado pelo comprimento total, o eixo 2 pelo comprimento da cauda e o eixo três pela medida da cabeça. A Figura 14 mostra que cada peixe fica representado por um vetor no espaço. Neste ponto já começa a ficar claro que quanto mais se incrementa o estudo com variáveis descritivas, mais difíceis se torna a percepção de semelhanças ou diferenças entre as amostras e,

conseqüentemente, a interpretação dos resultados. É neste contexto que se insere a análise multivariada.

Figura 14 – Esquema ilustrando uma comparação tridimensional entre as amostras.

No caso, a PCA consegue fazer com que as informações trazidas por m variáveis descritoras, que geram m eixos componentes, sejam observadas de uma forma simples, no plano ou no espaço, por exemplo. Este efeito é conseguido através de algumas combinações lineares na matriz de dados originais que descreve as amostras estudadas, dando origem a uma matriz de semelhança. Com base nesta matriz de semelhança é estabelecido um conjunto de eixos perpendiculares, ou *Componentes Principais*, que correspondem aos *autovetores* da matriz. As Componentes Principais possuem comprimentos que expressam a quantidade de informação que está sendo extraída do conjunto de dados experimentais. Estes comprimentos correspondem aos *autovalores* da matriz de semelhança. Também desta matriz é retirado um novo conjunto de dados que descreve os pontos-amostra relacionados ao novo sistema de eixos.

Para melhor compreensão da descrição, será resolvido um exemplo numérico que mostra como funciona a Análise de Componentes Principais. Consideremos uma amostragem de cinco peixes descritos por duas variáveis,

comprimento total (C1) e medida da cauda (C2). A Tabela 5 descreve os resultados simbólicos.

Tabela 5 – Dados simbólicos para cálculo da Análise de Componentes Principais.

Peixes	Comprimentos	
	C1	C2
P1	2	1
P2	3	4
P3	5	0
P4	7	6
P5	9	2

O primeiro passo para a Análise de Componentes Principais é encontrar a matriz de *Variâncias e Covariâncias*. Por definição, a Variância além de localizar o centro de uma nuvem de dados, é também uma medida da quantidade de variação destes dados com relação ao centro. A equação matemática que descreve esta grandeza estatística é dada por:

$$S_x^2 = \frac{1}{n - 1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1)$$

que é a soma dos desvios quadráticos médios. A Covariância é a medida da dispersão conjunta de duas variáveis, y_k e y_j , em torno de suas médias, m_k e m_j . Para um cálculo da matriz de Variâncias e Covariâncias, denominada de **S**, é utilizada a seguinte equação;

$$\mathbf{S} = (1/v) \mathbf{Y}' \bullet \mathbf{Y} \quad (2)$$

Onde Y é a matriz dos dados originais centrados na média, ou seja, $Y = y - m_y$. Neste caso, $m_{y1} = 5,2$ (média da coluna 1) e $m_{y2} = 2,6$ (média da coluna 2). Então, Y fica igual a:

$$Y = \begin{pmatrix} -3,2 & -1,6 \\ -2,2 & 1,4 \\ -0,2 & -2,6 \\ 1,8 & 3,4 \\ 3,8 & -0,6 \end{pmatrix}$$

Y' é a matriz transposta dos dados originais centrados na média. Esta matriz fica escrita como;

$$Y' = \begin{pmatrix} -3,2 & -2,2 & -0,2 & 1,8 & 3,8 \\ -1,6 & 1,4 & -2,6 & 3,4 & -0,6 \end{pmatrix}$$

A grandeza v representa os graus de liberdade da matriz, dados por $v = n - 1$. No caso, como o número de amostras é igual a 5, $v = 4$. Realizando as operações restantes, a matriz **S** fica igual a:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{v} Y' \cdot Y = \begin{pmatrix} \mathbf{8,2} & 1,6 \\ 1,6 & \mathbf{5,8} \end{pmatrix}$$

O traço da matriz **S**, ou seja, o somatório dos elementos da diagonal principal (em negrito) corresponde à Variância total dos dados, sendo esta igual a 14 ($8,2 + 5,8 = 14$).

O segundo passo no cálculo da PCA é encontrar os autovalores da matriz **S**, isto é, suas raízes intrínsecas. Lembremos que os autovalores correspondem aos

comprimentos dos eixos perpendiculares que ainda serão calculados. Para isto, será usada a equação (3), que define os autovetores.

$$| \mathbf{S} - \lambda \mathbf{I} | = 0 \quad (3)$$

Nesta equação $\mathbf{S}$ é a matriz de Variâncias e Covariâncias, $\mathbf{I}$ é a matriz Identidade e λ são os autovalores procurados. Substituindo os valores conhecidos na equação (3), monta-se o seguinte sistema:

$$\left| \begin{pmatrix} 8,2 & 1,6 \\ 1,6 & 5,8 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = 0$$

A resolução do sistema leva à equação do segundo grau;

$$\lambda^2 - 14\lambda + 45 = 0 \quad (4)$$

Que resolvida fornece os autovalores $\lambda_1 = 9$ e $\lambda_2 = 5$.

Pode-se observar que a soma de λ_1 e λ_2 é igual a 14, ou seja, igual ao traço da matriz $\mathbf{S}$, que corresponde à variância total dos dados. Em função disso, a variância total deve se distribuída entre λ_1 e λ_2 . Isto deve ser feito da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{ll} 14 & \text{_____} \quad 100\% \\ \mathbf{9} & \text{_____} \quad \mathbf{X} \end{array} \right.$$

Onde $X = 64,3\%$, que corresponde ao comprimento da Primeira Componente Principal. O mesmo deve ser feito com o segundo autovalor.

$$\left\{ \begin{array}{ll} 14 & \text{_____} 100\% \\ 5 & \text{_____} Y \end{array} \right.$$

Aqui, $Y = 35,7\%$, correspondendo ao comprimento da Segunda Componente Principal. Podemos afirmar por estes resultados que 64,3% da variância total é explicada pela Primeira Componente Principal e 35,7% pela Segunda Componente Principal.

O terceiro passo na Análise de Componentes Principais é encontrar os eixos perpendiculares, isto é, as Componentes Principais. Para tanto, é necessário calcular os autovetores da matriz S . A equação característica para isso é dada por:

$$[S - \lambda I] \cdot U = 0 \quad (5)$$

As variáveis, S , λ e I já foram descritas anteriormente, já U corresponde à matriz dos autovetores. Para cada um dos autovalores existem dois autovetores que comporão a matriz U . Substituindo o primeiro autovalor $\lambda_1 = 9$ na equação (5) teremos:

$$\begin{pmatrix} 8,2 - \lambda_1 & 1,6 \\ 1,6 & 5,8 - \lambda_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} U_{11} \\ U_{21} \end{pmatrix} = 0$$

Efetuando as operações matriciais encontraremos o seguinte sistema:

$$\begin{cases} -0,8 U_{11} + 1,6 U_{21} = 0 \\ 1,6 U_{11} - 3,2 U_{21} = 0 \end{cases}$$

A solução do sistema fornece os dois primeiros autovetores, $\mathbf{U}_{11} = 1$ e $\mathbf{U}_{21} = 0,5$.

Repetindo a operação para o segundo autovalor (λ_2) encontraremos os dois outros autovetores. As operações para $\lambda = 5$ ficam descritas por:

$$\begin{pmatrix} 8,2 - \lambda_2 & 1,6 \\ 1,6 & 5,8 - \lambda_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} U_{12} \\ U_{22} \end{pmatrix} = 0$$

Efetuando-se a operação matricial chega-se ao seguinte sistema:

$$\begin{cases} 3,2 U_{12} + 1,6 U_{22} = 0 \\ 1,6 U_{12} + 0,8 U_{22} = 0 \end{cases}$$

A resolução deste fornece os dois outros autovetores relacionado a λ_2 , $\mathbf{U}_{12} = -0,5$ e $\mathbf{U}_{22} = 1$. Com estes resultados podemos escrever a matriz $\mathbf{U}$ dos autovetores:

$$\vec{\mathbf{U}} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -0,5 \\ 0,5 & 1 \end{pmatrix}$$

Que normalizados a 1 passam a ser escritos da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{U}_1 & \mathbf{U}_2 \\ 0,894 & -0,447 \\ 0,447 & 0,894 \end{pmatrix}$$

Uma rápida verificação mostra que $\mathbf{U}_1$ e $\mathbf{U}_2$ são ortogonais. Isto garante independência dos eixos principais, ou seja, não há redundância de informações nas componentes. Esta afirmação pode ser verificada através do produto escalar dos dois vetores, indicada a seguir:

$$\cos \beta = \frac{\vec{\mathbf{U}}_1 \cdot \vec{\mathbf{U}}_2}{||\mathbf{U}_1|| \cdot ||\mathbf{U}_2||} = 0$$

Se $\cos \beta = 0$ o ângulo $\beta = 90^\circ$, ou seja, os eixos são ortogonais.

Os elementos da matriz de autovetores normalizados são os cossenos-diretores do ângulo α que o novo sistema de eixos, isto é, as Componentes Principais fazem com o sistema de origem. Então, o ângulo α é dado por:

$$\cos \alpha = 0,894 \rightarrow \alpha = 26^\circ 33'$$

O quarto passo é o cálculo das novas coordenadas dos pontos-amostra com relação ao novo sistema de eixos. Isto é feito utilizando-se a relação:

$$\mathbf{Y}_{n,m} \cdot \mathbf{U}_{m,m} = \mathbf{F}_{n,m} \quad (6)$$

Onde $\mathbf{F}_{n,m}$ é a matriz das coordenadas das n amostras sobre as m Componentes Principais, $\mathbf{Y}_{n,m}$ é a matriz dos dados originais centrados na média e $\mathbf{U}_{m,m}$ é a matriz dos autovetores normalizados. Substituindo as grandezas conhecidas na equação (6) encontramos os seguintes valores para os pontos-amostra:

$$\begin{pmatrix} -3,2 & -1,6 \\ -2,2 & 1,4 \\ -0,2 & -2,6 \\ 1,8 & 3,4 \\ 3,8 & -0,6 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0,894 & -0,447 \\ 0,447 & 0,894 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3,576 & 0 \\ -1,341 & 2,235 \\ -1,341 & -2,235 \\ 3,129 & 2,235 \\ 3,129 & -2,235 \end{pmatrix}$$

É importante destacar que não há perda de informações pelas novas coordenadas com relação aos dados originais. A PCA mantém a inércia dos pontos.

Resta agora verificar graficamente o efeito da Análise de Componentes Principais sobre os dados experimentais. Para isso, será apresentado um gráfico (Figura 15) com os dados originais apresentados na Tabela 5, na forma de C2 em função de C1.

Figura 15 – Gráfico sem tratamento estatístico dos dados experimentais, mostrando a medida da cauda em função do Comprimento total.

Na Figura 15 é difícil perceber se há relação de semelhança entre as amostras. A seguir, na Figura 16, é apresentado o efeito que a Análise de Componentes Principais exerce sobre o conjunto de dados experimentais.

Figura 16 – Representação gráfica do resultado da Análise de Componentes Principais sobre os dados experimentais.

Através de uma análise detalhada da Figura 16 é possível perceber o significado de cada passo no cálculo da PCA. Os autovalores de **S** correspondem ao comprimento dos eixos das Componentes Principais, e estes, por sua vez, correspondem aos autovetores da matriz **S**. Os autovetores são ainda responsáveis pela definição do ângulo α que o novo sistema de coordenadas perpendiculares, centrado na média, faz com o sistema original. Pode-se notar também que os novos pontos-amostra não mudam sua posição com relação ao sistema de coordenadas antigo. É por isso que é dito que a PCA mantém a inércia dos pontos, ou seja, não há perda de informações nos cálculos. A dificuldade em correlacionar os dados experimentais na Figura 15 é minimizada com o uso da PCA. Na Figura 16 é possível sugerir uma semelhança entre as amostras 4 e 5 (o que não acontece na Figura 15), pois estas ficam próximas quando observadas com relação à Primeira Componente Principal, que possui 64,3% das informações necessárias para a diferenciação entre as amostras.

A Análise de Componentes Principais será o método estatístico utilizado na verificação das respostas elétricas da língua eletrônica quando em contato com as substâncias de interesse.

IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – MATERIAIS

4.1.1 – Fabricação de novos tipos de sensores

Foi desenvolvido para esta tese um novo tipo de sensor, baseado na cromeação eletroquímica de pares de trilhas previamente desenhadas sobre placas utilizadas na construção de circuitos eletrônicos impressos. A motivação para este desenvolvimento veio da busca por sensores mais baratos, mais simples e mais robustos do que os encontrados na literatura. Os eletrodos são constituídos por dois dígitos de cromo metálico com um espaçamento de 0.1 mm entre eles. As dimensões de cada dígito são 27.25 x 2.40 x 0.04 mm. Numa primeira configuração cinco pares de dígitos metálicos foram depositados eletroquimicamente sobre trilhas preparadas por meio de litografia em uma placa de fibra de vidro compondo um único arranjo sensorial. Para utilizar as duas faces da placa e aumentar o número de eletrodos no arranjo, uma nova configuração foi desenvolvida. Assim, dez pares de dígitos metálicos foram depositados, sendo cinco pares de cada lado da placa, totalizando dez unidades sensoriais. Tanto o arranjo contendo cinco unidades sensoriais quanto o arranjo contendo dez unidades foram conectados a um soquete ligado por meio de uma fita *flat cable* a um conector DB 25 macho que fazia a ligação do dispositivo sensor à multiplexadora. A Figura 17 ilustra a placa contendo o arranjo sensorial com os cinco pares de dígitos, a tampa onde é encaixado o soquete, a cuba de acrílico onde a amostra líquida é armazenada para a medida e um esquema em detalhe de uma unidade sensorial.

Figura 17 – Esquema do sistema de medidas.

4.1.2 – Substâncias utilizadas na preparação de soluções dos paladares padrões

Algumas substâncias responsáveis pelos paladares doce, salgado e azedo foram utilizadas no estudo. A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) de massa molar 342,30 g/mol adquirida da Mallinckrodt foi usada para preparar uma solução de paladar doce. Foram utilizados o cloreto de sódio (NaCl) de massa molar 58,48 g/mol e o cloreto de potássio (KCl) com 74,5 g/mol, ambos adquiridos da Mallinckrodt, para soluções de paladar salgado. O ácido clorídrico (HCl), 36,46 g/mol, adquirido da Chemco, representou o paladar azedo. Não empregamos nenhum material para simular o paladar amargo. Todos os materiais apresentavam grau analítico de pureza. Água destilada foi empregada nas medidas elétricas e no preparo de soluções. Soluções estoque de altas concentrações para cada uma das substâncias descritas foram preparadas, e a partir dessas, por meio de diluições, soluções de concentrações mais baixas foram obtidas.

4.1.3 – Vinhos utilizados no estudo

Para o estudo de líquidos complexos foram utilizados os vinhos tintos Cabernet Sauvignon Miolo 2000, Merlot Miolo 2000, Cabernet Sauvignon Embrapa 1999, Cabernet Franc Embrapa 1999 e os vinhos brancos Chardonnay Salton 1999, Chardonnay Embrapa 1999, Riesling Salton 1998. De acordo com o estudo, foram utilizadas de duas a três garrafas de cada vinho.

4.1.4 – Soluções com íons de cobre

O metal pesado escolhido para o estudo foi o cobre em sua forma bimetálica Cu^{2+} . Uma solução desta substância foi obtida através da dissolução de sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de massa molar 249,68 g/mol da Mallinckrodt em água destilada. Preparou-se uma solução estoque de alta concentração e a partir desta, por meio de diluições, soluções de concentrações mais baixas foram obtidas.

4.1.5 – Amostras de água coletadas do meio ambiente

Amostras de água coletadas de diversos rios e lagoas do país foram analisadas com uma língua eletrônica. Foram estudadas amostras vindas do Rio Negro, Solimões e Tocantins, Lagoa de Araruama e Iriri no Rio de Janeiro, Lagoa do Óleo e barragem de Barra Bonita no estado de São Paulo, córregos do Monjolinho e Pirajú em São Carlos S.P.. Para a Lagoa do Óleo e Córrego do Pirajú foram realizadas coletas em diferentes pontos dos mesmos. Todas as amostras foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Irineu Bianchini Junior do departamento de Hidrobiologia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.1.6 – Solução polimérica

A POEA utilizada na construção dos filmes automontados (LBL) foi sintetizada nos Laboratórios da Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA) seguindo-se o procedimento descrito em [83]. As soluções de POEA para preparação de filmes automontados foram obtidas determinando-se a massa de polímero necessária para a concentração desejada. A esta quantidade de massa foram adicionadas aproximadamente dez gotas de acetona para uma melhor solubilização e posteriormente, o volume de água necessário. Esta solução ficou em agitação por dezoito horas, sendo finalmente filtrada em papel de filtro comum. A concentração escolhida para a solução polimérica de POEA foi de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Então, como a massa molar do tetrâmero do polímero é de 611 g/mol, para um volume de 100 mL foi utilizado 0,0611g de polímero. Soluções mais concentradas apresentam formação de aglomerados, o que inviabiliza o controle do processo de crescimento de filmes [84]. O ajuste do pH das soluções foi feito adicionando-se pequenas quantidades de 0,1M de HCl ou 0,1M de NH_4OH .

4.1.7 – Solução de Quitosana

A solução de quitosana foi preparada pela Dra. Rejane C. Goy no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) sob orientação do Prof. Sérgio P. Campana-Filho. Primeiramente a quitina foi extraída do exoesqueleto de caranguejo e submetida a uma desacetilação [30], resultando em quitosana com viscosidade molar média (Mv) de 170000 g/mol e grau de acetilação médio ($\overline{DA}$) de 10%. A concentração da solução de quitosana foi de 0,15%.

4.1.8 – Preparação de Nanopartículas de Quitosana

Foram preparados 100mL de uma solução 0,2% de quitosana em ácido metacrílico 0,5%. Após a preparação a solução de quitosana foi filtrada em

membrana de 0,45 μ m e medido o pH ($\text{pH} \cong 4,0$). Na reação de preparação das nanopartículas a solução de quitosana foi colocada num balão de fundo redondo em banho-maria a 70°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e uma vez atingida essa temperatura, 0,054g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissolvido em 5mL de água deionizada foram adicionados. Após 1 hora de reação, o balão foi colocado em banho de gelo e a suspensão foi armazenada em geladeira [85]. As nanopartículas de quitosana foram preparadas na Embrapa (CNPDIA) com a colaboração da Dra. Rejane Celi Goy.

4.1.9 – Solução de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

Esta solução é utilizada para eliminar impurezas das placas de vidro que possam prejudicar a aderência do filme. Foram preparados 100ml de uma solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3 v/v). Em 30mL de peróxido (colocado em banho de gelo) foram adicionados de forma lenta 70mL de ácido sulfúrico. A reação é exotérmica.

4.1.10 – Solução Aquosa de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) e H_2O_2

O objetivo desta solução é carregar negativamente as placas de vidro de modo que haja uma aderência eficiente do filme por atração das cargas opostas. Na preparação dessa solução foram adicionados 14,3mL de peróxido e 14,3mL de hidróxido de amônio em 71,5mL de água destilada, resultando numa solução de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 v/v/v).

4.2 - MÉTODOS

4.2.1 – Estudo da interação entre soluções de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana por espectroscopia UV-Vis.

Este estudo teve como objetivo observar a possibilidade de construção de filmes LBL mistos, ou seja, filmes gerados pela combinação entre soluções de POEA, nanopartículas de quitosana e quitosana. Para tanto, anteriormente à

fabricação dos filmes mistos, foram realizados ensaios para a investigação da interação entre as soluções dos diferentes materiais. As concentrações das soluções de POEA e nanopartículas de quitosana foram de $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e 0,02%, respectivamente. A solução de quitosana não necessitou ser diluída por se tratar de um líquido transparente, e sua concentração foi de 0,15%. Tanto para a investigação da interação da solução de POEA com nanopartículas de quitosana e POEA com quitosana foram utilizadas as proporções de 1:0.2, 1:0.5, 1:0.7, 1:1, 1:2, 1:4 e 1:8(v/v).

4.2.2 – Preparação dos filmes de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana

Para a construção dos filmes ultrafinos foi utilizada uma solução aquosa de POEA de concentração de $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ nos pHs 3 e 5; solução de quitosana 1,5% em ácido acético 3%; dispersão de nanopartículas de quitosana preparada conforme descrito em (4.1.6), na concentração 0,2%. As lâminas de vidro e quartzo sobre as quais foram depositados os filmes foram primeiramente imersas numa solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3 v/v) por 1 hora em ultra-som. Após lavagem com grande quantidade de água destilada as lâminas passaram para outro banho em ultra-som utilizando uma solução de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 v/v/v). Essa etapa de limpeza da superfície do substrato com soluções oxidantes não foi aplicada para os eletrodos de cromo, sendo estes lavados com água e detergente.

O processo de fabricação dos filmes ultrafinos consistiu nas seguintes etapas: **i)** a lâmina de vidro foi imersa na solução do polímero, **ii)** enxaguada por 15 segundos em uma solução destinada a retirar o excesso de material não adsorvido eletrostaticamente, denominada solução de lavagem, que possui pH igual ao da solução polimérica, **iii)** seca com um leve fluxo de nitrogênio gasoso; **iv)** novamente

imersa na solução de polímero, repetindo-se os processos de lavagem e secagem até a obtenção do número de camadas desejado.

Os tempos mínimos de deposição para cada material polimérico foram previamente determinados por cinéticas de deposição, na qual o substrato foi imerso nas soluções dos polímeros desejados por diferentes intervalos cumulativos de tempo. Inicialmente, as deposições ocorreram com intervalos de tempo de 5 segundos para cada imersão até que se completasse 1 minuto. A partir de então, os intervalos para as sucessivas imersões foram de 1, 2, 4, 12, 20 e 20 minutos, totalizando 60 minutos para a cinética. Após cada imersão do substrato foi realizada uma varredura em um espectrômetro de UV-Vis. Analisando a evolução dos espectros de absorção para diferentes tempos de imersão, foi determinado o menor tempo necessário para a deposição do polímero em estudo. Para a POEA o tempo mínimo para formação da primeira camada foi de 3 minutos e para quitosana e nanopartículas de quitosana o tempo encontrado foi de 8 minutos.

Utilizando-se dos tempos mínimos de deposição determinados para a POEA, quitosana, nanopartículas de quitosana e misturas, dez filmes com diferentes arquiteturas foram fabricados. Abaixo segue a nomenclatura e descrição de três categorias de filmes.

- **FILMES PUROS:** filme de quitosana, filme de dispersão de nanopartículas de quitosana, filme de POEA dopada e filme de POEA não dopada;
- **FILMES ALTERNADOS:** filme de POEA dopada alternado com quitosana, filme de POEA desdopada alternada com quitosana, filme de POEA dopada alternada com dispersão de nanopartículas e filme de POEA desdopada alternada com dispersão de nanopartículas;
- **FILMES DAS MISTURAS:** solução de POEA dopada + solução de quitosana, solução de POEA dopada + dispersão de nanopartículas de quitosana.

Filmes da mistura de POEA desdopada com quitosana e POEA desdopada com nanopartículas de quitosana não foram preparados, pois houve precipitação quando os materiais foram misturados.

4.2.3 – Espectroscopia Ultra-Violeta Visível (UV-Vis.).

Quando um feixe de luz branca passar através de uma cubeta de vidro cheia com um líquido, a radiação emergente será menos intensa que a incidente [86]. A diminuição da intensidade pode ser aproximadamente igual em todo intervalo de comprimento de onda ou pode apresentar diferente amplitude para diferentes cores. Essa perda é devida em parte a reflexões nas superfícies e em parte à dispersão por qualquer partícula em suspensão, mas, acima de tudo, é devida à absorção da energia radiante pelo líquido. Em soluções límpidas a dispersão pode ser reduzida a uma pequena quantidade com cuidados comuns. A amplitude com que a energia é absorvida pelo líquido é geralmente maior para algumas cores, que constituem a luz branca, que para outras, com o resultado de que o feixe emergente é colorido. A cor aparente da solução é sempre o complemento da cor absorvida. Assim uma solução que absorve na região do azul (de 465 a 480nm) parecerá amarela, a que absorve no verde, cor púrpura e assim por diante.

A absorção molecular na região no ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica das moléculas. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons dos orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Para muitas das estruturas eletrônicas esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta. Na prática, a espectrometria no ultravioleta é limitada, na maior parte, aos sistemas conjugados. Há uma vantagem na seletividade de absorção no ultravioleta: grupos

característicos podem ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável [87].

Entre as substâncias inorgânicas, a absorção seletiva pode ser esperada sempre que um nível de energia eletrônico não preenchido é coberto ou protegido por um nível de energia completo, geralmente formado por meio de covalências coordenativas com outros átomos. A absorção seletiva entre os compostos orgânicos é novamente relacionada a uma deficiência de elétrons na molécula. Compostos totalmente saturados não mostram absorção seletiva nas regiões do visível e ultravioleta. Compostos que contêm uma dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta distante (195nm para o etileno). As duplas ligações conjugadas produzem absorção a maiores comprimentos de onda. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde se observa a absorção.

Compostos ou polímeros com cadeias hidrocarbônicas saturadas contêm somente elétrons σ . Como a energia necessária para provocar uma transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é da ordem de 185kcal/mol, sendo disponível apenas no ultravioleta distante, os hidrocarbonetos saturados são transparentes nas regiões do ultravioleta próximo e do visível. Compostos com essas características podem ser usados como solventes [87].

Já os compostos ou polímeros saturados que contêm heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios, possuem elétrons não-ligantes (elétrons n ou p) além dos elétrons σ . A transição $n \rightarrow \sigma^*$ necessita menos energia do que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, porém, a maioria dos compostos pertencentes a esta classe ainda assim não absorvem no ultravioleta próximo. Os compostos que contêm elétrons π possuem ainda pares de elétrons não ligantes. Os grupos com elétrons π e n podem sofrer três tipos de transição $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. A absorção

fraca dos cromóforos isolados na região do ultravioleta próximo se deve à transição proibida $n \rightarrow \pi^*$ de baixa energia [87].

Com exceção de estruturas aromáticas, muitos polímeros sintéticos não absorvem na região do ultravioleta. Nestes casos, a detecção de pequenas quantidades de impurezas que absorvem na região do UV pode ser uma grande vantagem. Solventes como água, álcoois ou hidrocarbonetos saturados também não absorvem no UV e, portanto, podem ser utilizados para análises nesta região.

As aplicações se restringem, principalmente, à análise quantitativa e a identificação de aditivos como corantes, aceleradores, antioxidantes ou absorvedores de UV. A absorção no ultravioleta pode ser útil para determinar diretamente insaturações conjugadas em polímeros. Uma reação química preliminar pode desenvolver grupos funcionais que absorvam na região do ultravioleta. A absorbância de polímeros purificados é medida em solução de etanol. Este método é 1000 vezes mais sensível do que a acetilação com anidrido acético.

O aparelho utilizado nas análises de UV-Vis. foi um Espectrofotômetro Shimadzu modelo UVPC 2000. As soluções foram colocadas numa cubeta de quartzo e varridas de 900 a 400nm quando a POEA era o material de interesse e de 900 a 200nm quando a quitosana estava envolvida. Água destilada foi utilizada como referência. No caso dos filmes, os substratos com os materiais depositados foram colocados diretamente no porta amostras do espectrofotômetro. Para os filmes de quitosana e nanopartículas de quitosana o substrato foi uma lâmina de quartzo, ao invés do vidro, que foi utilizado para os filmes de POEA.

4.2.4 – Microscopia de Força Atômica

O funcionamento do Microscópio de Força Atômica (AFM) baseia-se na atração ou repulsão de uma sonda ultrafina pela superfície da amostra. Como a

força envolvida nesta interação é muito fraca, o sistema de medição deve ser ultra-sensível. A Figura 18 mostra o esquema básico de um AFM. Com a varredura da superfície da amostra (considerada aqui como plano X, Y) pelo sistema piezoelétrico, o cantilever desloca-se na direção do eixo Z (de acordo com a rugosidade da superfície) e este deslocamento é monitorado por um sistema de deflexão de laser e fotodiodo.

Figura 18: Ilustração do princípio de funcionamento do AFM.

Forças entre a agulha e a superfície da amostra causam deflexões da haste flexível, as quais são detectadas através de fotodetector, com a deflexão do feixe de laser [88]. Os componentes básicos do AFM estão explicados a seguir:

- *Sistema de varredura* – construído com cerâmica piezoelétrica, que é um dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma voltagem é aplicada entre seus eletrodos.
- *Sonda* – componente que interage com a superfície da amostra, cuja forma influencia grandemente na resolução da imagem. Elas são normalmente piramidais, triangulares ou cilíndricas; o ângulo da ponta varia de 15 a 50 graus, o diâmetro da ordem de dezenas de nanômetros e o comprimento da ponta é de alguns micrometros.

- *Cantilever* – é constituído de uma haste de silício ou nitreto de silício na qual a sonda permanece presa; tem comprimento de 0,1 a 0,5nm e espessura de $0,5 \times 10^{-3}$ a 5×10^{-3} nm. Suas principais propriedades são a constante de mola e a frequência de ressonância.
- *Sistema de controle* – controla a altura da sonda com relação à amostra. Esse controle deve ser muito eficiente, caso contrário, a sonda ou a superfície da amostra podem ser danificadas [89].

Para as análises de AFM os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro, em tamanho próprio para a análise no microscópio, seguindo-se o procedimento descrito no item 4.4.2. Os resultados foram obtidos com um microscópio de força atômica da linha Topometrix - Discoverer modelo TMX 2010 equipado com scanners de 7x7 e 70x 70 μm^2 de área de varredura. Utilizou-se o modo contato de varredura para obtenção das imagens. O conjunto haste-agulha utilizado foi de nitreto de silício (de formato em “V”). A constante elástica, k , do cantilever foi de $0,09 \pm 0,02$ N/m, nos quais os valores de comprimento das hastes e do raio da ponta, R , foram obtidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). A umidade do ar ficou em torno de 41% e a temperatura em torno de 25°C [90].

4.2.5 – Tamanho das Nanopartículas de Quitosana

O diâmetro médio das nanopartículas de quitosana foi determinado utilizando-se um analisador de partículas “FOQELS - Fiber Optical Quase-Elastic Light Scattering” da Brookhaven Instruments Corporation. O sistema obedece aos princípios da espectroscopia de correlação de fótons, em que se faz o uso de uma fibra ótica para incidir o feixe de laser e detectar a intensidade de luz espalhada ($\lambda = 532\text{nm}$, laser de neodímio, $\theta = 155^\circ$). A suspensão de nanopartículas de quitosana foi analisada na concentração 0,2%.

4.2.6 – Medidas elétricas

O equipamento utilizado para a aquisição dos valores de capacitância elétrica (parte imaginária da impedância) foi um Analisador de Resposta em Frequência e Fase SOLARTRON, modelo 1260, interfaceado a um computador PC por meio de uma placa GPIB, que permite a obtenção de espectros em uma faixa de frequência de 10 μ Hz a 32 MHz. O equipamento permite ainda a escolha da amplitude de perturbação, com valores que podem variar de 0 a 3V. O arranjo de unidades sensoriais foi conectado a uma multiplexadora construída pela Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA) que controla quantos sensores serão utilizados e quantos valores de capacitância serão adquiridos por unidade sensorial. Um microcomputador, por meio de um software especialmente desenvolvido também pelo CNPDIA, comanda os sinais enviados pelo analisador de impedância à multiplexadora que os distribuem às unidades sensoriais.

4.2.7 – Procedimento para a coleta de dados da Língua Eletrônica

4.2.7.1 – Procedimento para o estudo das soluções dos paladares padrões

Foram utilizados volumes de 50 mL de cada uma das soluções analisadas. Esses volumes foram colocados em uma cuba de acrílico construída especialmente para o acoplamento do arranjo sensorial. O esquema detalhado do arranjo sensorial utilizado na coleta dos dados pode ser visualizado no item 4.1.1. Um intervalo de 20 minutos foi aguardado antes de cada medida para estabilização do sistema. Para cada unidade foram realizadas dez medidas elétricas a uma tensão alternada de 50 mV nas frequências de 200, 400, 600, 800Hz e 1kHz. Varreduras elétricas também foram feitas no intervalo de 10Hz a 1MHz aplicando-se a mesma tensão alternada anterior. O experimento foi realizado a temperatura controlada e para isso todo o sistema ficou imerso em um banho térmico a uma temperatura de 25°C. A limpeza

do arranjo sensorial após a medida de cada solução foi feita com um jato de água de uma pisseta contendo água destilada. Entre uma amostra e outra, após a limpeza com água destilada, o arranjo foi secado com papel absorvente. No início e ao final de cada experimento foram realizadas medidas em água destilada ou em uma solução buffer da marca Tec-Lab Hexis Científica pH 7 para a verificação da reprodução dos dados coletados.

4.2.7.2 – Procedimento para o estudo das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nesse estudo a frequência de perturbação do sistema foi fixada em 200Hz e a tensão aplicada em 50mV. Os experimentos para a detecção do cobre em solução aquosa se dividiram em duas etapas. A primeira para detecção de soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 1, 5, 10, 20 e $50 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$, chamadas de altas concentrações. As unidades sensoriais foram imersas em um volume de 50mL de cada uma das soluções e as medidas efetuadas após um equilíbrio de 20 minutos. Foram realizadas três coletas de dados para cada concentração não seguindo uma ordem de repetição para evitar erros sistemáticos. Medidas em água destilada no início e no final de cada ensaio foram realizadas para verificar se os eletrodos ficaram contaminados pelo metal e se estavam limpos e aptos para reutilização. A segunda etapa consistiu na detecção de soluções de concentrações mais baixas. Um volume de 50mL de água destilada foi colocado na cuba de acrílico e nesta encaixada a tampa contendo o arranjo sensorial. A temperatura do sistema foi mantida em 25°C. Antes da contaminação da água ser iniciada foram realizadas dez coletas de dados contendo dez medidas elétricas cada uma. Entre uma coleta e outra um intervalo de tempo de 20 minutos foi aguardado. Após o período de estabilização foram realizadas contaminações “falsas” na água contida na cuba, onde apenas volumes conhecidos de água destilada no pH da solução de cobre (5,8) foram adicionados.

Essa simulação de contaminação teve como objetivo a validação dos resultados para as contaminações “reais”. Nesse último caso, 6 alíquotas das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações 10^{-5} , 10^{-3} e $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$ foram adicionadas. A tabela 6 descreve a concentração das soluções estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, os volumes das alíquotas utilizadas na contaminação e a correspondente concentração do meio contaminado. Após cada uma das adições um intervalo de tempo de 20 minutos foi aguardado para estabilização do meio. Na sequência, os dados elétricos foram coletados. Os volumes das alíquotas utilizadas nas contaminações falsas e reais foram introduzidos na cuba acrílica por meio de um orifício na tampa de encaixe do arranjo sensorial. Para isso uma micropipeta com capacidade volumétrica variável de $5\mu\text{L}$ a $50\mu\text{L}$ foi utilizada.

Tabela 6 – Descrição das soluções estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dos volumes utilizados para as contaminações e concentração de cobre do volume contaminado.

Concentração da solução estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (molL^{-1})	Volume da alíquota utilizada na contaminação (μL)	Concentração do volume contaminado (molL^{-1})
10^{-5}	5	10^{-9}
10^{-5}	50	10^{-8}
10^{-3}	5	10^{-7}
10^{-3}	50	10^{-6}
10^{-1}	5	10^{-5}
10^{-1}	50	10^{-4}

4.2.7.3 – Procedimento para o estudo dos vinhos

Para a diferenciação dos vinhos o procedimento de medida foi análogo àqueles adotados para as medidas com soluções de paladares padrões e soluções

de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Nesse experimento a temperatura do vinho foi mantida em 18°C por meio do banho térmico.

4.2.7.4 – Procedimento para o estudo de amostras de águas coletadas do meio ambiente

No estudo das amostras de águas coletadas do meio ambiente a temperatura das amostras foi mantida em 25°C. Foram mantidos os valores de 50mV para a tensão alternada e 200Hz para a frequência de perturbação do sistema. O volume de água utilizado nas medidas foi de 50mL. Nesse estudo o arranjo de eletrodos de cromo utilizado foi o de face simples e sem filme depositado.

4.2.8 – Montagem do arranjo sensorial

Os ensaios realizados para a diferenciação dos paladares básicos, vinhos e amostras de água do meio ambiente foram realizados utilizando-se arranjos constituídos de unidades sensoriais simples (uma única face) e sem filmes. Para as medidas de detecção de cobre em água foram utilizados dois arranjos sensoriais do tipo dupla face, denominados conjuntos A e B. Cada um continha dez unidades sensoriais, cinco em cada face. Para a deposição do material polimérico as unidades foram desmembradas resultando em cinco unidades de eletrodos dupla face. Então, duas unidades sensoriais de um mesmo conjunto (frente e verso) receberam o mesmo tipo de filme. A princípio os conjuntos foram utilizados na detecção do cobre com suas superfícies limpas, ou seja, sem sofrer deposição de material polimérico. Em seguida, os diferentes tipos de filmes foram depositados e novamente os conjuntos foram aplicados na detecção do metal em solução aquosa. Esse procedimento foi adotado para a comparação das respostas fornecidas pelos conjuntos quando utilizados limpos (sem filme depositado) e com filmes

depositados sobre sua superfície. A tabela 7 mostra o tipo de filme que cada conjunto recebeu.

Tabela 7 – Descrição dos arranjos sensoriais utilizados na detecção do cobre.

Conjunto	Unidade sensorial	Tipo de filme depositado
A	1 e 6	POEA pH 3
A	2 e 7	POEA pH 5
A	3 e 8	POEA dopada alternada com quitosana
A	4 e 9	POEA desdopada alternada com quitosana
A	5 e 10	LIMPO
B	1 e 6	Quitosana
B	2 e 7	Nanopartículas
B	3 e 8	POEA dopada alternada com nanopartículas
B	4 e 9	POEA desdopada alternada com nanopartículas
B	5 e 10	LIMPO

4.2.9 – Análise dos dados

Para a avaliação das informações obtidas por todas as unidades sensoriais que compunham a língua eletrônica foi utilizado um método estatístico conhecido como Análise de Componentes Principais, ou simplesmente PCA (do inglês “*Principal Component Analysis*”) [81], apresentado no Capítulo III.

V – LÍNGUA ELETRÔNICA COM ELETRODOS SEM FILME

5.1 – Eletrodos sem filme – Nova tecnologia para sensores

A busca por sensores mais simples, mais robustos e baratos do que os encontrados na literatura motivou o desenvolvimento de uma nova tecnologia para os eletrodos que compõem o arranjo sensorial da língua eletrônica. A descrição completa dos eletrodos está no item 4.1.1. A possibilidade de uso de uma língua eletrônica sem qualquer material depositado na superfície dos eletrodos colabora para a inovação da tecnologia já relatada na literatura.

5.1.1 – Testes iniciais com os novos sensores de face simples

O estudo teve como meta inicial verificar a resposta elétrica de cada um dos cinco eletrodos de face simples, ou seja, de cada uma das cinco unidades sensoriais que compunham o arranjo. Em função disso, foi utilizada uma solução de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl onde o arranjo foi imerso procedendo-se a coleta dos dados. Curvas de capacitância elétrica versus frequência foram construídas aplicando-se um potencial senoidal com amplitude de 50 mV em um intervalo de 10Hz a 1MHz. Na Figura 19a e 19b o intervalo de frequência apresentado no gráfico foi de 10Hz a 10^4 Hz para uma melhor visualização dos resultados.

(a)

(b)

Figura 19 – Curvas de capacitância versus frequência para cada unidade sensorial.

As amostras foram soluções de NaCl (a) $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se observar na Figura 19 que cada uma das unidades sensoriais possui uma curva elétrica própria, apesar de todas apresentarem a mesma geometria e terem sido construídas da mesma forma. Deve-se ressaltar que nenhuma das unidades possui material polimérico ou de qualquer outro tipo depositado em sua superfície. Esta diferença na resposta elétrica se justifica pelo

fato de o método de deposição do metal que constitui o eletrodo sobre o substrato não ser uniforme, ocasionando pequenas diferenças de morfologia entre as unidades sensoriais. Por se tratar de um método de medida bastante sensível, a espectroscopia de impedância detecta estas diferenças e as exibem de maneira clara. Conseqüentemente, a resposta elétrica que o arranjo sensorial fornece pode ser utilizada como impressão digital para detectar substâncias com diferentes propriedades em meio líquido. O formato da curva revela que os valores de capacitância diminuem com o aumento da frequência e que, comparando as Figuras 19a e 19b, aumentam para concentrações molares maiores.

Os valores de capacitância podem ser adquiridos em uma única frequência, cuidadosamente escolhida de modo que se trabalhe em uma região do espectro, que forneça boa distinção entre os valores coletados para diferentes soluções em estudo [53]. Este procedimento facilita não só a aquisição de dados como torna prática a aplicação tecnológica [91]. A Figura 20 ilustra o valor da capacitância medida a 200Hz para cada unidade sensorial em soluções de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos paladares salgado (NaCl e KCl), azedo (HCl) e doce (sacarose) a uma temperatura de 25°C.

(a)

(b)

Figura 20 – Capacitância de cada unidade sensorial medida na frequência de 200Hz e 50 mV, para soluções com $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de diferentes paladares a 25°C .
(a) NaCl, KCl, HCl e sacarose, (b) NaCl, KCl e HCl e (c) sacarose.

(c)

Figura 20 – Capacitância de cada unidade sensorial medida na frequência de 200Hz e 50 mV, para soluções com $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes paladares a 25°C.
(c) sacarose.

A Figura 20a ilustra a diferença em capacitância para as soluções aquosas eletrolíticas das substâncias que constituem os paladares (NaCl, KCl e HCl), isto é, aquelas que se dissociam em meio aquoso originando um cátion e um ânion, daquele que não se dissocia, a sacarose. Respostas distintas foram obtidas para todos os paladares estudados, devendo ser chamada a atenção na Figura 20b para a diferenciação entre as duas substâncias que caracterizam o paladar salgado, NaCl e o KCl. Mesmo para a sacarose que não se dissocia em meio aquoso foi possível obter uma curva característica, Figura 20c.

Como já comentado, a partir da Figura 20 nota-se uma curva característica para cada substância associada a um paladar. Em função disso, foram construídas curvas de capacitância versus frequência para os valores obtidos por cada unidade sensorial a uma frequência de 200Hz em diferentes concentrações ($50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de NaCl, KCl, HCl e sacarose. A Figura 21 descreve o resultado.

Cada substância associada a um paladar mantém uma curva padrão, independentemente da concentração utilizada. Isto mostra que o arranjo sensorial cria uma impressão digital para a substância analisada. É observada grande diferença no eixo da capacitância da sacarose com relação às outras substâncias. Nota-se ainda que as unidades sensoriais apresentam valores de capacitância distintos para cada substância com concentrações iguais. Isto é mais bem ilustrado na Figura 22, que traz a capacitância de cada unidade sensorial medida a 200Hz para soluções de NaCl, KCl, HCl e sacarose na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se que uma única unidade sensorial pode fazer a distinção entre as quatro substâncias utilizadas, mas a utilização em conjunto das outras 4 unidades aumenta a riqueza de informações sobre o sistema em estudo. Isto está de acordo com a literatura [53], em que é relatado que a combinação de diferentes unidades em um único arranjo além de aumentar o poder discriminatório do dispositivo, baixa o limite de detecção do sistema [55].

(a)

(b)

Figura 21 – Valores de capacitância medidos na frequência de 200Hz e 50 mV em cada unidade sensorial para diferentes concentrações molares ($50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de (a) NaCl e (b) KCl. Temperatura das amostras para coleta dos dados 25°C .

(c)

(d)

Figura 21 – Valores de capacitância medidos na frequência de 200Hz e 50 mV em cada unidade sensorial para diferentes concentrações molares ($50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de (c) HCl e (d) sacarose. Temperatura das amostras para coleta dos dados 25°C.

Figura 22 – Capacitância a 200Hz e 50mV para os paladares salgado (NaCl, KCl), azedo (HCl) e doce (sacarose) na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

5.1.2 – Escolha do intervalo de frequência

O equipamento utilizado no estudo, um Analisador de Impedância em Frequência e Fase Solartron 1260, oferece um intervalo de varredura para frequência entre $10 \mu\text{Hz}$ e 1 MHz . Foram escolhidas cinco frequências para a coleta dos dados, 200Hz, 400Hz, 600Hz, 800z e 1kHz, que estão numa região do espectro com variação significativa entre os valores de capacitância, como mostra a Figura 23.

De acordo com [92], quando a frequência tende para valores mais baixos ($f \rightarrow 0$) os efeitos do arranjo de espécies ionizadas que se forma na interface eletrodo-solução, região esta denominada dupla camada elétrica [93], dominam as respostas do sistema. Já para altas frequências ($f \rightarrow \infty$) a resposta do sistema é dominada pela capacitância dos eletrodos.

Figura 23 – Capacitância versus frequência. Região onde foram escolhidos os valores de frequência utilizados no estudo.

Valores de capacitância elétrica foram coletados nas cinco frequências escolhidas para soluções de NaCl, KCl, HCl e sacarose em várias concentrações. Os dados obtidos em cada frequência foram avaliados pela PCA e comparados para verificação do efeito da frequência sobre os resultados do arranjo sensorial. A seguir, serão apresentados os resultados para os paladares básicos utilizados, começando pela sacarose.

5.1.3 – Paladares Básicos

5.1.3.1 – Paladar doce (Sacarose)

Iniciando o estudo para os paladares básicos foram preparadas soluções nas concentrações de 50, 20, 10, 5, 1x10⁻³ mol L⁻¹, 1x10⁻⁶ mol L⁻¹, 1x10⁻⁹ mol L⁻¹ e 1x10⁻¹² mol L⁻¹ de sacarose caracterizando o sabor doce, e coletados os dados de capacitância elétrica das cinco unidades sensoriais que compunham o arranjo nas frequências de 200Hz, 400Hz, 600Hz, 800Hz e 1kHz. A Tabela 8 mostra os valores de capacitância a 200Hz para uma solução de sacarose de 50x10⁻³ mol L⁻¹, utilizados na análise de componentes principais.

Tabela 8 – Valores de capacitância obtidos com 5 unidades sensoriais a 200Hz para uma solução de sacarose de $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura da solução 25°C.

Unidade sensorial	1	2	3	4	5
Valores de capacitância (F)	4.98E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.10E-09	5.61E-09
	4.98E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.61E-09
	4.98E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.61E-09
	4.98E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.60E-09
	4.98E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.60E-09
	4.97E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.10E-09	5.59E-09
	4.97E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.60E-09
	4.98E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.60E-09
	4.97E-09	3.89E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.59E-09
	4.97E-09	3.73E-09	4.00E-09	5.11E-09	5.60E-09

A Figura 24 mostra a análise de componentes principais dos dados coletados por cada uma das unidades sensoriais para as concentrações de 50, 20, 10, 5 e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nas frequências de 200Hz e 1kHz. O arranjo de 5 eletrodos foi capaz de distinguir as diferentes concentrações de sacarose, apesar de esta substância não gerar grande quantidade de íons dissociados na água. Obteve-se uma boa pontuação na primeira componente principal, 79,6% em média, para todas as frequências estudadas. Houve também um aumento na dispersão dos dados de capacitância elétrica para todas as concentrações com o aumento da frequência, sendo 200Hz a frequência que apresentou menor dispersão e 1 kHz a que apresentou maior. Por meio destes resultados pode-se sugerir que a frequência de 200Hz fornece, para as concentrações apresentadas, o melhor poder de resolução, ou seja, uma distinção entre as concentrações de sacarose com a maior margem de segurança, haja vista o ocorrido a 1kHz, onde as concentrações de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ficaram misturadas.

$f = 200 \text{ Hz}$

$f = 1 \text{ kHz}$

Figura 24 - Análise de componentes principais sobre os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10, 5 e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ com amplitude de voltagem de 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.

A Figura 24 demonstra ainda que uma sequência ordenada de diluição das soluções foi percebida pelo arranjo, sendo $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ a concentração mais à

direita, com relação à primeira componente principal, seguida por $20 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $10 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. De acordo com esta afirmação, as concentrações de $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ inverteram suas posições. Isto pode estar relacionado ao fato de não haver grandes diferenças entre o sinal elétrico provocado por $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ para a solução de sacarose. Informações que não foram consideradas pela primeira componente principal foram utilizadas na segunda componente principal, com diferença significativa entre as duas concentrações, tornando possível a diferenciação.

As soluções de concentrações mais diluídas também foram analisadas pelo arranjo. A Figura 25 descreve o resultado para as concentrações de $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ e água destilada para as frequências de 200Hz e 1kHz. Os aglomerados nomeados *água 1* e *água 2* referem-se às medidas realizadas em água destilada antes e após o experimento. Esta repetição visava a verificar se ao término de uma série de medidas o arranjo voltaria reproduzir os dados iniciais em água destilada. O dado mais relevante da Figura 25 é que a diferença entre as duas amostras de água pura é até maior do que para algumas concentrações de sacarose, o que provavelmente aponta para o fato de a língua não ser capaz de distinguir soluções com concentrações tão baixas (1nM ou 1pM). De fato, há outras evidências de que não é possível detectar concentrações abaixo de $1 \mu\text{M}$ de sacarose. Na Figura 25 aparecem apenas os dados coletados a 200Hz e 1kHz, mas a dispersão dos dados com aumento da frequência também ocorreu para valores intermediários de frequência. Mesmo em 200Hz, a variância alcançada para a primeira componente principal é muito baixa (52,54%), sem garantia de que o arranjo fez distinção entre as pequenas concentrações e entre a água com uma margem de segurança confiável. Para a análise de componentes principais dos dados coletados a 1kHz o resultado não foi melhor, apesar de o valor alcançado

pela primeira componente ser maior, 77,04%. Este aumento foi provocado pela maior dispersão dos dados a essa frequência.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 1\text{kHz}$

Figura 25 – Análise de componentes principais para as concentrações de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ de sacarose e água destilada. Tensão 50mV. Temperatura das soluções 25°C .

A conclusão de que o dispositivo foi utilizado acima de sua capacidade de detecção, ou seja, as concentrações das soluções utilizadas ultrapassaram o limite

de detecção do arranjo sensorial, será corroborada por medidas de controle, em que é adicionada água em água, a serem apresentadas na seção 5.1.5.

5.1.3.2 – Paladar salgado (NaCl e KCl)

Na sequência de estudo dos paladares básicos foram preparadas soluções de cloreto de sódio nas concentrações de 50, 20, 10, 5, $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ caracterizando o paladar salgado, e coletados os dados de capacitância elétrica para as cinco unidades sensoriais nas frequências de 200Hz, 400Hz, 600Hz, 800Hz e 1kHz. Comparando os valores de capacitância para a sacarose e para o NaCl pode-se perceber uma diferença de duas ordens de grandeza entre eles, 10^{-9} para a sacarose e 10^{-7} para o NaCl. Esta diferença é devida ao fato de o NaCl se dissociar em meio aquoso fornecendo um cátion (Na^+) e um ânion (Cl^-). Desse modo, cargas a serem armazenadas passam a existir. Estas cargas provocam aumento na capacitância do sistema. A Figura 26 mostra a PCA para todas as concentrações preparadas a 200Hz e 1kHz, que resumem o ocorrido nas demais frequências.

Houve separação das soluções em todas as frequências, seguindo uma sequência ordenada de diluição quando observado o resultado através da primeira componente principal. À esquerda permaneceu a maior concentração, $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, seguida por $20 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $10 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A variância armazenada pela primeira componente principal para as frequências analisadas ficou em torno de 99,56%, ou seja, praticamente toda a informação necessária para a distinção entre as amostras está concentrada no primeiro eixo fatorial.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 1\text{kHz}$

Figura 26 - Análise de componentes principais sobre os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10, 5, $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ de NaCl e tampão nas para uma tensão de 50mV frequências de 200Hz e 1KHz. Temperatura das soluções 25°C.

Um pequeno aumento no valor alcançado pela primeira componente é observado com o aumento da frequência. Como no caso da sacarose, o aumento

da frequência de perturbação do sistema provocou pequena dispersão dos dados coletados, pouco visível para as concentrações mais altas, o que acabou colaborando para o incremento da variância nas frequências mais elevadas. O fato descrito ficará evidente quando forem apresentadas as análises feitas para as concentrações mais baixas.

Nesse experimento a água destilada utilizada para a verificação da reprodução dos valores de capacitância coletados no início e ao final dos ensaios foi substituída por uma solução tampão comercial. Este resultado está representado na Figura 26 por *ref 1* e *ref 2*, designando respectivamente, referência 1 à amostra medida no início do ensaio e referência 2 àquela analisada ao final. Pelo posicionamento de *ref 1* e *ref 2* no plano gerado pela PCA pode-se considerar o resultado proposto satisfatório. As menores concentrações salinas utilizadas ($1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$) ficaram agrupadas no mesmo local do plano da PCA, sugerindo que arranjo não apresentou resolução suficiente para diferenciá-las. A análise destas concentrações deve ser feita separadamente das demais, pois a grande diferença de concentração de NaCl reflete diretamente na intensidade do sinal elétrico fornecido pelas unidades sensoriais. Como a discrepância entre as capacitâncias para as maiores e as menores concentrações é de duas ordens de grandeza, a análise de componentes principais acabou por agrupar todas as concentrações menores do que $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ no mesmo ponto, visto que estes valores de capacitância são realmente muito parecidos, da ordem de 10^{-9} F , enquanto que para as demais concentrações os valores variam entre 10^{-7} F e 10^{-8} F .

A seguir são apresentadas as análises de componentes principais para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ nas frequências anteriormente mencionadas. Para a PCA realizada com os dados das concentrações mais altas de NaCl, Figura 26, observa-se leve dispersão dos valores de capacitância com o

aumento da frequência. Já na Figura 27 fica evidente a queda de qualidade dos dados coletados para as baixas concentrações com o aumento da frequência. Pode ser visto que a frequência de 200Hz fornece valores com menor dispersão do que em 1kHz. A PCA para os dados coletados na menor frequência possui 99,8% das informações disponíveis para a diferenciação quando somadas a primeira e a segunda componentes principais. Sozinha, a primeira componente agregou 65,35% da variância total, um valor baixo apesar da separação entre as concentrações observada no gráfico. Isto indica que, como no caso da sacarose, o arranjo sensorial foi submetido a uma tarefa que ultrapassou sua capacidade de detecção.

A baixa dispersão entre os valores de capacitância elétrica coletados a 200Hz para uma dada concentração resultou na separação gráfica observada. Na PCA realizada para os dados coletados a 1kHz observa-se o máximo de dispersão dos dados para as frequências estudadas. O valor alcançado para a soma da primeira com a segunda componente principal foi de 62,92% da variância total, quase o mesmo valor alcançado somente pela primeira componente da PCA realizada para 200Hz. Este fato tornou impossível a diferenciação entre as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e 1×10^{-12} molL⁻¹ de NaCl quando analisadas a 1kHz.

Por meio destes experimentos para o NaCl ficou evidenciado que para concentrações até 1×10^{-6} molL⁻¹ tanto 200Hz quanto 1kHz apresentaram resultados satisfatórios na diferenciação das soluções. Já para o caso das concentrações menores do que 1×10^{-6} molL⁻¹ nenhuma das frequências utilizadas apresentou resultado satisfatório na diferenciação.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 1\text{kHz}$

Figura 27 - Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ de NaCl a uma tensão de 50mV nas frequências de 200Hz e 1KHz. Temperatura das soluções 25°C.

Mais uma substância que caracteriza o paladar salgado foi utilizada, o cloreto de potássio (KCl). Soluções deste sal foram preparadas nas concentrações

de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Da mesma maneira que nos estudos anteriores, foram coletados valores de capacitância elétrica nas frequências de 200Hz, 400Hz, 600Hz, 800Hz e 1kHz. A seguir serão apresentadas as análises de componentes principais para capacitâncias a 200Hz e 1kHz, pois estas duas frequências resumem o ensaio realizado.

A Figura 28 permite observar que as duas frequências apresentadas podem ser aplicadas na diferenciação das concentrações estudadas, pois nos dois casos o valor agregado pela primeira componente principal chegou praticamente a 100% da variância total. Este valor indica que a distinção apresentada entre os diferentes grupos exibe alta confiabilidade de acerto. Como no estudo do NaCl, pode ser observado que ocorreu leve dispersão dos valores de capacitância entre os elementos de um mesmo grupo com o aumento da frequência (1kHz), o que não atrapalhou o poder discriminatório do dispositivo para as concentrações utilizadas. Esta pequena dispersão causou um incremento na variância da primeira componente principal na PCA de 1kHz.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 1\text{kHz}$

Figura 28 - Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de KCl a uma tensão 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.

5.1.3.3 – Paladar azedo (HCl)

Finalizando o estudo para os paladares básicos foi utilizado o ácido clorídrico (HCl) para caracterizar o sabor azedo. Soluções de HCl foram preparadas

nas concentrações de 50, 20, 10, 5, $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ e coletados os dados de capacitância elétrica para as cinco unidades sensoriais nas frequências de 200Hz, 400Hz, 600Hz, 800Hz e 1kHz. Todos os valores de capacitância elétrica para as concentrações estudadas foram avaliados pela análise de componentes principais. A seguir serão apresentadas as análises para os valores de capacitância obtidos a 200Hz e 1kHz.

A Figura 29 mostra que para as concentrações até $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ todas as frequências estudadas forneceram dados satisfatórios para uma diferenciação segura entre as soluções. É importante destacar que o valor capturado apenas pela primeira componente principal em todos os casos foi, em média, 99,87% da variância total. Isto indica que os sinais elétricos caracterizaram muito bem cada uma das soluções estudadas. Foi observado também um incremento na variância da primeira componente principal conforme a frequência foi sendo aumentada. Isto, como para as substâncias já estudadas, pode estar relacionado a um leve aumento na dispersão dos dados, pouco percebido graficamente, mas sentido pelos eixos fatoriais.

Outro acontecimento revelado pelas PCAs foi a discreta variação na distância de separação entre a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e o conjunto $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ em função da frequência. Pode ser observada uma distância maior entre a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e o conjunto na frequência de 200Hz. O fato de que a coleta de dados na frequência de 200Hz pode estar fornecendo os valores de capacitância com menor dispersão e que melhor caracterizam as soluções analisadas será visto de forma mais clara no estudo realizado com as menores concentrações.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 1\text{kHz}$

Figura 29 - Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 50, 20, 10, 5 e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ de HCl a uma tensão de 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.

As soluções de concentrações $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ ficaram agrupadas no mesmo ponto do plano das PCAs da Figura 29. Isto se deve

à grande diferença entre os valores de capacitância coletados para as concentrações que vão até $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (10^{-6} , 10^{-7} F) e aquelas menores que $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (10^{-9} F). Quando estas grandezas são comparadas em conjunto, os menores valores ficam agregados num mesmo local. Por isso, eles devem ser analisados separadamente.

Diferentemente do ocorrido nas análises de componentes principais para as concentrações mais elevadas de HCl apresentadas na Figura 29, onde todas as frequências forneceram resultados satisfatórios para a separação entre as concentrações, a Figura 30 mostra que nenhuma das frequências ofereceu uma separação segura entre as amostras para concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$. Mesmo na frequência de 200Hz, onde há uma separação entre os aglomerados que caracterizam as diferentes concentrações, também é observada grande dispersão dos pontos de cada aglomerado. Para o HCl também ocorreu dispersão dos valores de capacitância com o aumento da frequência, como pode ser observado a 1kHz, onde a variância acumulada pelas duas primeiras componentes atingiu apenas 67,64% da variância total.

Nas análises de componentes principais para as concentrações abaixo de $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ foram incluídos valores de capacitância coletados em água destilada. A seguir, na Figura 31, são mostrados os resultados para os valores obtidos a 200Hz e 800Hz. Valores de capacitância também foram coletados nas frequências de 400Hz, 600Hz e 1kHz, e todos os resultados são semelhantes aos de 200Hz e 800Hz.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 1\text{kHz}$

Figura 30 - Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ de HCl a uma tensão de 50mV nas frequências de 200Hz e 1kHz. Temperatura das soluções 25°C.

Nota-se na Figura 31 grande dispersão dos dados já em 200Hz e um pequeno valor agregado para a primeira componente principal, 63,88% da variância total, impossibilitando o reconhecimento das concentrações analisadas. O valor

acumulado pelas duas primeiras componentes para a frequência de 800Hz foi de apenas 50,70% da variância total, sendo a primeira componente responsável por 27,49% da soma. Nessa frequência, em função da grande dispersão dos dados, as concentrações ficaram misturadas, impossibilitando a separação entre elas.

$f = 200\text{Hz}$

$f = 800\text{Hz}$

Figura 31 - Análise de componentes principais para os dados coletados pelo arranjo de sensores para as concentrações de 1×10^{-6} , 1×10^{-9} , $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ de HCl e água destilada a 50mV nas frequências de 200Hz e 800Hz. Temperatura das soluções 25°C.

5.1.4 – Diferenciando os paladares

Os resultados apresentados indicaram que o arranjo de cinco unidades sensoriais face simples foi eficiente na detecção das concentrações em solução aquosa de algumas substâncias que caracterizam os paladares básicos. Até aqui, os resultados com as substâncias que caracterizam os paladares foram apresentados isoladamente. A seguir, serão exibidas as análises feitas para a diferenciação entre paladares em diferentes concentrações e frequências. A Figura 32 mostra resultados para a concentração de $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, KCl, HCl e sacarose na frequência de 200Hz, pois tanto 200Hz quanto 1kHz forneceram valores de capacitância satisfatórios para a separação entre os paladares. Observa-se que as substâncias que caracterizam o paladar salgado (NaCl e KCl) foram diferenciadas. É possível separar os paladares somente com a primeira componente principal, desprezando-se a segunda componente, em função da alta variância agregada por esse eixo, 99% da variância total.

De acordo com as capacitâncias elétricas fornecidas a 200Hz para os paladares na concentração de $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, os valores médios podem ser organizados em ordem decrescente, sendo $14,10 \times 10^{-7} \text{ F}$ para o HCl, $10,06 \times 10^{-7} \text{ F}$ para o KCl, $6,75 \times 10^{-7} \text{ F}$ para o NaCl e $4,71 \times 10^{-9} \text{ F}$ para a sacarose. Da esquerda para a direita esta é a ordem apresentada pela PCA na Figura 32, indicando que a substância que causa o maior sinal elétrico é o HCl, seguido pelo KCl, NaCl e por último pela sacarose que não forma eletrólito. O mesmo estudo de diferenciação entre os paladares foi realizado para as concentrações de 20 e $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sendo igualmente satisfatórios os resultados para os dois casos.

$f=200\text{Hz}$

$f = 200\text{Hz}$ – Visualização através de PC1

Figura 32 – Análises de componentes principais mostrando a diferenciação entre os paladares azedo (HCl), salgado (NaCl e KCl) e doce (sacarose) na concentração de $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ a 50mV na frequência de 200Hz. A PCA também é apresentada utilizando-se apenas a primeira componente principal.

Foi observada uma dificuldade na diferenciação entre o HCl e o KCl para a concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A Figura 33 retrata o resultado, com o HCl e o KCl ocupando praticamente a mesma posição no plano da PCA para 200Hz,

permanecendo distantes do NaCl e da sacarose. O valor médio de capacitância elétrica obtido pelas cinco unidades sensoriais para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl a 200Hz foi de $2,52 \times 10^{-7} \text{ F}$, ficando em $2,50 \times 10^{-7} \text{ F}$ o valor médio para o KCl nas mesmas condições. Este resultado levantou duas suspeitas: a primeira sugere que o arranjo pode não ter sido sensível o suficiente para diferenciar HCl do KCl na concentração estudada, e a segunda indica que em função dos valores da sacarose serem de duas a três ordens de grandeza menores do que os valores do HCl e do KCl, a PCA acabou agrupando os paladares azedo e salgado.

Para a verificação da primeira hipótese, foi realizada uma análise de componentes principais dos dados coletados a 200Hz para o HCl e o KCl. A Figura 34 descreve o resultado, indicando a possibilidade de separação. Deve ser chamada a atenção para a variância agregada pela primeira componente principal, 81,37% da variância total. Este valor não pode ser considerado satisfatório se comparado à variância da primeira componente principal dos gráficos que descrevem os resultados para as concentrações de $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, que, em média, agregaram 99,28% da variância total. A separação entre as amostras ocorreu, mas com baixo nível de confiança. Portanto, as duas hipóteses sugeridas podem ser consideradas neste caso. A primeira, de que o arranjo de unidades sensoriais pode não ter apresentado sensibilidade suficiente para diferenciar as amostras na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 200Hz, e a segunda, que em função da discrepância entre os valores do HCl e do KCl para a sacarose a PCA os agrupou, aumentando a impressão de falta de sensibilidade. Estes resultados indicam que os valores de capacitância foram coletados bem próximos do limite de resolução do dispositivo.

$f = 200\text{Hz}$

Visualização através de PC1

Figura 33 – Análises de componentes principais mostrando a diferenciação entre os paladares azedo (HCl), salgado (NaCl e KCl) e doce (sacarose) na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ a 50mV para a frequência de 200Hz. A Figura também apresenta uma visualização utilizando-se apenas a primeira componente principal. Temperatura das soluções 25°C.

Figura 34 – Análises de componentes principais mostrando a diferenciação entre o HCl e o KCl na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 200Hz.

Na Figura 35, foram colocadas na mesma PCA as concentrações de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, KCl, NaCl e sacarose. Como relatado anteriormente, por não formar eletrólito a sacarose apresenta valores de capacitância de duas a três ordens de grandeza menores do que as outras substâncias. Por isso, observa-se que todas as concentrações utilizadas para a sacarose ficaram agrupadas no mesmo ponto quando comparadas às demais substâncias. Nota-se também que as amostras foram agrupadas em função de suas concentrações iônicas.

$f = 1 \text{ kHz}$

$f = 1 \text{ kHz}$ – Visualização através de PC1

Figura 35 – Análises de componentes principais a 50mV em 1KHz para HCl, KCl, NaCl e sacarose nas concentrações de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A Figura também apresenta uma visualização utilizando-se apenas a primeira componente principal. Temperatura das soluções 25°C .

5.1.4.1 – Reprodutibilidade dos resultados

De acordo com [7] respostas estáveis e reprodutíveis são essenciais para cada unidade sensorial de um arranjo. Como as concentrações de um determinado paladar utilizadas no estudo foram preparadas em um mesmo dia através de diluições de um estoque, foi verificada a reprodução das respostas fornecidas pelo arranjo sensorial em diferentes dias escolhendo-se o NaCl para a repetição das análises. Foram realizados três experimentos com soluções de NaCl nas concentrações de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O segundo experimento se deu 50 dias após o primeiro e o terceiro experimento 7 dias após o segundo. Os resultados das análises de componentes principais sobre as concentrações de NaCl para os diferentes dias nas frequências de 200Hz e 1kHz podem ser vistos nas Figuras 36 e 37.

A Figura 36a mostra a boa reprodução dos dados fornecidos pelo arranjo de 5 unidades sensoriais para as soluções de NaCl na frequência de 200Hz. O bom resultado é garantido pelo alto valor alcançado pela primeira componente principal, 94,99% da variância total. É possível, portanto, utilizar apenas PC1 para separar as concentrações, como mostra a Figura 36b. A variância agregada pelo segundo eixo fatorial, 3,34% da variância total, não compromete o resultado e pode ser relacionada a dispersões esperadas em análises experimentais, como pequenas variações da temperatura das soluções, diferença na água destilada e nos volumes utilizados nas diluições, etc.

(a)

(b)

Figura 36 – Avaliação da reprodução dos valores obtidos a uma tensão de 50mV em 200Hz para as concentrações de 50, 20, 10 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl estudadas em diferentes dias designados por experimento 1 (exp 1), experimento 2 (exp 2) e experimento 3 (exp 3). (a) Plano da PCA e (b) Visualização através de PC1. Temperatura das soluções 25°C.

Deve ser mencionado que foram utilizadas três diferentes soluções estoque de $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, o que também pode ter colaborado para a dispersão dos resultados apresentada pela segunda componente. Para as análises feitas a 1kHz o resultado foi tão satisfatório quanto a 200Hz, sendo que os mesmos comentários podem ser aplicados.

Os três experimentos realizados com o NaCl na concentração de $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ foram analisados juntamente com os demais resultados das outras substâncias responsáveis pelos paladares utilizadas no estudo, ou seja, foram adicionados mais dois conjuntos de dados referentes ao NaCl $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A boa reprodução dos valores para este sal nos três experimentos pode ser observada mesmo em conjunto com as outras substâncias, como mostra a Figura 37. Pode-se ainda observar que os ensaios com $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de NaCl formaram um grupo afastado do $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de KCl, mostrando a diferenciação entre os dois sais.

(a)

(b)

Figura 37 – Análises de componentes principais a 1kHz para HCl, KCl, sacarose nas concentrações de 50, 20, 10 e 5×10^{-3} molL⁻¹ e três experimentos de NaCl na concentração de 5×10^{-3} mol L⁻¹. (a) Visualização do plano da PCA e (b) visualização utilizando-se apenas a primeira componente principal. Temperatura das soluções 25°C.

5.1.5 – Limite de detecção do arranjo sensorial

A fim de provar que a sensibilidade cruzada obtida com o arranjo de unidades sensoriais sem filme poderia ser útil na diferenciação de amostras com baixo limite de detecção, foi realizada uma série de experimentos, incluindo experimentos de controle, para a detecção de substâncias. Para isso, foi testada a habilidade de detecção do arranjo sensorial para concentrações que variaram de $10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ a $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ para o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A Figura 38 resume o experimento onde ocorreram contaminações chamadas “falsas” e as contaminações verdadeiras com o metal. Como resultado para o ensaio foi apresentado o estudo de apenas uma das unidades sensoriais que compunham o arranjo, visto que o comportamento das demais foi semelhante. Após a estabilização do sistema, que corresponde à medida de número 31, os volumes de água pura e solução aquosa de cobre foram adicionados. Das figuras nota-se que a primeira concentração de cobre a ser detectada com segurança foi a de $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, visto que as concentrações de $10^{-9} \text{ molL}^{-1}$, $10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ e $10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ainda se confundem com a oscilação dos dados elétricos coletados para a água. Além disso, a partir dos valores de capacitância elétrica coletados por todas as unidades sensoriais para as contaminações verdadeiras, foram realizadas PCAs para a verificação do resultado.

(a)

(b)

Figura 38 – Comparação entre contaminações verdadeiras (adições de volumes aquosos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e contaminações falsas (adições de volumes de água) para verificação do limite de detecção. Concentrações dos volumes contaminados: (a) $10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e (b) $10^{-8} \text{ molL}^{-1}$. Tensão alternada 50mV e frequência 200Hz. Temperatura 25°C.

(c)

(d)

Figura 38 – Comparação entre contaminações verdadeiras (adições de volumes aquosos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e contaminações falsas (adições de volumes de água) para verificação do limite de detecção. Concentrações dos volumes contaminados: (c) $10^{-7} \text{ molL}^{-1}$, (d) $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$. Tensão alternada 50mV e frequência 200Hz. Temperatura 25°C.

(e)

(f)

Figura 38 – Comparação entre contaminações verdadeiras (adições de volumes aquosos de CuSO₄•5H₂O) e contaminações falsas (adições de volumes de água) para verificação do limite de detecção. Concentrações dos volumes contaminados: (e) 10⁻⁵ molL⁻¹ e (f) 10⁻⁴ molL⁻¹. Tensão alternada 50mV e frequência 200Hz. Temperatura 25°C.

(g)

Figura 38 – Comparação entre contaminações verdadeiras (adições de volumes aquosos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e contaminações falsas (adições de volumes de água) para verificação do limite de detecção. Concentração do volume contaminado: (g) $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Tensão alternada 50mV e frequência 200Hz. Temperatura 25°C.

A Figura 39a mostra que em função da diferença na ordem de grandeza dos valores de capacitância para a concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e as demais, esta última ficou isolada no plano da PCA, causando a não diferenciação entre as outras concentrações e a água. Esse fato gerou para a primeira componente principal um valor de 99,98% de variância. Na Figura 39b a concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi retirada da análise, propiciando uma observação da diferenciação entre as amostras aquosas contaminadas com cobre. Deve ser destacado que a concentração de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ foi (Figura 38d), dentre as menores concentrações estudadas, a que mais se distanciou do grupo das amostras de água ultrapura, levando a crer que esse seria o limite de detecção do arranjo. Nesse último caso, o valor agregado pela primeira componente principal foi de 75,45% de variância, um valor menor do que aquele apresentado na Figura 39a, quando a concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ fazia parte da análise. Essa queda deveu-se à semelhança entre os valores de capacitância para as concentrações analisadas. É observada também

uma diferenciação entre os conjuntos de água medidos na estabilização do sistema. É sabido que a água sofre um efeito de envelhecimento ao ficar exposta ao meio ambiente, em função da difusão do dióxido de carbono. Esse efeito altera o valor do pH da água, sendo essa alteração sensivelmente percebida pelas medidas elétricas.

A explicação para a alta sensibilidade do arranjo sensorial pode residir numa forte dependência das propriedades elétricas da superfície entre o líquido e o meio próximo à interface. Isso é semelhante ao encontrado em [94], onde é afirmado que as medidas do seio da solução não seriam suficientes para detectar impurezas na água como seriam as medidas de superfície. Neste contexto, medidas de espectroscopia de força foram coletadas por um microscópio de força atômica (AFM) para a comprovação do envelhecimento da água exposta ao ar ambiente. A Figura 40a ilustra uma típica curva de força obtida em água sobre uma superfície de mica (pH~7), mostrando a presença de interações de van der Waals para tempos de exposição menores do que uma hora [95].

(a)

(b)

Figura 39 – Análise de componentes principais para as contaminações de cobre feitas em água ultrapura. (a) concentrações das soluções contaminadas com cobre: 10^{-3} mol/L , 10^{-4} mol/L , 10^{-5} mol/L e 10^{-6} mol/L e amostras de água ultrapura. (b) concentrações das soluções contaminadas com cobre: 10^{-4} mol/L , 10^{-5} mol/L e 10^{-6} mol/L e amostras de água ultrapura.

(a)

(b)

Figura 40 – (a) Típica curva de força obtida por um AFM para superfície de mica imersa na água. (b) Esquema mostrando o envelhecimento da água para diferentes períodos de tempo ($t' < t'' < t'''$).

A utilização do substrato de mica se deu em função de que no pH da água a dupla-camada elétrica é rapidamente estabelecida, ilustrando a importância dos fenômenos de interface. A presença de impurezas na célula de medida afeta a curva de força. O envelhecimento da água foi monitorado no tempo e o ocorrido

pode ser visualizado na Figura 40b. Para intervalos de tempo curtos a curva apresenta um mínimo para a distância entre a ponta de nitreto de silício ($\epsilon_{tip} = 7.4$, $\kappa_c = 0.03 \text{ Nm}^{-1}$) e a superfície plana da mica ($\epsilon_{mica} = 5.4$) [96], indicando uma predominância para a interação atrativa de van der Waals. Para intervalos de tempo mais longos, as forças da dupla-camada dominam a interação até que a curva de força torna-se puramente repulsiva (para t''').

A contribuição da dupla camada é repulsiva pela seguinte razão: É energeticamente favorável para a carga superficial ser rodeada por um meio com uma grande constante dielétrica como a água. Se a ponta se aproxima da região da dupla-camada ela se modifica. Como o material da ponta tem uma constante dielétrica menor do que a da água a situação é agora energeticamente desfavorável e a ponta é repelida pela dupla-camada elétrica [97]. O envelhecimento da água é acompanhado por uma mudança para valores menores de pH, que aumentam a carga da ponta de nitreto de silício (cujo ponto isoelétrico é pH 6.3 [97]), onde a mica está negativamente carregada. Como resultado ocorre um aumento na repulsão, a força da dupla-camada.

5.2 – Estudo de líquidos complexos (Vinhos)

Sabe-se que o vinho possui mais de 500 substâncias químicas naturais, incluindo álcoois, açúcares, ácidos, ésteres, etc., que sofrem uma infinidade de combinações produzindo aromas e sabores dos mais variados. Por isso, o vinho é considerado um líquido complexo. A análise de amostras complexas se faz necessária no estudo para a verificação do poder discriminatório do dispositivo sensor para bebidas que não estão resumidas a uma única substância. Para isto, vinhos tintos produzidos com as uvas Cabernet Sauvignon e Merlot, ambos safra 2000 fornecidos pela vinícola Miolo, e vinhos brancos produzidos com as uvas Chardonnay e Riesling, safras 1999 e 1998, respectivamente, cedidos pela vinícola

Salton, foram utilizados no estudo. Três garrafas de cada vinho foram analisadas, totalizando doze garrafas.

Na medida da terceira garrafa para os vinhos tintos Cabernet Sauvignon e Merlot o rótulo da bebida foi ocultado, sendo identificados aleatoriamente por vinho A e B. O experimentador que realizou a coleta dos dados o fez sem saber de qual vinho tinto se tratava. Por meio do banco de dados construído em função das medidas das garrafas 1 e 2 de cada um dos vinhos, procurou-se determinar quem eram os vinhos desconhecidos, se Cabernet Sauvignon ou Merlot. O resultado para esta “degustação às cegas” pode ser visto na Figura 41 para os dados coletados a 1kHz. Das Figuras 41a e 41b pode-se observar que os vinhos tintos foram separados dos brancos, sendo esta a informação mais relevante captada pela primeira componente principal, que agregou 99,71% da variância total. Deve ser lembrado que o maior diferencial dos vinhos tintos para os brancos quanto ao paladar é a ausência de taninos nos brancos. A visualização da PCA pode ser feita utilizando-se somente a primeira componente, Figura 41b, onde é possível observar os pequenos aglomerados de vinhos com as mesmas características, identificando que o vinho A se trata de um Merlot Miolo 2000 e que o vinho B de um Cabernet Sauvignon Miolo 2000.

O resultado foi comprovado quando revelado os rótulos ocultos das garrafas. A Figura 41 mostra ainda que os vinhos brancos foram agrupados de maneira coerente, permanecendo as três garrafas de Chardonnay Salton 1999 juntas, assim como as de Riesling Salton 1999. Na Figura 41a há uma dispersão da terceira garrafa do Riesling. Em função da baixa variância captada pela segunda componente principal esta variação pode ser desprezada, como pode ser verificado na Figura 41b.

(a)

(b)

Figura 41 – Análise de componentes principais para os vinhos Cabernet Sauvignon Miolo 2000 (CabSauv), Merlot Miolo 2000, Chardonnay Salton 1999 (Chard) e Riesling Salton 1998 (Ries). (a) Visualização em função das duas componentes. (b) Visualização em função de PC1. Dados coletados a 1KHz e temperatura da amostra 18°C.

Uma análise para os vinhos tintos e brancos é apresentada separadamente na Figura 42, sendo que a Figura 42a mostra que os vinhos originados das uvas Cabernet Sauvignon ficaram bem separados dos vinhos de uvas Merlot. Para os vinhos brancos, Figura 42b, também ocorreu separação, apesar de uma menor resolução, entre as garrafas dos Chardonnay e Riesling.

Outras seis garrafas de vinho foram incluídas no estudo, sendo duas de Cabernet Sauvignon Embrapa 1999, duas Cabernet Franc Embrapa 1999, duas Chardonnay Embrapa 1999. O resultado é mostrado na Figura 43. No total foram analisadas 14 garrafas de vinhos. Nota-se que houve distinção entre vinhos de mesma uva e diferentes marcas, como foram os casos do Cabernet Sauvignon Miolo 2000 e Cabernet Sauvignon Embrapa 1999 e entre os Chardonnay Salton 1999 e Embrapa 1999. A diferença entre a primeira garrafa, designada na figura pelo número 1, e a garrafa número 2 para um vinho de mesma uva, safra e fabricante se deu pelo fato de que as condições de armazenamento e estado de conservação da rolha afetam as características gustativas e olfativas do vinho.

Os valores de capacitância elétrica também foram coletados aplicando-se tensão alternada de 50mV a 200Hz, sendo o resultado satisfatório como no caso anterior. As duas frequências utilizadas no estudo apresentaram bons resultados quanto ao agrupamento de amostras semelhantes, onde também foi possível a identificação dos vinhos propositalmente ocultados.

(a)

(b)

Figura 42 – Análise de componentes principais para os vinhos (a) Cabernet Sauvignon Miolo 2000, Merlot Miolo 2000, garrafas 1, 2 e 3 e (b) Chardonnay Salton 1999 e Riesling Salton 1998, garrafas 1, 2, e 3. Dados coletados a 1KHz e temperatura da amostra 18°C.

Figura 43 – Análise de componentes principais dos dados para os vinhos Cabernet Sauvignon Miolo 2000, Merlot Miolo 2000, Cabernet Sauvignon Embrapa 1999, Cabernet Franc Embrapa 1999, Chardonnay Embrapa 1999, Chardonnay Salton 1999 e Riesling Salton 1998.

5.3 – Análise de águas

A língua eletrônica constituída de unidades sensoriais de eletrodos de cromo baseada em espectroscopia de impedância e associada à estatística multivariada foi utilizada na diferenciação de amostras de águas oriundas de diversos rios e lagoas do país. O arranjo sensorial utilizado foi de face simples e não recebeu a deposição de filmes. Para as medidas foi utilizado um volume de 50mL de cada amostra e aguardado um período de 20 minutos para estabilização do meio antes da coleta dos valores de capacitância elétrica. A tensão alternada aplicada foi de 50mV e os dados coletados na freqüência de 200Hz. A temperatura das amostras foi mantida a 25°C.

Na Figura 44 pode ser observada a análise de componentes principais realizada sobre os dados de capacitância coletados de amostras de diferentes localidades. Juntamente com as amostras vindas do meio ambiente, foi analisada uma amostra de água destilada para avaliar quais localidades teriam suas

características mais parecidas com a água pura. A amostra apresentada com Tijuco Alto refere-se a uma porção do Córrego do Monjolinho que já passou por propriedades rurais e começa a receber a poluição da área urbana de São Carlos. Por não receberem a influência dos agentes poluentes, outras duas porções do mesmo córrego (Ribeira e Catas Altas) ficaram bastante distantes do Tijuco Alto. As amostras identificadas como Pirajú e Embrapa P1 correspondem a diferentes pontos de coletas para o Córrego Monjolinho quando esse corta a propriedade da Embrapa Pecuária Sudeste (CPPSE - Embrapa). Levando-se em consideração o alto valor agregado pela primeira componente principal (99.33%), todos os pontos coletados podem ser considerados muito semelhantes, pois toda essa porção recebe o mesmo tipo de influência da fazenda que realiza pesquisas voltadas para o gado de corte e leite. A Lagoa do Óleo é conhecida por ter o menor índice de contaminação por poluentes urbanos. Ela também possui equilíbrio na quantidade de algas, que em excesso podem causar mau cheiro e gosto ruim. De acordo com o arranjo sensorial a Lagoa do Óleo é que mais se aproxima da amostra de água destilada, indicando sua melhor qualidade quando comparada às outras localidades.

Figura 44 – Análise de componentes principais para amostras do meio ambiente de diferentes localidades.

Amostras de águas coletada de diferentes localidades do país também foram analisadas. Na Figura 45 são apresentadas PCAs para as amostras do Rio Tocantins, Rio Negro, Rio Solimões, Lagoa Araruama e Irivi no Rio de Janeiro juntamente com amostras de córregos e barragens do estado de São Paulo. A amostra coletada para a Lagoa de Araruama foi a que mais se diferenciou das outras amostras. É sabido que esta lagoa tem um índice de eutrofização muito elevado, o que gera grande quantidade de algas na água, que por sua vez, altera as características de odor e gosto da mesma. Da mesma forma que se observa o distanciamento da amostra oriunda da Lagoa de Araruama, nota-se que as amostras da Lagoa do Irivi e Barra Bonita também ficam distantes do conjunto formado pelas demais amostras. O meio hipereutrofizado novamente gera uma explosão na quantidade de algas, ocasionando uma mudança na qualidade da água.

Figura 45 – Análise de componentes principais para amostras do meio ambiente de diferentes localidades.

Para melhor análise entre as localidades estudadas, as amostras da Lagoa de Araruama, Irivi e barragem de Barra Bonita foram retiradas da PCA. O resultado pode ser observado na Figura 46. As amostras identificadas como Monjolinho,

Piraju Embrapa P2 e Piraju Embrapa P7 correspondem a diferentes pontos de coletas do Córrego do Monjolinho. Em função da alta variância coletada pela PC1 é possível afirmar que as três amostras possuem as mesmas características elétricas.

Todas as amostras foram muito bem separadas, mostrando que a língua eletrônica foi capaz de detectar as diferenças nas propriedades elétricas de cada uma delas.

Figura 46 – Análise de componentes principais para amostras do meio ambiente de diferentes localidades.

5.4 – Conclusões

Unidades sensoriais formadas por trilhas de cromo depositadas eletroquimicamente sobre placas de circuito impresso constituíram o arranjo utilizado no estudo. O dispositivo apresentou resposta elétrica característica para as substâncias NaCl e KCl (paladar salgado), HCl (paladar azedo) e sacarose (paladar doce). Diferentes concentrações para a mesma substância também foram diferenciadas.

Os estudos para verificação dos efeitos da frequência sobre os dados coletados pelo arranjo mostraram que tanto a frequência de 200Hz quanto 1kHz

forneceram valores de capacitância que possibilitaram a diferenciação das substâncias analisadas nas concentrações de 50, 20, 10, 5 e $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Para as concentrações de $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $1 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ e $1 \times 10^{-12} \text{ molL}^{-1}$ não foram obtidos resultados tão satisfatórios quanto o primeiro. Para o caso do NaCl, KCl e HCl as maiores concentrações foram perfeitamente separadas com um alto nível de confiança para o resultado em qualquer uma das frequências estudadas. Já para o caso das menores concentrações estudadas o nível de confiança da separação foi baixo, não sendo possível afirmar que o arranjo sensorial foi capaz de fazer distinção entre as concentrações mais baixas. Foi possível observar a boa reprodução dos dados quando comparados os resultados de NaCl obtidos com até cinquenta dias de intervalo entre um ensaio e outro, mostrando que o dispositivo fornece dados reprodutíveis e confiáveis. Para as soluções aquosas de cobre o limite de detecção apresentado pelo arranjo sensorial de eletrodos de cromo sem filme depositado foi de $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.

Muito bons resultados foram obtidos na diferenciação e identificação de vinhos, onde vinhos tintos que tiveram os rótulos de suas garrafas ocultados propositalmente puderam ser identificados por meio do uso de um banco de dados coletados pelo arranjo sensorial.

Todas as amostras de águas de lagoas e rios oriundas de diferentes localidades do país foram muito bem separadas. Em comparação com amostras de outras fontes, a água da Lagoa do Óleo teve resposta mais próxima da água destilada, indicando que dentre as amostras analisadas foi a que possuía o menor índice de poluentes. O resultado indicou o enorme potencial que a língua eletrônica apresenta para as aplicações ambientais.

Do ponto de vista tecnológico, as duas principais contribuições deste trabalho foram a possibilidade de utilizar sensores só com metal depositado, sem filmes e sem eletrodos interdigitados, e a alta sensibilidade atingida. Os novos

sensores são muito mais baratos do que os obtidos com eletrodos interdigitados de ouro.

VI – PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DE UM ARRANJO COM FILMES POLIMÉRICOS

Os resultados do Capítulo 5 indicaram ser possível obter línguas eletrônicas a partir de eletrodos metálicos sem recobrimento com filmes, que obviamente traz redução de custos e provavelmente maior robustez para os arranjos sensoriais. Entretanto, sabe-se que a sensibilidade de uma língua eletrônica pode ser aumentada com uma escolha adequada de materiais que respondam fortemente aos líquidos analisados [98]. Isto é bastante enfatizado nos casos em que pelo menos uma unidade sensorial tem interações específicas, de reconhecimento molecular, com o analito, como em biossensores com antígenos imobilizados na unidade sensorial para detectar um anticorpo [99]. Duas classes de materiais que já foram comprovadas como úteis para línguas eletrônicas são os polímeros condutores e as quitosanas [63,100]. Por isso, neste trabalho de doutorado aproveitamos a colaboração com a Dra. Rejane C. Goy e o Prof. Sérgio P. Campana Filho do IQSC-USP, e produzimos línguas eletrônicas a partir desses materiais, cujos resultados serão apresentados neste capítulo.

6.1 – Eletrodos recobertos com filmes poliméricos

6.1.1 – Estudo da interação entre soluções de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana por meio de UV-Vis.

Anteriormente à fabricação dos filmes LBL, foi investigada a interação entre as soluções por meio de UV-Vis. Da Figura 47a, pode-se observar que a solução aquosa de POEA pura no pH 3 apresentou um pico de absorção em $\lambda = 778\text{nm}$, caracterizando-a como dopada. Após a adição da primeira alíquota da solução de

nanopartículas de quitosana (pH 3.8) o pico de absorção foi deslocado para $\lambda = 647\text{nm}$. Essa mudança para valores de comprimento de onda menores foi acompanhada por mudança na coloração da solução do polímero, que quando dopado se apresentava na cor verde, e após a adição das nanopartículas passou a apresentar a cor azul (desdopado). O efeito de desdopagem da POEA em contato com nanopartículas de quitosana pode estar relacionado a uma competição pelas cargas positivas ligadas à cadeia polimérica no estado dopado. A POEA provavelmente foi desprotonada pelos grupos COO^- da estrutura das nanopartículas. O aumento do volume de solução de nanopartículas de quitosana na mistura provocou deslocamento na banda da POEA até um valor mínimo de 530nm . Devido à diluição da solução de POEA, observou-se diminuição na intensidade do sinal da banda característica do polímero. O estudo também foi realizado para uma solução aquosa de POEA no pH 5 (desdopada), em que o efeito de deslocamento da banda da POEA para esse pH também foi observado (Figura 47b). Para essa condição de mistura das soluções foi observada, após um curto intervalo de tempo, a formação de agregados e precipitação do material, o que inviabilizou a construção de filmes LBL.

A solução de quitosana também foi misturada com solução aquosa de POEA e o resultado pode ser visualizado na Figura 48. A primeira diferença clara entre quitosana e dispersão de nanopartículas de quitosana na interação com POEA em solução aquosa pode ser observada na comparação entre as Figura 47a e 48. Diferentemente das misturas de soluções de POEA e nanopartículas de quitosana, onde ocorreram deslocamentos para a banda do polímero condutor, a mistura de POEA e quitosana não apresentou alteração alguma com relação a deslocamentos de banda. Houve apenas diminuição da absorbância, devido a uma menor quantidade de POEA na solução com a diluição da solução polimérica. A mistura de solução aquosa de POEA no pH 5 e quitosana (pH 3) não pode ser

avaliada devido à velocidade com que ocorreu a formação de agregados e precipitação do material.

(a)

(b)

Figura 47 – Estudo de UV-Vis para as misturas das soluções de POEA e nanopartículas de quitosana. (a) solução aquosa de POEA no pH 3 e (b) solução aquosa de POEA no pH 5.

Figura 48 – Estudo de UV-Vis para as misturas das soluções de POEA e quitosana ambas no pH 3.

A Figura 49 mostra espectros de UV-Vis. para soluções de POEA dopada no pH 3, POEA desdopada no pH 9 e da mistura POEA (pH 5) com dispersão de nanopartículas de quitosana. Observa-se um intervalo de comprimento de onda para o estado de dopagem da POEA definido por $\lambda = 778\text{nm}$ para o estado dopado (POEA pH 3) e limitado inferiormente a $\lambda = 567\text{nm}$ para o estado desdopado (pH 9). Para valores de pH acima de 9 a solução aquosa de POEA precipitou, ou seja, o mínimo valor de λ corresponde à condição máxima de desdopagem que a solução estudada apresentou para o estado de base esmeraldina [4]. O pico de absorção no espectro da mistura POEA com dispersão de nanopartículas foge ao intervalo mencionado, assumindo $\lambda = 524\text{nm}$, um valor menor do que o limite inferior do intervalo apresentado. O resultado sugere não apenas uma desdopagem, mas sim uma mudança no estado de oxidação da POEA, saindo esta do estado de base esmeraldina e passando para o estado chamado na literatura de pernigranilina [4]. É conhecido que a cor para esse estado é a roxa e que em função de sua

instabilidade química ele retorna após um curto intervalo de tempo para o estado mais estável (base esmeraldina) apresentando novamente a cor azul. Isso está de acordo com o observado experimentalmente.

Figura 49 – Espectros de UV-Vis. para as soluções de POEA dopada no pH 3, POEA desdopada no pH 9 e da mistura POEA (pH 5) com dispersão de nanopartículas de quitosana.

6.1.2 – Diâmetro médio das nanopartículas de quitosana

O diâmetro médio das nanopartículas de quitosana foi de $163,0 \pm 2,1$ nm, determinado com um analisador de partículas “FOQELS - Fiber Optical Quase-Elastic Light Scattering” da Brookhaven Instruments Corporation.

6.1.3 – Construção dos filmes finos LBL

6.1.3.1 – Determinação dos tempos mínimos de imersão do substrato para a deposição da 1ª camada de quitosana e nanopartículas de quitosana

Seguindo o procedimento descrito em 4.4.2 para a construção dos filmes LBL, foi inicialmente necessário determinar os tempos mínimos de imersão do

substrato em solução para o recobrimento ou formação da primeira camada dos materiais utilizados. De acordo com a literatura, a POEA possui um tempo mínimo para a formação da primeira camada de 3 minutos [101]. O valor para o tempo mínimo de deposição é determinado pela observação do gráfico da cinética de deposição do material. A quitosana apresenta um tempo mínimo para deposição da primeira camada igual a 480 segundos, ou 8 minutos. Esse valor corresponde ao primeiro patamar da curva, ou seja, em que a absorbância tende a saturar com o tempo. As Figuras 50a e 50b exibem, respectivamente, os espectros de UV-Vis. coletados a cada imersão da lâmina e o gráfico da cinética de deposição para a quitosana. Esse último foi construído com o valor da absorbância correspondente a cada espectro no valor de 300nm.

Para a dispersão de nanopartículas de quitosana foi adotado o mesmo procedimento que o anterior. O tempo de imersão mínimo para as nanopartículas foi o mesmo que o da quitosana, 8 minutos. O resultado pode ser observado na Figura 51. Estudamos também o tempo mínimo de imersão para o recobrimento da primeira camada a partir de uma solução da mistura dos materiais. Foi então preparada uma solução (1:1 v/v) da mistura de POEA ($C = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3) com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$, pH 3) e realizada a cinética de crescimento. A utilização de soluções de POEA e nanopartículas mais concentradas para a mistura causou formação de agregados e precipitação do material. O uso de uma solução de POEA no pH 5 também não foi possível em função da formação de agregados e precipitação. O resultado pode ser observado na Figura 52.

(a)

(b)

Figura 50 – (a) Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de quitosana na concentração de 1,5% em ácido acético 3% sobre substrato de quartzo; (b) Cinética de deposição. Comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorbância $\lambda = 300\text{nm}$.

(a)

(b)

Figura 51 – (a) Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de dispersão de nanopartículas de quitosana na concentração de 0,2%; (b) Cinética de deposição. Comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorbância $\lambda = 600\text{nm}$.

O mesmo procedimento foi adotado para a determinação do tempo mínimo de imersão para a mistura POEA e quitosana. Para a POEA foi utilizada uma concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 3. A concentração da solução de quitosana foi de

0,15% e pH 3. Na tentativa de utilização da POEA no pH 5 formaram-se agregados e o material precipitou. O resultado pode ser visualizado na Figura 53.

(a)

(b)

Figura 52 – Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de mistura de POEA ($C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, pH 3) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$, pH 3); (b) Cinética de deposição. Comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorbância $\lambda = 600\text{nm}$.

(a)

(b)

Figura 53 - Espectros de UV-Vis coletados a cada imersão do substrato na solução de mistura de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, pH 3) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,15\%$, pH 3); (b) Cinética de deposição. Intervalo de comprimento de onda utilizado para coleta dos valores de absorbância $680 \leq \lambda \leq 720 \text{ nm}$.

Em ambos os casos, tanto para a mistura de POEA com dispersão de nanopartículas de quitosana e POEA com quitosana, o tempo mínimo de imersão necessário para o recobrimento da primeira camada foi de 480 segundos (8

minutos). No caso dos filmes alternados, onde não é necessária a mistura de soluções, os tempos mínimos de imersão do substrato adotados foram 3 minutos para a POEA e 8 minutos para quitosana e dispersão de nanopartículas de quitosana.

6.1.3.2 – Deposição dos filmes LBL

Seguindo o procedimento descrito em 4.4.2 e conhecido o tempo mínimo para o recobrimento da primeira camada para todas as soluções, foram depositados sobre substrato de vidro os demais filmes finos. Para os filmes de POEA dopado e desdopado foram construídos filmes contendo dez camadas do material. Para cada camada o substrato foi imerso na solução polimérica por 3 minutos. As Figuras 54 e 55 mostram os espectros para cada imersão e o correspondente gráfico da cinética de deposição em função do número de camadas depositadas para cada condição.

(a)

(b)

Figura 54 – (a) Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução polimérica POEA $C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. O comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $595 \leq \lambda \leq 660 \text{ nm}$.

(a)

(b)

Figura 55 – (a) Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução polimérica POEA $C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e $\text{pH} = 5$; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. O comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $572 \leq \lambda \leq 623 \text{ nm}$.

Observa-se nos espectros que cada imersão do substrato contribuiu com a mesma quantidade de material depositado. Esse fato é evidenciado pelas curvas de crescimento que mostraram boa correlação linear entre a absorbância e o número de camadas depositadas. Na Figura 56 é apresentada uma comparação entre as

curvas de crescimento para os filmes de POEA no pH 3 e pH 5. Uma maior quantidade de material é adsorvida para a POEA no pH 5, ou seja, nesse pH com a POEA desdopada os filmes são mais espessos. Isso se deve à pequena repulsão elétrica entre as cadeias poliméricas. A deposição de várias camadas de um mesmo material, sem a alternância de cargas superficiais, é possível em função das ligações de hidrogênio [102].

Figura 56 – Comparação entre as curvas de crescimento para um filme de POEA no pH 3 e no pH 5.

O crescimento de um filme da mistura entre soluções de POEA e nanopartículas de quitosana foi estudado, com os resultados mostrados na Figura 57. As concentrações e pHs das soluções foram os mesmos utilizados na determinação do tempo mínimo de imersão (item 6.1.3.1). Houve a formação do filme fino, em que cada imersão de 8 minutos do substrato na solução contribuiu com praticamente a mesma quantidade de material. Foram construídos filmes com camadas alternadas dos materiais, com o substrato sendo imerso em uma primeira solução, obedecendo-se o tempo mínimo determinado previamente, seguido por outra imersão na segunda solução. Dessa maneira, uma bicamada foi construída.

A Figura 58 ilustra a deposição das bicamadas do filme alternado de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3).

A solução aquosa de POEA na concentração de $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 5 também foi utilizada para preparar um filme alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3). O resultado pode ser observado na Figura 59.

Pode ser afirmado que tanto para o filme de nanopartículas de quitosana alternado com POEA pH 3 como o alternado com POEA pH 5 ocorreu crescimento linear da absorbância em função do número de camadas. Comparando-se as Figuras 58 e 59, nota-se que a quantidade de POEA depositada foi muito maior para o pH 5. Para pH 3, a deposição de POEA não foi favorecida pela presença das nanopartículas na superfície do filme, sendo a curva de crescimento muito semelhante àquela do filme de POEA pH 3. Já quando se utiliza a POEA pH 5 a deposição desta é favorecida, provavelmente em função da alternância de cargas superficiais entre o polímero condutor e as nanopartículas de quitosana. As diferenças entre os dois filmes serão comentadas novamente quando se fizer a análise das alturas e rugosidades médias fornecidas pela microscopia de força atômica.

(a)

(b)

Figura 57 – (a) Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução da mistura de POEA ($C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$) com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$, $\text{pH} 3$) ; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. Comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância $\lambda = 600\text{nm}$.

(a)

(b)

Figura 58 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3) ; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. Comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância $\lambda = 594\text{nm}$.

(a)

(b)

Figura 59 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 5) alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e pH 3); (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $545 \leq \lambda \leq 634 \text{ nm}$.

As soluções de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) e quitosana ($C = 0,15\%$ pH 3) também foram misturadas na proporção 1:1 v/v, como descrito em 6.1.3.1 e, a partir dessas, construído um filme LBL. O resultado pode ser observado na Figura 60. A

construção de um filme a partir da mistura entre as soluções de quitosana e POEA pH 5 não foi possível em função da formação de agregados e precipitação do material. Os picos de absorbância são sempre medidos com relação à banda da POEA. Nota-se na Figura 60 que formou-se um filme extremamente fino e que cada imersão do substrato na solução contribuiu com praticamente a mesma quantidade de material na deposição.

Filmes alternados entre POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) e quitosana ($C = 1,5\%$ e pH 3) também foram depositados. Serão apresentados os resultados para as deposições dos filmes de POEA pH 3 (Figura 61) e POEA pH 5 (Figura 62) alternados com quitosana.

(a)

(b)

Figura 60 – Espectros coletados para cada imersão do substrato na solução da mistura de POEA ($C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$) com quitosana ($C = 0,15\%$, $\text{pH} 3$) ; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de camadas. Intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância $600 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$.

(a)

(b)

Figura 61 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA pH 3; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $600 \leq \lambda \leq 680\text{nm}$.

(a)

(b)

Figura 62 – (a) Espectros coletados ao final da imersão do substrato na solução de POEA pH 5; (b) correspondente curva de crescimento em função do número de bicamadas. O intervalo de comprimento de onda para aquisição dos valores de absorbância variou entre $580 \leq \lambda \leq 680\text{nm}$.

Das últimas figuras pode-se observar que os filmes alternados de POEA e quitosana foram formados. Contudo, os incrementos nos valores de absorbância alcançados a cada imersão foram pequenos, caracterizando pouca adsorção de

cada um dos materiais utilizados. A deposição irregular dos materiais foi confirmada pelo gráfico de absorbância em função do número de camadas depositadas, onde se nota uma dispersão dos pontos com relação à reta traçada.

Conhecidos o comportamento para a deposição de cada um dos filmes, é possível fazer uma comparação entre as curvas de absorbância em função do número de camadas para os filmes de POEA e filmes alternados de nanopartículas de quitosana e POEA quando o pH do polímero condutor é variado (Figuras 63 e 64). Utilizando-se POEA no pH 5 e dispersão de nanopartículas de quitosana no pH 3 para a fabricação de um filme alternado, alcançou-se a condição onde ocorreu a maior deposição de material sobre o substrato.

Figura 63 – Comparação entre as curvas de crescimento dos filmes de POEA nos pHs 3 e 5.

Figura 64 – Comparação entre as curvas de crescimento dos filmes de POEA e filmes alternados de POEA e nanopartículas de quitosana em diferentes pHs.

6.1.3.3 – Análise de microscopia de força atômica (AFM)

Para cada um dos filmes LBL construídos foram obtidas imagens de AFM de suas superfícies, mostradas nas Figuras 65 a 71.

Figura 65 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas de quitosana (C = 0,15% e pH 3) depositado sobre vidro.

Figura 66 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas de dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$ e $\text{pH } 3$) depositado sobre vidro.

Figura 67 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas POEA $C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ depositado sobre vidro. (a) $\text{pH } 3$; (b) $\text{pH } 5$.

Figura 68 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas da mistura de soluções de POEA ($C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,02\%$ e pH 3) depositado sobre vidro.

Figura 69 – Imagens de AFM para filme LBL 10 bicamadas de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) alternado com dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$) depositado sobre vidro. (a) POEA pH 3 e (b) pH 5.

Figura 70 – Imagens de AFM para filme LBL 10 camadas da mistura de soluções de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH 3) com quitosana ($C = 0,15\%$ e pH 3) depositado sobre vidro.

Figura 71 – Imagens de AFM para filme LBL 10 bicamadas de POEA ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) alternado com quitosana ($C = 0,15\%$) depositado sobre vidro. (a) POEA pH 3 e (b) pH 5.

Os valores de altura média (Z) e rugosidade média obtidos por meio da AFM para cada filme são apresentados na Tabela 9. O filme depositado com POEA no pH 5 apresenta uma rugosidade menor do que o filme depositado no pH 3 (3,18nm e 6,27nm, respectivamente). A solução de POEA no pH 5 encontra-se praticamente na condição de neutralidade elétrica, não havendo repulsão entre as cadeias poliméricas quando estas são transferidas para um substrato sólido. Ligações de hidrogênio estão presentes entre as camadas, favorecendo, juntamente com a ausência de repulsão elétrica, uma deposição uniforme do material. Já para filme de POEA pH 3, mesmo ainda havendo ligações de hidrogênio, ocorre repulsão elétrica entre as cadeias poliméricas em função das cargas positivas que dopam o material. Esse efeito provoca imperfeições na superfície do filme, o que é revelado pelo aumento da rugosidade média. O crescimento de POEA em função do número de camadas (Figura 56) indicou um filme mais espesso para POEA pH 5 do que POEA pH 3. A altura média (Z) pode ser utilizada como um indício dessa última afirmação. Contudo, os valores de Z fornecidos pela AFM mostraram que o filme de POEA pH 5 possui um Z menor do que o filme POEA pH 3 (27,8nm e 39,6nm, respectivamente). Esse resultado pode estar associado à presença de impurezas na região analisada, o que provocou aumento na leitura da altura média.

A altura média do filme de nanopartículas de quitosana ($Z = 739\text{nm}$), e uma rápida inspeção no substrato de vidro que contém o filme, revelam a potencialidade do material na formação de filmes mais espessos do que normalmente se encontra para filmes automontados. A rugosidade média também é elevada (96,5nm). Na imagem de AFM do filme de nanopartículas de quitosana (Figura 66), observa-se tanto a presença de grande quantidade de pequenos grânulos formando o filme quanto a presença de “buracos”. Os pequenos grânulos, que seriam aglomerações de nanopartículas, provocam a formação de camadas irregulares que apresentam

vazios. Assim, quando as camadas seguintes são depositadas, esses buracos são preenchidos prejudicando a formação das camadas subseqüentes.

Tabela 9 - Valores de altura média (Z) e rugosidade média para os filmes obtidos.

Filmes	Z (nm)	Rugosidade (nm)
POEA dopada (pH = 3)	39.6	6.27
POEA desdopada (pH = 5)	27.8	3.18
Nanopartículas	739.0	96.5
POEA dopada/Dispersão	412.0	61.3
POEA desdopada/Dispersão	5200	645
Quitosana	10.6	1.20
POEA dopada/Quitosana	17.9	1.68
POEA desdopada/Quitosana	22	3.01
POEA dopada + Quitosana	22,6	2,53
POEA dopada + Dispersão	14,5	2,20

A não uniformidade na deposição provoca aumento na rugosidade média da superfície. As nanopartículas formam estruturas ramificadas com o enxerto de cadeias do poli(ácido-metacrílico), e com isso o volume ocupado pelas cadeias é maior, diferentemente do caso da quitosana que é um polímero linear. A Tabela 9 mostra essa diferença entre o filme de quitosana e de nanopartículas. Os grânulos também são observados nos filmes alternados de nanopartículas de quitosana com POEA (Figura 69), porém não aparecem nas imagens dos filmes construídos apenas com POEA, o que reforça a idéia de aglomerados de nanopartículas.

O filme alternado construído a partir de uma solução de POEA desdopada ($C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$, pH 3) exibiu para Z o valor de $5,2\mu\text{m}$ (5200nm), a maior altura média de todos os filmes LBL construídos. A rugosidade também apresentou alto valor, 645nm. A inspeção do substrato contendo as 10 bicamadas desse filme revela a formação de um filme

espesso de coloração azul escura. Comparada à altura média ($Z = 412\text{nm}$) e à rugosidade média (61.3nm) exibida pelo filme alternado construído a partir de uma solução de POEA dopada ($C = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, pH 3) e dispersão de nanopartículas de quitosana ($C = 0,2\%$, pH 3) com o Z fornecido para a condição de POEA desdopada (pH 5), verificou-se que a utilização desta última fez os valores de Z e rugosidade aumentarem 10 vezes. A obtenção desse filme LBL pouco comum deve provavelmente estar ligado ao fato de a POEA apresentar no pH 5 neutralidade elétrica. Sendo a quitosana um polycation, a deposição de camadas alternadas dos materiais fica favorecida, em função de não ocorrer repulsão eletrostática. Já a POEA dopada também se comporta como polycation. Dessa maneira, a repulsão elétrica desfavorece a formação de filmes mais espessos. Ainda assim, ocorre deposição de um filme alternado com alta rugosidade causada pelas nanopartículas.

Os baixos valores de Z (10.6nm) e rugosidade média (1.2nm) confirmaram a formação de um filme ultrafino para a quitosana. Características muito semelhantes foram obtidas para os filmes alternados de quitosana com POEA nos pHs 3 e 5 e para os filmes das misturas entre POEA e quitosana e POEA e nanopartículas. Esse resultado demonstra que a rugosidade apresentada pelas superfícies contendo quitosana na forma de nanopartículas contribui fortemente para a adsorção de outros materiais e formação de bicamadas. No caso da mistura dos polímeros em solução a interação ocorre ainda em solução, diminuindo o volume hidrodinâmico e conseqüentemente a espessura do filme depositado.

6.2 – Interação das soluções poliméricas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Com o objetivo de construir sensores baseados em filmes LBL sensíveis à presença de cobre em solução aquosa, foi realizado um estudo de UV-Vis. para avaliar a interação entre cobre metálico, por meio do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e as soluções

poliméricas utilizadas na construção dos filmes. Para isso, duas soluções foram preparadas: uma de cobre na concentração de $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e outra solução apenas de água destilada com o pH corrigido para o mesmo valor da solução de cobre. A solução de água teve como função avaliar se as mudanças nos espectros das soluções poliméricas após as adições de cobre eram causadas pelas interações do metal com o polímero, ou simplesmente por causa da variação de pH. As contaminações com cobre foram chamadas de reais e as contaminações com água chamadas de falsas. Foram realizados os dois tipos de contaminação para as soluções de POEA pH3, POEA pH 5, quitosana, dispersão de nanopartículas de quitosana, mistura de POEA pH3 com quitosana e mistura de POEA pH com dispersão de nanopartículas de quitosana.

Na Figura 72 serão apresentados apenas os resultados para a solução de POEA pH 5 e para a solução da mistura POEA pH 3 com quitosana. Essas duas soluções retratam o ocorrido com as demais soluções. A princípio foi obtido um espectro para a solução do material não contaminado. Logo em seguida, o volume foi contaminado com o cobre ou água e aguardado um intervalo de 20 minutos antes da obtenção do segundo espectro. Passadas 5 horas da contaminação inicial um novo espectro foi obtido. Os espectros revelam que o material polimérico respondeu da mesma maneira tanto à contaminação real quanto à contaminação com água, ou seja, apenas o efeito de mudança do pH da solução foi verificado por meio do UV-Vis.

(a)

(b)

Figura 72 – Espectros de UV-Vis. para investigação da interação entre soluções poliméricas utilizadas nas construções dos filmes LBL com solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentração $10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ (contaminação real) e água pura (contaminação falsa). (a) contaminação real da solução de POEA (pH 5); (b) contaminação falsa da solução de POEA (pH 5).

(c)

(d)

Figura 72 – Espectros de UV-Vis. para investigação da interação entre soluções poliméricas utilizadas nas construções dos filmes LBL com solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentração $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (contaminação real) e água pura (contaminação falsa). (c) contaminação real da solução da mistura de POEA e quitosana (pH 2,67); (d) contaminação falsa da solução da mistura de POEA e quitosana (pH 3,07).

6.3 – Interação dos filmes LBL com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

O mesmo estudo descrito em 6.2 foi realizado para todos os filmes LBL construídos, sendo agora os filmes imersos em soluções de cobre e soluções de água com o pH ajustado para o valor da solução que contém o sal metálico. Da mesma maneira que a espectroscopia de UV-Vis não apontou interações entre o cobre e os materiais poliméricos em solução, nada pode ser afirmado sobre a interação do metal com os materiais na forma de filmes finos. Observa-se na Figura 73 que tanto a imersão do filme em uma solução de cobre quanto sua imersão na água com pH ajustado geraram o mesmo efeito de deslocamento de banda. Os demais filmes LBL apresentaram o mesmo comportamento apresentado pelo filme construído a partir da mistura da solução de POEA pH 3 com solução de quitosana.

(a)

(b)

Figura 73 – Espectros de UV-Vis. para investigação da interação entre um filme LBL misto 10 camadas de POEA pH 3 e quitosana com solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (a) imersão do filme em uma solução de cobre; (b) imersão do filme em água com pH ajustado.

6.4 – Aplicação dos filmes LBL nos eletrodos de cromo para detecção de cobre

6.4.1 – Estudo de detecção em altas concentrações

Seguindo o procedimento descrito em 4.2.7.2 o estudo para detecção do cobre metálico em solução aquosa foi iniciado. Dois conjuntos, denominados A e B (Tabela 7), de cinco unidades de eletrodos de cromo dupla face, ou seja, dez unidades por conjunto, foram montados. Para avaliar a contribuição dos filmes LBL na detecção do cobre, os ensaios foram realizados com eletrodos limpos (sem filme depositado) e com os eletrodos recobertos pelos filmes LBL. Os resultados para o arranjo A com e sem filmes podem ser verificados na Figura 74, e para o conjunto B na Figura 75.

Todas as unidades sensoriais, contendo ou não filmes LBL, foram capazes de detectar as diferentes concentrações de cobre. Cada concentração apresentou um conjunto de valores de capacitância elétrica distinto, mostrando que as unidades sensoriais funcionaram com boa ferramenta na detecção do cobre em solução aquosa.

As medidas feitas em água destilada no início e ao final dos ensaios para os eletrodos com e sem filmes LBL foram muito semelhantes. Este fato mostra que, aparentemente, não houve efeito de “memória” nas unidades sensoriais, mesmo após a utilização de soluções de alta concentração, como $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Isso é de grande importância para aplicações em línguas eletrônicas, pois proporciona a reutilização de um mesmo arranjo sensorial reduzindo custos e diminuindo o tempo de execução dos experimentos.

(a)

(b)

Figura 74 – Resposta elétrica das unidades sensoriais para detecção de cobre: (a) arranjo A sem filme depositado e (b) arranjo A com filmes depositados.

Após a deposição dos filmes LBL sobre os eletrodos de cromo dos arranjos A e B, foram observadas diminuições nos valores de capacitância elétrica na detecção dos íons cobre. Contudo, a capacidade de separação entre cada uma das concentrações foi mantida.

(a)

(b)

Figura 75 - Resposta elétrica das unidades sensoriais para detecção de cobre: (a) arranjo B sem filme depositado e (b) arranjo B com filmes depositados.

A eficiência dos arranjos sensoriais na detecção dos íons cobre, tanto com filme LBL depositado quanto sem filme, foi verificada pela análise de componentes principais (PCA). Utilizando-se dos mesmos dados de capacitância elétrica apresentados na Figura 75, pode ser observada nas Figuras 76 e 77 a boa separação das soluções de cobre e a boa reprodutibilidade dos experimentos. Para o arranjo A sem e com filme LBL, Figura 76 (a) e (b), respectivamente, a primeira componente principal agregou uma variância acima de 98%, indicando que esta componente é suficiente para a diferenciação das soluções. A variância associada

ao segundo eixo principal pode ser relacionada a variações experimentais, como diferenças entre as soluções de mesma concentração, variações da temperatura no momento da coleta dos dados, dos volumes utilizados, etc.

Na detecção dos íons cobre pelo arranjo B não contendo e contendo filmes LBL, Figura 77 (a) e (b), respectivamente, também pode ser observada boa separação entre diferentes soluções e reprodutibilidade dos experimentos, porém com uma diminuição da variância armazenada pelo primeiro eixo principal. Isto pode estar relacionado ao fato de alguns íons terem ficado adsorvidos na superfície dos filmes após as análises prejudicando as detecções subseqüentes. O uso prolongado das unidades sensoriais contendo filmes pode ocasionar deterioração nos mesmos, alterando as leituras ou medidas de capacitância.

Da comparação entre as curvas de PCA da Figura 76 e Figura 77, nota-se que a capacidade separação das várias concentrações, assim como a reprodutibilidade dos resultados, foi eficiente tanto para os arranjos sem filmes como para os arranjos com filmes LBL depositados.

(a)

(b)

Figura 76 - Curvas de PCA para as medidas de detecção de cobre do arranjo A (a) sem e (b) com filme LBL depositado. As concentrações de cobre estão diferenciadas pelas cores, enquanto que os símbolos se referem aos diferentes experimentos realizados.

(a)

(b)

Figura 77 - Curvas de PCA para as medidas de detecção de cobre do arranjo B (a) sem e (b) com filme LBL depositado. As concentrações de cobre estão diferenciadas pelas cores, enquanto que os símbolos se referem aos diferentes experimentos realizados.

6.4.2 – Estudo de detecção em baixas concentrações

O limite de detecção para o novo arranjo de unidades sensoriais constituídas apenas por eletrodos de cromo sem filmes LBL foi de 10^{-6}molL^{-1} , como apresentado no item 5.1.5. A fim de verificar qual a contribuição dos filmes LBL na detecção de concentrações mínimas de íons cobre pelos arranjos sensoriais, um segundo estudo foi realizado com soluções aquosas com concentrações variando de 1×10^{-4} até $1 \times 10^{-9}\text{molL}^{-1}$. Seguindo ainda o procedimento descrito em 4.2.7.2. foram coletados os valores de capacitância elétrica para as concentrações mencionadas. Para efeito de comparação, foi montado um gráfico com as respostas elétricas obtidas por uma unidade sensorial com e sem filme LBL depositado para contaminações falsas e verdadeiras. O resultado apresentado destaca a unidade constituída por um filme LBL de POEA pH 5 alternado com quitosana como sendo o melhor resultado entre todas as unidades sensoriais dos arranjos A e B para a detecção do cobre. Esse resultado é semelhante ao obtido por todas as demais unidades sensoriais.

Na Figura 78 observa-se que as contaminações falsas foram detectadas pela unidade sensorial sem filme LBL, mostrando que o manuseio das amostras altera as propriedades elétricas do meio. Quando o meio aquoso foi contaminado com pequenas concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, as alterações dos valores de capacitância foram detectadas a partir da concentração de 10^{-6}molL^{-1} (0,001mM) tanto para o eletrodo com filme LBL (Figura 79) quanto para o eletrodo sem filme.

Os acréscimos nos valores de capacitância para a contaminação com cobre foram maiores do que os acréscimos quando a água era adicionada ao volume, deixando evidente a sensibilidade da unidade sensorial à contaminação verdadeira.

Figura 78 – Comparação entre os valores de capacitância elétrica obtidos para contaminação falsa e verdadeira. Eletrodo de cromo sem filme LBL depositado.

Figura 79 – Comparação entre os valores de capacitância elétrica obtidos para contaminação com íons de cobre para eletrodo com filme LBL POEA pH 5 alternado com quitosana e eletrodo sem filme.

A Figura 79 mostra a contaminação com íons cobre, para o eletrodo sem filme e para o eletrodo contendo 10 bicamadas de um filme LBL POEA pH 5 alternado com quitosana. Novamente, as duas configurações de unidade sensorial, uma contendo filme e a outra não, foram capazes de detectar o cobre, sendo que a unidade com filme LBL apresentou incrementos de capacitância maiores.

Análises de componentes principais (PCA) foram realizadas nos dados de capacitância elétrica coletados pelos arranjos A e B com e sem filme LBL depositados para as baixas concentrações de cobre. Os resultados estão na Figura 80, que confirmaram que tanto o arranjo contendo filmes LBL quanto o arranjo sem filmes foram capazes de detectar a contaminação por íons cobre em solução aquosa a partir da concentração de 10^{-6} mol/L . Os resultados de PCA para o arranjo B foram omitidos por apresentar a mesma conclusão.

Figura 80 – Análise de componentes principais para os dados de capacitância elétrica coletados para as baixas concentrações de cobre para o arranjo sensorial A com eletrodos dupla face sem filme LBL.

(b)

Figura 81 – Análise de componentes principais para os dados de capacitância elétrica coletados para as baixas concentrações de cobre. Para o arranjo sensorial A com eletrodos dupla face com filme LBL depositado.

6.5 – Conclusões

As análises de UV-Vis. mostraram a forte interação que pode ocorrer entre os materiais quando combinados em solução aquosa, sendo a quitosana na forma de nanopartículas responsável por uma desdopagem da POEA. Filmes LBL com diferentes características foram obtidos, sendo oportuno destacar a espessura incomum alcançada pelo filme obtido na combinação entre POEA (pH 5) e quitosana na forma de nanopartículas. Já em sua forma natural, a quitosana, aplicada pura ou combinada a POEA resultou em filmes LBL ultrafinos.

Quando depositados sobre os eletrodos de cromo os filmes LBL não deram à língua eletrônica o ganho em sensibilidade esperado. No entanto, a nova configuração indicou que uma língua eletrônica composta de unidades sensoriais contendo filmes pode levar a obtenção de dispositivos com maior sensibilidade a espécies de interesse.

Frente aos resultados obtidos, especialmente aos apresentados pelos eletrodos sem filmes LBL, dois pontos devem ser enfatizados: i) a resposta elétrica para eletrodos de cromo nominalmente idênticos variou consideravelmente em função das diferenças na morfologia causadas pela eletrodeposição. Isso foi explorado na obtenção de um arranjo sensorial com sensibilidade cruzada. As respostas elétricas dependem basicamente dos fenômenos de interface. ii) pelo mesmo motivo, o desempenho do arranjo sensorial sem filme depositado pode ser igualado ao arranjo produzido com filmes nanoestruturados. Há casos em que fortes interações com o analito tornam-se importantes. Por isso, a busca por novos materiais para aplicação em língua eletrônica é duplicada: não somente a busca por materiais que respondam diferentemente aos analitos, mas também identificar materiais com algum grau de especificidade em sua interação com os mesmos.

VII – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este Capítulo será bem sucinto, pois as principais conclusões já foram discutidas ao final de cada capítulo de resultados. Enfatizamos, por isso, apenas as contribuições mais relevantes da tese. A primeira delas é a introdução de uma nova metodologia para línguas eletrônicas, com grande possibilidade de aplicações tecnológicas pois os sensores são muito mais baratos e em princípio mais robustos do que aqueles obtidos pela deposição de filmes ultrafinos sobre substratos metálicos. De fato, os eletrodos de cromo eletroquimicamente depositados sobre placas de circuito impresso são uma nova opção de sensores de paladar. Além de apresentarem sensibilidade similar aos sensores que utilizam microeletrodos de ouro cobertos por filmes ultrafinos, os novos sensores não necessitam de qualquer modificação em sua superfície para detectar substâncias em soluções aquosas na concentração de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A língua eletrônica com os sensores de cromo também pôde ser empregada para distinguir vinhos e águas de diferentes fontes, novamente com desempenho semelhante às línguas que empregam unidades sensoriais com filmes nanoestruturados.

A explicação para a alta sensibilidade dos sensores simples, de cromo sobre circuito impresso, está na predominância de efeitos de interface para as medidas elétricas. Sabe-se que a resposta elétrica, nas medidas de impedância, depende da interação do líquido com a superfície dos sensores, e que pequenas alterações na interface são detectáveis. Para aproveitar a resposta variada de um arranjo de sensores, provavelmente foi fundamental obter eletrodos de cromo relativamente grosseiros, com morfologia pouco controlada. Pois essas diferenças de morfologia entre uma unidade sensorial e outra permitiram que se produzisse uma língua eletrônica em que todas as unidades eram nominalmente idênticas. A comprovação

da importância dos efeitos de interface foi realizada com medidas de espectroscopia de força atômica, que é uma outra contribuição da tese.

O sucesso de uma língua eletrônica de unidades sensoriais mais simples não deve, entretanto, impedir a busca por novos materiais que possam trazer otimização do desempenho da língua eletrônica para aplicações específicas. Já está bem demonstrado na literatura, por exemplo com o uso do conceito de língua eletrônica em biossensores [99], que uma sensibilidade ainda maior pode ser obtida quando interações mais específicas ocorrem entre o material da unidade sensorial e o analito. Isso nos motivou a empregar quitosanas e polianilinas em unidades sensoriais, principalmente por causa da evidência de que esses materiais são muito sensíveis a alterações nos líquidos com eles em contato. Aqui aparece uma nova contribuição da tese. Para produzir unidades sensoriais com quitosana e POEA, verificamos uma forte interação entre esses materiais, inclusive já em solução. De particular importância foi a obtenção de filmes extremamente espessos para uma combinação entre POEA e nanopartículas de quitosana.

A escolha de uma série de unidades sensoriais com quitosana e POEA acabou por não melhorando a sensibilidade da língua, em comparação com aquela com sensores de cromo. Isto mostra por um lado a grande vantagem dos eletrodos de cromo. Por outro, indica que para aplicações específicas é necessário buscar materiais que possam ter grande interação com os analitos sob estudo, ou com especificidades para com os líquidos.

Com relação a trabalhos futuros, um primeiro passo é explorar as unidades sensoriais de cromo eletroquimicamente depositados em aplicações reais, para tirar proveito da robustez dos eletrodos. Como um dos maiores problemas da utilização de uma língua eletrônica está na necessidade de substituição do arranjo sensorial – o que inevitavelmente requer recalibração – o novo arranjo é bastante promissor. Pelos resultados apresentados na tese, os eletrodos sem filme podem ser

empregados tanto na detecção de baixos níveis de impureza em amostras de água ou líquidos quaisquer como na distinção de líquidos complexos. Uma tarefa importante para esse emprego será investigar a reprodutibilidade de grandes quantidades de arranjos sensoriais, além de verificar como poderá ser feita a recalibração.

No que concerne a materiais, um outro trabalho futuro é explorar filmes automontados de quitosanas, especialmente na forma de nanopartículas, e polianilinas e outros materiais. Embora para a presente aplicação, a sensibilidade da língua eletrônica não tenha sido melhorada, a compreensão dos fenômenos físico-químicos será bastante instigante e desafiadora.

Um outro possível trabalho futuro consiste em aprofundar os estudos com águas coletadas de fontes diversas. Uma vez demonstrado o poder da língua eletrônica em distinguir diferentes tipos de amostra, o desafio agora é correlacionar resultados de medidas elétricas da língua com as propriedades físicas, químicas e biológicas das amostras de água. Uma análise inicial já foi realizada na tese, com a confirmação de expectativas quanto aos níveis de poluição das águas, mas este tópico requer mais estudos, pois tem grandes possibilidades de emprego em monitoramento de qualidade de águas. Isso de uma maneira simples e barata, que pode ser implementada no campo.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Spanos, T.; Simeonov, V.; Straits, J.; Xristina, X. *Microchimica Acta*, 141 (2003) 35-40.
- [2] - Pimentel, M. F. Relatório Final – Análise Estatística de Dados do Monitoramento da Qualidade das Águas do Rio Ipojuca e do Reservatório Tapacurá. Programa Nacional do Meio Ambiente II – PNMA II. Projeto: Monitoramento da Qualidade da Água como Instrumento de Controle Ambiental e Gestão de Recursos Hídricos no Estado de Pernambuco. Julho de 2003.
- [3] - Krantz-Rülcker, C.; Stenberg, M.; Winkvist, F.; Lundström, I. *Analytica Chimica Acta* 426 (2001) 217-226.
- [4] - Mattoso, L.H.C. (1996), *Química Nova*, 19, 4, 388.
- [5] - Souza, J.E.G.; Neto, B.B.; dos Santos, F.L.; de Melo, C.P.; dos Santos, C.G.; dos Santos, M.V.B; Silva, A.M.S.; dos Santos, M.S.; Ludemir, T.B. (1998), Polypyrrole based aroma sensor. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICMS/1998), Montpellier, França.
- [6] - Winkvist, F.; Lundström, I.; Wide, P. (1999), *Sensors and Actuators B*, 58, 512.
- [7] - Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A. (1997), *Sensors and Actuators B*, 44, 532-537.
- [8] - Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Graue, S.C.; MacDiarmid, A.G. (1977), *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098.
- [9] - MacDiarmid, A.G. (1997), *Synth. Met.* 84, 27.
- [10] - Paul, E.W.; Ricco, A.J.; Wrigton, M. S. (1985), *J. Phys. Chem.*, 89, 1441.
- [11] - Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P., *Solid State Comm.*, 91 (1994) 875.
- [12] - MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2581-2590.
- [13] - Callister Jr., W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 4th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

- [14] - Sandí, G.; Vanysek, P. *Synth. Met.* 64 (1994) 1.
- [15] - Huang, S.; Humphrey, B. D.; Macdiarmid, A. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* 82 (1986) 2385.
- [16] - Huang, W. S.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1987) 1784. *Science and Engineering* 2^a ed., John Wiley and Sons, New York, 1995.
- [17] - Nechtschein, M.; Genoud, F.; Nenardo, C.; Nizoguchi, K.; Travers, J. P.; Villeret, B. *Synth. Met.* 29 E211 (1989).
- [18] - Zoppi, R. A.; De Paoli, M. A. *Química Nova* 16 (1993) 560.
- [19] - Dalven, R. *Introduction to Applied Solid State Physics.* 2^a ed. New York: Plenum Press, 1990.
- [20] - Bredas, J. L.; Street, G. B. *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309.
- [21] - Syed, A. A.; Dinesan, M. K. *Talanta* 38 (1991) 815.
- [22] - de Melo, C. P. *Ciência Hoje* 6, 36 (1987) 38.
- [23] - Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R. *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
- [24] - Geniès, E. M.; Lapkowisk, M. *J. Electroanal. Chem.* 220 (1987) 67
- [25] - Martin, C. R. *Chem. Mater.* 8 (1996) 1739.
- [26] - Oliveira, P. M. *Ciência Hoje* 2 (1983) 17.
- [27] - Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Kroschwitz, J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 2^a ed., John Wiley and Sons, New York, 1995.
- [28] - Yue, J.; Epstein, A. J., *Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2800.
- [29] - Mathur, N.K.; Narang, C.K. *Journal of Chemical Education*, 67 (1990), n. 11,, 938-942.
- [30] - Campana-Filho S.P.; Desbrières, J. *Natural Polymers and Agrofibers Composites*; E. Frollini; A. L Leão; L. H. C. Mattoso eds. USP; UNESP; EMBRAPA. (2000) 41-71.
- [31] - Roberts, G. *Chitin Chemistry*. London, Macmillan Press (1992) 349.

- [32] - Li, Q *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v 7 (1992) 370-397.
- [33] - Kurita, K.; Koyama, Y.; Tanaguchi, A. *Journal of Applied Polymer Science*, 31 (1986) 1169-1176.
- [34] - Guibal, E.; Milot, C.; Roussy, J. *Chitin Handbook*, 423-429. R. R. Mazzarelli; M. G. Peter eds, European Chemical Society; 1997.
- [35] - Peter, M. G. *Journal of Macromolecular Sciences*, A32 (1995), 629-640.
- [36] - Kim, Y-B; *Advances in chitin chemistry vol II*; 837; A. Domard, G. F. A. Roberts, K. M. Varum eds; Jacques André Publisher, Lyon/França; 1997.
- [37] - Koyama, Y.; Taniguchi, A. *Journal of Applied Polymer Science*, 31 (1986) 1951-1954.
- [38] - Wei, Y. C.; Hudson, S. M.; Mayer, J. M.; Kaplan, D. L. *Journal Applied Polymer Science*, Part A: Polym. Chem. 30 (1992) 2187.
- [39] - Kumar, M. N. V. R. *Reactive & Functional Polymers*, 46 (2000) 1-27.
- [40] - Muzzarelli, R. A. A. *Cell. Mol. Biol. Life Sci.* 53 (1997) 31.
- [41] - Mark, H. F. et al. (Eds), *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*, Vol. 1, Wiley, New York, (1995) 20.
- [42] - Mallettas, H.J. *Chitin in Nature and Technology*, Plenum Press, New York, (1986) 435.
- [43] - Markey, M. L. Chitin and Chitosan, *Elsevier Applied Science*, London, (1989) 713.
- [44] - Agnihotri, S. A., *Journal of Controlled Release*, 100 (2004) 5-28.
- [45] - Qui, L. *Carbohydrate RESEARCH*, 339 (2004) 2693-2700.
- [46] - Toko, K. (1998), *Biosensors and Bioelectronics*, 13, 701.
- [47] - Riul Jr. A (2003) A ciência imitando o corpo humano. *Physical Revista de pós-graduação da Unicamp* (aceito para publicação).
- [48] - Hoa D.T., Kumar T.N. S., Punekar N.S., Srinivasa R.S., Lal R., Contractor A.Q., (1992) *Anal. Chem*, 64, 2645.

- [49] - Musio F., Ferrara M.C. (1997), *Sensors and Actuators B*, 41, 97.
- [50] - Borato C.E., Firmino A., Almeida T.A.S., Riul Jr. A., Fonseca F.J., Mattoso L.H.C. (2003) Uso de polímeros condutores em língua eletrônica para a análise de vinhos e cafés. Resumo apresentado no 7º Congresso Brasileiro de Polímeros.
- [51] - Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.; Di Natale, C. (1999), *Sensors and Actuators B*, 58, 464.
- [52] - Riul Jr. A., Dos Santos D.S., Whohnrath K., Di Tommazo R., Carvalho A.C.P.L.F., Fonseca F.J., Oliveira Jr. O.N., Taylor D.M., Mattoso L.H.C. (2002) *Langmuir*, 18, 239.
- [53] - Ferreira, M.; Riul Jr. A.; Wohnrath, K.; Fonseca, F. J.; Oliveira Jr., O. N.; Mattoso, L. H. C.; *Anal.Chem.* 75 (2003) 953-955.
- [54] - Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A. *Sensors and Actuators B* 44 (1997) 532-537.
- [55] - Legin, A. V.; Rudnitskaya, A. M.; Vlasov, Y. G.; Di Natale, C.; D'amico, A. *Sensors and Actuators B* 58 (1999) 464-468.
- [56] - Winqvist, F.; Holmin, S.; Krantz-Rülcker, C.; Wide, P.; Lundström, I. *Analytica Chimica Acta* 406 (2000) 147-157.
- [57] - Lvova, L.; Kim, S. S.; Legin, A.; Vlasov, Y.; Yang, J. S.; Cha, G. S.; Nam, H. *Analytica Chimica Acta* 468 (2002) 303-314.
- [58] - Söderström, C.; Borén, H.; Winqvist, F.; Krantz-Rülcker, C. *International Journal of Food Microbiology* 83, 3, (2003) 253-261.
- [59] - Lavigne, J.; Savoy, S.; Clevenger, M.; Ritchie, J.; McDoniel, B.; Yoo, S-J.; Anslyn, E.; McDevitt, J.; Shear, J.; Neikirk, D. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6429.
- [60] - Ammann, A. A. *Anal Bioanal Chem.* 372 (2002) 448–452.
- [61] - Deemirözü-Erdinç, B.; Saldamli, I. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67 (2001) 416-422.

- [62] – Das Neves, S.; Da Fonseca, C. N. P.; De Paoli, M. *Synthetic Metals*, 89, (1997) 167-169.
- [63] - Riul Jr., A.; Malmegrim, R. R.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. *Biosensors and Bioelectronics* 18, 11 (2003) 1365-1369.
- [64] - Lawton, B.; Pethig, R. *Measurement Sci. Technol.* 4 (1993) 38.
- [65] - Riul Jr., A.; Souza, H. C.; Malmegrim, R. R.; Santos Jr., D. S.; Carvalho, A. C. P. L. F.; Fonseca, F. J.; Oliveira Jr., O. N.; Mattoso, L. H. C. *Sensors and Actuators B* 98 (2004) 77-82.
- [66] - Borato, C. E.; Riul Jr., A.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N.; Mattoso, L. H. C. *Instrumentation Science & Technology* 32, 1 (2004) 21-30.
- [67] - Di Natale, C.; Paolesse, R.; Macagnano, A.; Mantini, A.; D'Amico, A.; Ubigli, M.; Legin, A.; Lvova, L.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y. *Sensors and Actuators B* 69 (2000) 342-347.
- [68] - Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.; Di Natale, C.; Davide, F.; D'Amico, A. *Sensors and Actuators B* 44 (1997) 291-296.
- [69] - D'Amico, A.; Di Natale, C.; Paolesse, R. *Sensors and Actuators B* 68 (2000) 324-330.
- [70] - Pavlou, A. K.; Magan, N.; McNulty, C.; Jones, J. M.; Sharp, D.; Brown, J.; Turner, A. P. F. *Biosensors and Bioelectronics* 17 (2002) 893-899.
- [71] - Vlasov, Y. G.; Legin, A. V.; Rudnitskaya, A. M.; D'Amico, A.; Di Natale, C. *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 235-236.
- [72] - Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Vlasov, Y.; Di Natale, C.; Mazzone, E.; D'Amico, A. *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 232-234.
- [73] - D'Amico, A.; Di Natale, C.; Paolesse, R. *Sensors and Actuators B* 68 (2000) 324-330.
- [74] - Kanai, Y.; Shimizu, M.; Uchida, H.; Nakahara, H.; Zhou, C. G.; Maekawa, H.; Katsube, T. *Sensors Actuators B* 20 (1994) 175.

- [75] - Liyama, S.; Miyazaki, T.; Hayashi, K.; Toko, K.; Yamafuij, K.; Ikezaki, H.; Sato, K. *Sensors Mater.* 1 (1992) 21.
- [76] - Baby, R. E.; Cabezas, M.; Walsøe de Reca, E. N. *Sensors and Actuators B* 69 (2000) 214-218.
- [77] – Contaminando a vida. Greenpeace, :
www.greenpeace.org.br/toxicos/metais.asp
- [78] - Mitra, S. (1986), Mercury in the Ecosystem. Its Dispersion and Pollution Today. Trans Tech Publication Ltd., Switzerland.
- [79] - Portaria nº 1469/GM (2001) Norma de qualidade da água para consumo humano, Ministério da saúde.
- [80] – Toledo, G. L.; Ovalle, I. I. *Estatística Básica*, 2ª Ed., São Paulo, 1991. Editora Atlas S.A.
- [81] – Beebe, K.R.; Peel, R.J.; Seasholtz, M.B. (1998) *Chemometrics: A Practical Guide*, John Wiley & Sons, New York.
- [82] – Valentin J.L. *Ecologia numérica; Uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos* (2000). Editora Interciência.
- [83]– Mattoso, L. H. C.; Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33, 1227, 1995.
- [84] - Paterno, L. G. “*Fabricação e caracterização de filmes ultrafinos de poli(o-etoxianilina) visando a aplicação em sensores de gases*, São Carlos. Dissertação (Mestrado) - DEMA, Universidade Federal de São Carlos UFSCar, 1999.
- [85] - Hu, Y. Síntesis and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) nanoparticles. *Biomaterials*, 23 (2002) 3193-3201.
- [86] - Ewing, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química* (1977) 296. São Paulo, Edgard Blücher Ltda.
- [87] - Silverstein, R.M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* (1994) 387. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A.

- [88] - Bernardes Filho, R., Assis, O.B.G., Pessoa, J.D.C. *Brazilian Journal of Vacuum Application*. 17 (2) (1998) 3-7.
- [89] - Osiro, D. Análise de vírus e bactérias por Microscopia de Força Atômica. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.
- [90] - Leite, F. L. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 17 (16) (2003) 2141-2156.
- [91] - Riul Jr., A.; Soto, A. M. G.; Mello, S. V.; Bone, S.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C. *Synth. Met.* 132 (2003) 109-116.
- [92] - Taylor, D. M.; Macdonald, A. G., *J. Phys D: Apply. Phys*, 20 (1987) 1277
- [93] - Bard, A. J.; Faulkner, L. R., “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.
- [94] - Taylor, D.M., Oliveira Jr. O. N.; Morgan, H., *Thin Solid Films*, 173, L141, 1989.
- [95] – Leite, F.L.; Herrmann, P.S.P., *J. Adhesion Sci. Technol.* 19, 365, 2005.
- [96] – Senden, T.J.; Drummmond, C.J., *Colloids Surf. A* 94, 29, 1995.
- [97] – De Souza, E. F.; Ceotto, G.; Teschke, O., *J. Mol. Catalysis A* 167, 235, 2001.
- [98] – Borato, C. E.; Leite, F. L.; Goy, R. C.; Vasconcelos, C. L.; Trindade Neto, C. G.; Pereira, M. R.; Fonseca J. L. C.; Campana Filho, S. P.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol 13, n 5, 1101-1109, 2006.
- [99] – Zucolotto, V.; Pinto, A. P. A.; Tumolo, T.; Moraes, M. L.; Baptista, M. S.; Riul Jr., A.; Araújo, A. P. U.; Oliveira Jr., O. N. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 7 (2006) 1320-1326.
- [100] – Dos Santos Jr. D.; Riul Jr., A.; Malmegrim, R. R.; Fonseca, F. J.; Oliveira Jr., O. N.; Mattoso, L. H. C. *Macromol. Biosci.* 3 (2003) 591-595.
- [101] – Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr, O. N. *Química Nova*, vol 24, n 2, 228-235, 2001.

[102] – Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C., *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1309-1316, 2001.