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

**Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para
aplicação em sensores**

CARLOS EDUARDO BORATO

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**São Carlos
2002**

USP/IFSC/SBI

Borato, Carlos Eduardo

Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicação em sensores / Carlos Eduardo Borato. – São Carlos, 2002.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

1. Filmes ultrafinos. 2. Materiais sensíveis. 3. Sensor olfativo. 4. Sensor gustativo. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 – São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CARLOS EDUARDO BORATO, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17-10-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (Presidente) - EMBRAPA

Dr. Antonio Riul Júnior – EMBRAPA

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior – IFSC-USP

*Dedico esta dissertação a Deus,
à minha mãe Francisca, ao meu
pai Antonio, ao meu irmão
Cristiano, a minha namorada
Daniela e a todos os meus
amigos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela orientação, amizade, ajuda e confiança depositados em mim. Sua dedicação ao trabalho serve de exemplo para minha formação profissional.

Ao Dr. Antonio Riul Jr., meu amigo Totó, pelas discussões, sugestões, incentivo nos momentos difíceis e inesgotável paciência.

Ao Renê de Oste e ao José Ferrazine pela inestimável colaboração para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Cláudio Barros pela ajuda nas medidas elétricas DC.

Ao Rubens Bernard Filho e ao Fábio Leite pelas imagens de AFM.

À Alessandra, Mercedes, Nelson e Pacato que sempre estiveram próximos e prontos a ajudar.

Ao Arthur P. Azevedo e ao Clóvis I. Biscegli pelas valiosas informações sobre enologia.

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

Ao Instituto de Física de São Carlos, IFSC – USP.

Aos meus pais que não pouparam esforços para que eu chegasse até aqui.

Ao Cris pela compreensão quando tive que ficar no seu quarto com o computador ligado até altas horas da madrugada.

À minha querida Dani pela compreensão nos momentos difíceis e por seu infinito carinho com que fui presenteado.

Aos meus velhos amigos Mercival, Alex e Ricardo sempre companheiros de botequim e aventuras, não necessariamente nesta mesma ordem.

À aqueles que eu esqueci, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Polímeros Condutores.....	3
2.1.1 – Polianilinas.....	6
2.1.2 – Dopagem.....	7
2.1.3 – Condutividade Elétrica.....	8
2.1.4 – Processabilidade.....	9
2.2 - Sensores Olfativos.....	12
2.3 – Sensores Gustativos.....	19
2.4 – Interesse do Agronegócio em Sensores.....	23
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1 – Materiais.....	28
3.1.1 – Polímeros e Materiais Sensíveis Utilizados.....	28
3.1.2 – Microeletrodos Interdigitados.....	29
3.1.3 – Gases Analisados.....	30
3.1.4 – Sais Utilizados no Controle da Umidade.....	31
3.1.5 – Tipos de Vinhos Analisados.....	31
3.1.6 – Materiais Utilizados na Preparação de Soluções dos Paladares Padrões.....	32
3.2 – Métodos.....	32
3.2.1 – Soluções Poliméricas.....	32
3.2.2 – Fabricação dos Filmes pela Técnica de Automontagem (SA) e Langmuir-Blodgett (LB).....	33
3.2.3 – Câmara de Medidas do Sensor de Gás.....	36
3.2.4 – Arranjo das Unidades Sensoriais que Compõem a Língua Eletrônica.....	37
3.2.5 - Controle da Umidade Relativa e da Temperatura.....	39
3.2.6 – Medidas Elétricas.....	41
3.2.6.1 - Medidas Elétricas em Corrente Contínua (DC).....	41
3.2.6.2 – Medidas Elétricas em Corrente Alternada (AC).....	42
3.2.7 –Aquisição dos Dados do Nariz Eletrônico.....	42
3.2.7.1 – Procedimento para Aquisição dos Dados DC.....	42
3.2.7.2 – Procedimento para Aquisição dos Dados AC.....	43

3.2.8 –Aquisição dos Dados AC da Língua Eletrônica.....	43
3.2.9 - Análise da Componente Principal (PCA).....	44
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 – Sensor Olfativo.....	46
4.1.1 –Filme Automontado de POEA.....	46
4.1.2 – Ensaios em Corrente Contínua (DC).....	47
4.1.2.1 – Variação de Resistência Elétrica do Filme.....	47
4.1.2.2 - Investigação da Variação da Resistência Elétrica dos Filmes Expostos aos Gases.....	49
4.1.3 – Ensaios em Corrente Alternada (AC).....	54
4.1.3.1 – Avaliação da Seletividade do Sensor no Limite Máximo de Umidade Relativa.....	54
4.1.3.2 - Avaliação da Reprodutibilidade da Resposta Elétrica do Sensor Exposto a Argônio e Etileno.....	56
4.1.3.3 - Avaliação da Resposta Elétrica do Sensor para Diferentes Valores de Umidades Relativas.....	58
4.2 – Sensor Gustativo.....	59
4.2.1 – Sensibilidade do Sensor Gustativo.....	59
4.2.2 – Análise dos Vinhos.....	62
4.2.2.1 – Vinhos Embrapa.....	62
4.2.2.2 – Vinhos Comerciais.....	65
4.2.3 – Estudo dos Filmes Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.2.4 - Modelo Teórico para Interpretação dos Resultados.....	75
4.2.5 – Aplicação do Modelo Teórico aos Dados Experimentais.....	79
5 – CONCLUSÕES.....	83
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral da polianilina.	6
Figura 2 – Processo de dopagem da polianilina no estado esmeraldina.	7
Figura 3 – Deposição de filmes Langmuir–Blodgett .	11
Figura 4 – Estrutura química da poli(<i>o</i> -etoxianilina) na forma dopada com HCl 1M. R = OC ₂ H ₅	28
Figura 5 – Ilustração de um microeletrodo interdigitado.	30
Figura 6 – Esquema da fabricação de um filme por automontagem.	34
Figura 7 – Esquema ilustrando a câmara para ensaios do sensor gases.	36
Figura 8 – Língua eletrônica.	38
Figura 9 – Esquema do circuito elétrico para medidas em corrente contínua.	41
Figura 10 – (a) Espectros de absorção de UV-Vis para o filme de POEA a cada camada depositada por automontagem.	47
Figura 11 – Variação da resistência elétrica do filme de duas camadas de POEA em função do tempo de passagem da corrente elétrica.	48
Figura 12 – Medidas de Tensão versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas dopado em de HCl 1M.	49
Figura 13 – Curva de Tensão versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas desdopado em NH ₄ OH 0,1M e dopado em TSA.	50
Figura 14 – Curva de voltagem versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas dopado em TSA e redopado em HCl 1M.	52
Figura 15 – Curva de voltagem versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas dopado em TSA.	52
Figura 16 – Resposta da capacitância (C) versus a frequência, fornecida pelo microeletrodo interdigitado sem filme (a) e pelo microeletrodo com POEA dopado em HCl 1M (b) quando expostos no modo estático ao (—) ar sintético, (—) CO ₂ e (—) etileno.	55
Figura 17 – Respostas da Resistência versus a frequência para um sensor contendo dez camadas de POEA dopado em HCl 1M exposto, no modo estático, primeiro ao (—) Argônio, depois ao (—) Etileno e novamente exposto ao (—) Argônio.	57
Figura 18 – (a) Variação da resistência elétrica a 10KHz para um filme de dez camadas de POEA dopado em HCl 1M em função da umidade relativa no interior da câmara e (b) correspondente curva de capacitância em função da frequência.	58
Figura 19 – Resultados de PCA para soluções de diferentes paladares e água destilada.	61
Figura 20 – Histograma representando a capacitância elétrica média que cada unidade sensorial forneceu a 1 KHz para cada um dos vinhos analisados.	63
Figura 21 – Resultados de PCA obtidos da análise (a) dos vinhos tintos Cabernet Sauvignon, Carbernet Franc e Reserva.	64
Figura 22 – Gráfico de PCA obtido na análise dos vinhos Gewürztraminer Reserva, Riesling e Ugni Blanc do fornecedor A.	66
Figura 23 – Resultados de PCA obtidos na análise de vinhos tintos e rosado.	67
Figura 24 - Resultados de PCA obtidos na análise de vinhos tintos, brancos e rosado.	69

Figura 25 – Micrografias das lâminas de vidro sem filmes que ficaram em contato com a água.	71
Figura 26 – Micrografias das lâminas de vidro sem filmes que ficaram em contato com o vinho.	71
Figura 27 – Micrografias das lâminas de vidro sem filmes lavadas.	72
Figura 28 – Micrografias das lâminas de vidro com uma camada de POEA de 10 minutos que ficaram em contato com a água.	74
Figura 29 – Micrografias das lâminas de vidro com uma camada de POEA de 10 minutos que ficaram em contato com o vinho.	74
Figura 30 – Micrografias das lâminas de vidro com uma camada de POEA de 10 minutos lavadas.	74
Figura 31 – (a) Esquema mostrando um corte transversal através do eletrodo recoberto imerso na solução; (b) aproximação por um circuito equivalente.	76
Figura 32 – Modelamento para as distribuições características da capacitância e perda dielétrica em função da frequência.	78
Figura 33 – Resultado teórico e curva experimental das distribuições características da capacitância em função da frequência em água Milli-Q obtidos por sensores de filmes LB de (a) 16-mero e (b) ácido esteárico.	79
Figura 34 – Resultado teórico e curva experimental da distribuição característica da capacitância em função da frequência em vinho, obtidos pelo sensor de filme LB de 16-mero.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmula estrutural de alguns polímeros conjugados.	4
Tabela 2 – Composição e denominação das unidades sensoriais da língua eletrônica.	39
Tabela 3 – Solução salina aquosa saturada e correspondente umidade relativa.	40
Tabela 4 – Limite de detecção humano para algumas substâncias responsáveis pelos paladares.	60
Tabela 5 – Valores dos elementos de circuito em água fornecidos pelo modelo teórico.	80
Tabela 6 – Valores dos elementos de circuito em vinho fornecidos pelo modelo teórico.	82

RESUMO

Filmes ultrafinos de polímeros condutores, polímeros naturais e lipídios foram depositados sobre microeletrodos interdigitados a fim de se desenvolver sensores capazes de detectar gases liberados durante o processo de amadurecimento de frutas e avaliar a qualidade de bebidas. Foi investigado o efeito do ácido dopante em um filme self-assembly de poli(*o*-etoxianilina) (POEA) na detecção do gás etileno utilizando-se medidas elétricas em corrente contínua (DC). Observou-se um aumento na sensibilidade do dispositivo aos gases quando o polímero é dopado com o ácido *p*-toluenosulfônico, acompanhado de um comportamento não ôhmico na resposta elétrica do sensor. Em contraste, a dopagem da POEA em ácido clorídrico indica um comportamento ôhmico, sem melhorar a sensibilidade do sensor polimérico ao gás. O sensoriamento dos gases etileno e CO₂ também foi realizado por meio das medidas elétricas em corrente alternada (AC), que se mostrou mais eficiente tanto na aquisição dos dados quanto na sensibilidade do sensor aos gases de interesse. A variação de umidade foi observada de forma bastante pronunciada pelo sensor polimérico, que demonstrou menores valores de resistência elétrica para maiores valores de umidade relativa. A combinação das diferentes técnicas de deposição de filmes ultrafinos, automontagem (SA) e Langmuir – Blodgett (LB), e a escolha adequada de diversos materiais (polímeros condutores, lignina e lipídio) para a fabricação das unidades sensoriais de uma “língua eletrônica” permitiu o reconhecimento de soluções padrões de paladares distintos e a análise da qualidade de vinhos. A sensibilidade da língua eletrônica mostrou-se acima da sensibilidade humana, sendo muito eficiente tanto na diferenciação de vinhos com características semelhantes de paladar, como por exemplo, distinguir Cabernet Sauvignon de Cabernet Franc, como entre vinhos rosados, brancos e tintos de diferentes tipos e produtores. O modelo teórico que combina capacitores e resistores em um circuito equivalente descreveu com muito boa aproximação o comportamento do sistema em estudo, o que foi evidenciado pela boa concordância entre os valores calculados e aqueles encontrados na literatura para as constantes dielétricas do 16-mero e ácido esteárico.

ABSTRACT

Ultra-thin films of conducting polymers, a natural polymer and a lipid-like material were deposited onto gold interdigitated microelectrodes envisaging the development of sensors able to detect gases released in the fruit ripening process and also to evaluate the quality of some beverages. It was checked the doping effect over a self-assembled film of poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA) regarding to the detection of ethylene through DC measurements. The POEA doping with *p*-toluenesulphonic acid (TSA) leads to a non-ohmic behaviour and to an increase in the sensitivity of the device. On the other hand, HCl doping points to an ohmic behaviour regardless to the gas with no improvement in the sensor sensitivity. AC measurements were also acquired in the assessment of the sensor, displaying a better data acquisition and a higher sensibility of the polymeric film to the gaseous species analysed. The humidity effect was quite strong in the sensor response, as the polymeric film became more conducting at high humidity environments. The combination of the self-assembly and Langmuir-Blodgett techniques together with the right choice of the materials (conducting polymers, a natural polymer and stearic acid) to make the sensing units of an electronic tongue allowed the distinction of tastants and the appraisal of wine quality in a simple and cheaper way than the conventional techniques normally employed in the analysis of complex liquid systems. The threshold of the device was quite below of that observed in humans, and a very good efficiency was observed in the distinction of similar wines, e.g., Cabernet Sauvignon and Cabernet Franc as well as between white, rose and red wines from different brands and producers. A theoretical model using an equivalent circuit described well the system investigated providing a very good agreement between the relative permittivity values found in the literature and those from the curve fitting for 16-mer polyaniline and stearic acid.

1 – INTRODUÇÃO

Após duas décadas de contínuo progresso as pesquisas na área de polímeros condutores se encaminham de maneira acelerada para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas em diferentes áreas, como em baterias e capacitores, blindagem eletromagnética e dissipação de carga eletrostática, em membranas separadoras de gás, músculos artificiais, dispositivos eletroluminescentes, janelas electrocrômicas e sensores [1, 2]. Embora algumas dessas aplicações estejam em uma fase de desenvolvimento mais adiantada que outras, em um futuro não muito longínquo deve ser esperada uma presença cada vez maior em nossa vida cotidiana de dispositivos que explorem as propriedades especiais de polímeros condutores.

O uso de sensores de aroma e sensores gustativos apresenta um grande potencial de aplicação na área de controle de qualidade de gases, água e de bebidas. Devemos destacar que estudos estão sendo realizados para que sensores de aroma e paladar venham trabalhar juntos no monitoramento da qualidade de bebidas [3]. O controle de qualidade de alimentos e bebidas atualmente é realizado com o recurso de painéis de avaliadores humanos, através de testes organolépticos, ou com o uso de cromatografia gasosa e espectroscopia de massa, técnicas caras e que requerem um razoável tempo de análise [2].

A motivação para o trabalho com sensores poliméricos para a aplicação no agronegócio vem do fato de que os polímeros condutores apresentam algumas vantagens sobre sensores baseados em óxidos de semicondutores. Podemos citar, por exemplo, a existência de uma 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 operam em temperaturas elevadas. Apesar destes materiais exibirem grande sensibilidade à variação das condições ambientais, uma desvantagem apresentada no uso de um único sensor polimérico é a falta de especificidade da sua resposta quando exposto a gases, vapores e diferentes meios líquidos [2]. No entanto, essa característica negativa pode ser transformada em uma 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 dos chamados narizes e línguas eletrônicas [2].

Este trabalho tem como objetivo o estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para a aplicação em sensores olfativos e gustativos. Para isto, materiais poliméricos e sensíveis foram utilizados no estudo. A sensibilidade dos sensores foi avaliada expondo-os a gases como o etileno e dióxido de carbono, liberados durante o amadurecimento de frutas. Soluções padrões de diferentes paladares e vinhos de diferentes uvas e fornecedores também foram utilizadas na avaliação da sensibilidade do sensor.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Polímeros Condutores

Os polímeros condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta, tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas [1]. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante aos dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados Metais Sintéticos.

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 [4], 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 [1].

Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores, tais como politiofenos, polipirróis, polifenilenos e polianilinas. O poliacetileno é ainda o polímero que tem alcançado o 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 com o objetivo de superar estas dificuldades [1].

A Tabela 1 resume a fórmula estrutural de alguns polímeros que apresentam propriedades físicas de condução iguais a de semicondutores e metais [5].

Tabela 1 – Fórmula estrutural de alguns polímeros conjugados.

POLÍMERO CONDUTOR	FÓRMULA ESTRUTURAL
POLIACETILENO
POLIPIRROL
POLITIOFENO
POLIANILINA
POLIFENILENO

Provavelmente, a polianilina é o polímero orgânico sintético mais antigo conhecido. 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 [6], sendo descrita, em 1910 [6], a sua existência em quatro estados de oxidação distintos. O estudo de um destes estados, chamado de esmeraldina, foi de grande importância, pois envolvia o efeito de ácidos sobre a condutividade do material.

Em 1968 [6] foi descrito que o polipirrol, outro material potencialmente condutor, poderia ser polimerizado eletroquimicamente, e em 1973 [6] 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 oitenta foi a habilidade de reproduzir a síntese de polímeros puros com peso molecular, estado de oxidação e grau de dopagem controlados [6]. Estudos envolvendo o transporte seletivo de espécies iônicas através de membranas eletroquimicamente preparadas de polipirrol e polianilina, apontam para promissoras aplicações tecnológicas.

Alguns trabalhos mostram que certos oligômeros de polímeros condutores exibem algumas propriedades físicas melhores do que o polímero. Um aumento na cristalinidade do polímero leva a um significativo aumento de 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 [6].

2.1.1 - Polianilinas

A polianilina e os derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química ambiental, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas. Além disso, um filme de polianilina de alto peso molecular uniaxialmente orientado [7] já atingiu condutividade da ordem de 10^2 S/cm para um polímero.

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. [1].

2.1.2 – 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. A protonação da base de esmeraldina – EB (azul) em solução aquosa 1,0M de HCl (pH~0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina - ES (verde, forma dopada). A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução básica aquosa (NH_4OH 0,1M).

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 melhor visualizado na Figura 2 a seguir.

Figura 2 – Processo de dopagem da polianilina no estado esmeraldina [1].

A polianilina pode sofrer um efeito de auto-dopagem quando o estado esmeraldina reage com ácido sulfúrico concentrado [8]. Neste caso, um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, resultando em uma polianilina sulfonada dopada de condutividade $\sigma = 0,1 \text{ S/cm}$.

Um outro efeito importante do dopante se refere à dopagem secundária, no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas, de enoveladas para estendidas, acompanhada por um aumento adicional na condutividade da PANI, atingindo aproximadamente 200 S/cm [1].

2.1.3 – Condutividade Elétrica

A descoberta de que polímeros orgânicos podem conduzir carga elétrica criou esta nova classe de materiais: os polímeros condutores. Desde então, não cessam os estudos visando a otimização de sua condutividade elétrica, sem que haja prejuízo das propriedades típicas dos materiais poliméricos. Os polímeros condutores de eletricidade podem ter valores de condutividade que vão desde isolante até condutor dependendo do grau de dopagem. Estudos [9] de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação demonstraram que o máximo na condutividade ocorre para a forma esmeraldina 50% oxidada.

A umidade também tem um efeito marcante na condutividade da polianilina em ambas as formas: base (não dopada) e sal (dopada). A exposição de filmes de esmeraldina ao vapor de água promove um aumento extremamente rápido da condutividade: 90% da condutividade de equilíbrio ($0,7 \text{ S/cm}$) é alcançada após 20 minutos de exposição para o sal e 45 minutos para a base de esmeraldina. A

dessorção de água é mais lenta, comparativamente, sendo 90% da resistividade de equilíbrio (1-0,33 S/cm) atingida após a manutenção da amostra por 10 horas sob vácuo dinâmico. Este efeito é reversível para exposições sucessivas da amostra ao vácuo e umidade. Contrariamente aos metais, a condutividade elétrica da PANI aumenta com a temperatura [1].

2.1.4 – Processabilidade

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 [1], 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 por eletroquimicamente: são obtidos pela eletropolimerização do monômero diretamente na forma de filmes finos sobre substratos condutores;
- d) Fiação 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 (“*self-assembly*”): formação de filmes ultrafinos pela deposição alternada de polycations (polímero condutor) e poliânions (poliácidos).

Devemos destacar as técnicas de Langmuir-Blodgett e automontagem (SA), que são de extrema importância no campo da 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 [1].

A técnica de automontagem ou self-assembly (SA) permite a nanoarquitetura de filmes finos com uma boa disposição de camadas individuais, cuja deposição é independente da natureza, tamanho e topologia do substrato utilizado. Na década de 90 Decher [10] desenvolveu uma técnica baseada na adsorção sequencial de polycations e poliânions para fabricação de multicamadas em substratos sólidos com espessuras típicas no intervalo de 5Å a 100Å, dependendo das condições de adsorção e massa molar dos materiais utilizados. O potencial desta técnica é ilustrado pela vasta variedade de materiais que tem sido empregados, variando de espécies biológicas, como proteínas e vírus, a polieletrólitos, polímeros e materiais cerâmicos. A deposição de multicamadas a partir de béqueres contendo as soluções de polycation e poliânion pode ser feita manualmente ou mecanicamente.

Os filmes LB são fabricados a partir da transferência de camadas monomoleculares da superfície da água para um substrato sólido. Estas monocamadas possuem espessura de uma única molécula e quando formadas sobre

uma superfície líquida são chamadas de filmes de Langmuir. Estes filmes são obtidos espelhando-se uma pequena quantidade de um material, em geral, anfipático (contém parte hidrofílica e parte hidrofóbica) sobre uma superfície aquosa muito limpa. O material é inicialmente dissolvido em um solvente volátil, que se evapora após o espalhamento da solução sobre a água. A camada monomolecular, insolúvel, é comprimida por barreiras móveis, promovendo a organização molecular do filme. Após a obtenção do filme de Langmuir a monocamada mantida a uma pressão constante, está pronta para ser transferida para um substrato, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Deposição de filmes Langmuir – Blodgett [11].

O substrato pode ser uma lâmina de vidro, ou de um material semiconductor ou metálico. Imersões e retiradas sucessivas do mesmo substrato geram filmes na forma de multicamadas (filmes Langmuir - Blodgett), podendo ser depositados até centenas de camadas num único substrato, com diferentes arquiteturas moleculares.

As principais características destes filmes são a fina espessura e o alto grau de ordenamento estrutural [11]. As técnicas SA e LB são complementares.

2.2 - Sensores Olfativos

A qualidade das frutas está intimamente associada às suas características físicas, como coloração da superfície, forma e firmeza. Sabe-se que o aroma está também associado ao processo de amadurecimento, no qual as células vivas de plantas colhidas utilizam o oxigênio de suas próprias reservas e do meio, liberando etileno e dióxido de carbono [12]. A detecção de tais gases, e compostos orgânicos voláteis, torna-se um importante instrumento na pesquisa da qualidade de alimentos. Isso tem despertado o interesse por uma instrumentação mais prática e barata que as técnicas atuais, como a cromatografia gasosa, devido à sua complexidade de análise [13]. Grandes quantidades de frutas são colhidas muito cedo ou muito tarde, chegando ao consumidor em condições precárias. Monitorar e controlar o amadurecimento destas está se tornando uma questão muito importante no agronegócio, uma vez que o estado de amadurecimento durante a colheita, estocagem e distribuição no mercado, determina a qualidade final do produto, medida em termos da satisfação do consumidor [14].

O controle na emissão de poluentes no meio ambiente, da qualidade de alimentos e bebidas, e o desenvolvimento tecnológico da agricultura, bem como os processos biológicos e químicos relacionados, também despertaram o interesse em sensores que detectem, identifiquem e quantifiquem gases e materiais orgânicos voláteis. Tais análises necessitam de instrumentos portáteis, de baixo custo e capazes de fornecer respostas rápidas e seguras.

Existem disponíveis no mercado sensores fabricados com semicondutores inorgânicos, como óxido de estanho e titanato de bário, que são caros e pouco seletivos [15], exigindo ainda elevadas temperaturas de trabalho, levando a um consumo extra indesejável de energia elétrica.

Os polímeros condutores se apresentam como bons materiais para esse tipo de aplicação, haja vista serem materiais baratos e que trabalham em temperatura ambiente. Entre os polímeros orgânicos condutores a polianilina é tecnologicamente considerada como um dos mais promissores.

Filmes finos de polianilina podem ser depositados sobre substratos sólidos através das técnicas Langmuir-Blodgett (LB) [16] e Self-assembly (SA) [15]. Os filmes podem apresentar diferentes características na condutividade elétrica, refletindo diferenças em sua estrutura química e na morfologia das camadas depositadas. A condutividade dos polímeros condutores tem forte dependência com o meio em que se encontram [16]. Por exemplo, quando estes polímeros são expostos a voláteis químicos, as suas propriedades elétricas mudam [17]. Estas alterações de sinais elétricos podem ser precisamente medidas através de diversas técnicas experimentais [18].

A primeira discussão em torno das propriedades de sensoriamento de gases por polímeros condutores foi feita em uma conferência na área em 1983. Foi demonstrado que um papel de filtro impregnado com polipirrol sofria uma mudança de 30% na sua condutividade quando exposto a vapores de amônia [19]. Outros autores [20] observaram que o polipirrol também era sensível à presença de dióxido de nitrogênio e gás sulfídrico. Nesse caso, o mecanismo de interação entre os gases e o polímero foi baseado na teoria de semicondutores. O polipirrol dopado com ânions se comporta como um semicondutor tipo-p, de modo que o gás sulfídrico e a amônia

devido o seu caráter nucleofílico (doador de elétrons), diminuem a densidade de portadores na cadeia do polipirrol, resultando no aumento da resistência elétrica. Em contrapartida, a molécula de NO_2 , sendo eletrofílica, tem a tendência de atrair elétrons, o que aumenta a densidade de portadores, ocasionando uma diminuição na resistência elétrica do polímero [20].

Em outra série de trabalhos [21, 22], investigou-se a resposta de sensores construídos à base de um filme fino de polipirrol (50-100 μm) dopado com bromo ao metanol, por medidas de resistência elétrica e mudança de massa pela técnica de microbalança de quartzo (QCM). Como resultado, observaram mudanças significativas na resposta elétrica do filme, onde a resistência elétrica aumentava à medida que era exposto ao álcool, atingindo um valor máximo em 5 minutos após a exposição. Assim que o regime estacionário era atingido, ou seja, não havia nenhuma mudança significativa na resistência, um fluxo de nitrogênio era aplicado sobre o filme e então a resistência elétrica era restabelecida. Um novo ciclo de exposição foi realizado e a resposta obtida semelhante, resultando, portanto, num processo reversível e rápido, o que despertou o interesse de utilizar este filme em aplicações sensoriais. Os autores sugeriram que a resposta do sistema era controlada por um processo de dois estágios: na primeira etapa o metanol incha as cadeias poliméricas afastando-as uma das outras; enquanto na segunda, a matriz inchada aumenta a taxa de difusão do metanol [22]. Além disso, filmes mais espessos são mais porosos, o que aumenta a quantidade de metanol adsorvido no primeiro estágio, aumentando portanto, a resposta do sensor [22]. Esse resultado foi observado pela técnica de QCM, na qual os filmes mais espessos tinham a frequência mais elevada. Em outro trabalho [23] foi demonstrado que uma combinação de camadas de derivados de polipirrol num mesmo filme permitiu a distinção entre uma série homóloga de

álcoois, como metanol, etanol e propanol. A resposta do dispositivo foi sensivelmente diferente para cada álcool e o mecanismo proposto se baseou, em primeira instância, no efeito de inchamento do polipirrol. Como observado em seus primeiros trabalhos [21, 22], Slater confirmou que o tempo para inchar o polímero dependia da natureza do vapor, como o tamanho e a estereoquímica de suas moléculas, e também da porosidade e ou permeabilidade da camada de polímero condutor. Com isso, considerando apenas o tamanho das moléculas dos álcoois, para facilidade de interpretação, afirmou que moléculas maiores levam mais tempo para se difundirem dentro do polímero e, por isso, o tempo de ativação do sensor seria maior. Além disso, a combinação de camadas do polipirrol limita a difusão de moléculas de gás, separando desta maneira os estímulos impostos por cada álcool em intervalos de tempo maiores [23].

No começo da década de 90 [24, 25], foi proposta a utilização da polianilina como parte ativa em sensores de gases, sendo então obtidos os primeiros resultados com este polímero. É interessante ressaltar que o monômero anilina é cerca de 10 vezes mais barato que o pirrol e inicialmente esse dado estimula os trabalhos com polianilina. Como anteriormente mencionado, o método de dopagem da polianilina difere bastante dos demais polímeros condutores e por esse motivo seu comportamento elétrico apresenta características únicas. Como a dopagem não exige reações de óxido-redução, bastando apenas a utilização de um ácido protônico, uma grande variedade de ácidos têm sido empregados para este fim, sendo atualmente preferidos surfactantes, como o ácido dodecil benzenossulfônico, DBSA, ácidos contendo grupos aromáticos, como o ácido p-tolueno sulfônico, TSA, e ácidos com grande volume estérico, como o ácido canforssulfônico, CSA. Essa nova tendência na dopagem de polianilina se justifica porque esses ácidos auxiliam sua solubilização

em diversos solventes orgânicos devidos à natureza de seus contra-íons, como cadeias hidrocarbônicas longas e grupos aromáticos, e por isso podem, também, exercer efeitos de plastificação no polímero. Por esse motivo, considera-se que esses dopantes induzem processabilidade [26]. Uma segunda justificativa reside no fato de que a interação entre o dopante e o solvente, devido a um tipo de reconhecimento molecular [27], pode culminar numa estrutura bastante organizada contendo o polímero, o que lhe infere elevados níveis de condutividade elétrica. Com isso, o tipo de dopante escolhido pode ser uma maneira para que o polímero tenha sua resposta elétrica manipulada no sentido de torná-lo seletivo a determinados solventes, ou seja, gases e vapores de substâncias que se deseja detectar. Neste sentido, MacDiarmid [26] propôs a fabricação de blendas de polianilina dopada com CSA e DBSA, e a aplicação como sensores de compostos orgânicos voláteis como hidrocarbonetos, tanto aromáticos como alifáticos, álcoois entre outros. As blendas dopadas com DBSA foram sensíveis a compostos alifáticos, sendo que a condutividade aumentou significativamente nesse caso. A utilização do CSA aumentou a condutividade da blenda na presença de clorofórmio. No primeiro caso, a longa cadeia hidrocarbônica do DBSA tem bastante afinidade por moléculas de mesma natureza, ou seja, hidrocarbonetos alifáticos, ocorrendo então a dopagem secundária [28]. Para CSA, o seu contra-íon é apolar o que favorece sua interação com solventes de mesma natureza elétrica, como no caso do clorofórmio.

Em 1993 foi proposto um trabalho [29] para a utilização de um filme compósito de polianilina (PANI) com policarbonato (PC), obtido eletroquimicamente, na detecção de amônia e de ácido clorídrico. Como resultado, obtiveram um aumento na resistência elétrica inicial do filme na presença de amônia, e o inverso na presença do ácido clorídrico, com respostas rápidas em torno de

sessenta segundos, em processos totalmente reversíveis. Os resultados obtidos são condizentes com a literatura, já que amônia desdopa a polianilina e o ácido, que protona os átomos de nitrogênio, dopa o polímero. Além disso, evidenciaram que o filme compósito exhibe melhores propriedades para esse fim do que a polianilina pura. Essa conclusão dos autores se baseia no fato de haver uma possível grafitação dos dois polímeros, PANI e PC, o que aumenta bastante a área superficial do material condutor dentro da matriz do sistema, em concordância com os resultados obtidos por Slater [21-23] em filmes de polipirrol puro.

Em outro trabalho [30] foram produzidos filmes finos e ultrafinos de polianilina pura em vários estados de oxidação, por diferentes técnicas, estudando a interação destes filmes com gases, como óxido de nitrogênio, gás sulfídrico, dióxido de enxofre e metano. Todos os filmes foram depositados sobre microeletrodos interdigitados de ouro, para se realizarem as medidas elétricas. Os resultados obtidos neste trabalho apontaram para uma grande influência do método de preparação adotado na resposta elétrica dos filmes. Para os filmes obtidos por centrifugação (spin coating), o limite de detecção de dióxido de nitrogênio foi por volta de 4 ppm, enquanto que para os filmes termicamente evaporados o limite foi de 2 ppm, ou seja, a metade. Filmes obtidos pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB), apresentaram um limite superior, em torno de 30 ppm. No entanto, o grau de oxidação da polianilina nos filmes também foi variante, sendo que para o primeiro caso, o polímero se apresentou no estado de base esmeraldina (50% oxidada), enquanto que no segundo, como leucoesmeraldina (totalmente reduzida). A condutividade dos filmes aumentou em todos os casos, como esperado, devido à natureza eletrofílica do gás que aumenta o número de portadores na cadeia polimérica, como já observado para o caso do polipirrol. Uma diferença marcante em relação aos dados encontrados na literatura

para o polipirrol [31], foi observada na exposição dos mesmos filmes a vapores de H_2S . Como a dopagem da polianilina procede com a protonação dos átomos de nitrogênio por um ácido protônico, a natureza nucleofílica do H_2S exerce um papel secundário neste caso, e preferencialmente ocorre a protonação das cadeias de polianilina. Com isso, a condutividade dos filmes cresceu à medida que a concentração do referido gás aumentou, sendo que o limite de detecção nesse caso foi de 4 ppm para o filme obtido por centrifugação e de 5 ppm para o filme LB. Surpreendentemente, o inverso foi encontrado nos filmes obtidos por evaporação, onde a condutividade decresceu à medida que o tempo de exposição e a concentração de H_2S aumentaram. Esse comportamento foi atribuído a presença de água nos dois primeiros sistemas, que é responsável pela dissociação do ácido enfatizando, portanto, sua ação. A presença de água é praticamente nula no filme evaporado, em função disso, o ácido não se dissocia deixando de protonar a polianilina. Este trabalho concedeu aos autores uma patente [31], cujas aplicações são destinadas à detecção destes gases.

Vimos, portanto, que alguns trabalhos da literatura indicaram que os polímeros condutores têm um grande potencial de aplicação em sensores gasosos. Todavia, os trabalhos realizados até o momento apresentaram apenas resultados preliminares, sem estudos sistemáticos mais profundos que demonstrem, por exemplo, o efeito da umidade e de outros possíveis interferentes na detecção de gases em condições reais.

2.3 – Sensores Gustativos

Cinco tipos básicos de paladar são distinguidos no sistema gustativo humano [32]. São eles: i) azedo, produzido por íons hidrogênio presentes em ácido acético, ácido cítrico e substâncias ácidas em geral; ii) salgado, representado principalmente por cloreto de sódio (NaCl); iii) doce, produzido por sacarose, frutose, glicose e substâncias similares; iv) amargo, normalmente produzido por quinino, cafeína e cloreto de magnésio ($MgCl_2$); e umami, presente em carnes e frutos do mar, provenientes de dissódio inosinato e monossódio glutamato. Uma membrana, localizada em canais especiais na língua, composta principalmente de lipídios e proteínas é que faz a detecção. Através de sinais elétricos, as informações sobre os diferentes gostos são transmitidas ao cérebro onde o paladar é identificado.

A utilização de materiais transdutores parecidos com aqueles encontrados nos sistemas biológicos é um caminho para a fabricação de sensores gustativos. Sabe-se que as sensações de paladar relacionadas acima têm origem nas interações das moléculas responsáveis pelo gosto com os lipídios da membrana receptora. Assim, membranas artificiais compostas de lipídios apresentam um grande potencial para esse tipo de sensor, o que foi demonstrado experimentalmente por Iiyama et al [33].

O nosso sistema gustativo não consegue distinguir separadamente cada uma das substâncias responsáveis pelo estímulo do sabor e acaba por identificar cinco padrões básicos reconhecidos pelo cérebro. Nota-se, portanto, que o desenvolvimento de um sensor gustativo deve estar baseado no reconhecimento do sabor, e não na identificação do conjunto de substâncias químicas. Esse conceito de *seletividade global* implica na habilidade de classificar grandes quantidades de substâncias em diferentes grupos, como realizado pelos sistemas biológicos. Para

tanto, é necessário que variações reversíveis ocorram em algumas propriedades físicas ou químicas dos materiais transdutores quando em contato com as espécies a serem analisadas.

Os atuais sensores gustativos encontrados na literatura são compostos de vários canais, cada qual formado por um lipídio disperso em uma matriz de PVC, e utilizam em sua grande maioria medidas potenciométricas para a análise de substâncias padrões responsáveis pelos cinco tipos de paladar [32-41]. Conseguem também, identificar tipos distintos de água mineral, café, cerveja, sakê, leite pasteurizado, sucos e vinhos, entre outras substâncias.

Membranas fosfolipídicas fabricadas através da técnica LB apresentam fraca sensibilidade, através de medidas de impedância, para a detecção do sabor amargo [42]. Isto foi atribuído à perda de interações iônicas entre as substâncias amargas e os grupos hidrofílicos das moléculas lipídicas devido ao elevado ordenamento estrutural dos filmes LB fabricados. Tal fato não ocorreu para os filmes LB de polímeros condutores preparados por Riul et al [43-45], pois um rearranjo estrutural das moléculas poliméricas ocorre na interface ar/água facilitando a formação de conformações moleculares mais enoveladas, resultando em agregados que dificultam o ordenamento molecular. Conseqüentemente, não há limitações para as interações que ocorrem entre as substâncias analisadas e os polímeros utilizados. O mesmo ocorre nos filmes poliméricos obtidos pela técnica SA uma vez que a natureza do dopante e o tipo de políon utilizado influem de maneira decisiva sobre a morfologia dos filmes fabricados. Como exemplo, pode-se citar que de uma forma genérica as polianilinas exibem uma morfologia granular típica cuja rugosidade média aumenta com o aumento do volume do contra-íon dopante [46].

Os polímeros condutores possuem um grande potencial de aplicação em sensores, pois na presença de determinadas substâncias químicas sofrem diversas alterações físicas e estruturais, devido a variações do estado de oxidação. Estas acabam tendo como efeito primário uma mudança na mobilidade dos portadores de carga (diminuindo ou aumentando a resistência elétrica), fazendo com que o sinal de resposta seja analiticamente mensurável [18]. Um aumento na seletividade e sensibilidade dos sensores fabricados tem sido conseguido pela utilização de polímeros orgânicos condutores como materiais ativos e transdutores. Um exemplo prático muito interessante foi realizado com membranas de polianilina (PANI), cuja permeabilidade e seletividade iônica depende explicitamente de seu estado de oxidação [47]. Quando desdopada a membrana possui baixa permeabilidade a íons inorgânicos, mas continua seletiva aos íons H^+ , enquanto 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 um meio imobilizador e transdutor, convertendo um sinal bioquímico em um sinal elétrico [48], quando um sensor feito com este material foi imerso em soluções de glicose em diferentes concentrações. Através de uma reação enzimática-catalítica o polímero pode detectar essa biomolécula.

As medidas AC podem aumentar de maneira significativa a sensibilidade e a seletividade de sensores de gás [17]. Isso permitiu uma redução no número de sensores utilizados, o que facilita a miniaturização dos dispositivos. As medidas AC evitam alterações irreversíveis nas propriedades elétricas dos filmes poliméricos, pois impedem o deslocamento de espécies químicas ionizadas em seu interior, sendo, portanto, um processo de análise repetitivo e não destrutivo. Outra vantagem oferecida pela medida AC é a possibilidade de rápida variação dos parâmetros

experimentais. Sensores que normalmente não seriam seletivos em medidas DC para determinadas substâncias químicas voláteis tornam-se altamente seletivos em medidas AC, em função da seleção de uma frequência apropriada para o sinal alternado a ser aplicado [17]. A técnica de espectroscopia de impedância é ainda amplamente utilizada na análise de sistemas líquidos [49, 50] podendo ainda ser empregada na detecção de atividades enzimáticas [51]. O funcionamento de membranas biológicas e artificiais pode se melhor compreendido com a utilização das medidas AC, aumentando sua importância nos estudos do sensor gustativo a base de polímeros condutores. Através dos dados experimentais, pode-se modelar um circuito equivalente que permite identificar variações na solução eletrolítica, no filme que constitui a unidade sensorial e na dupla camada elétrica formada na interface filme/eletrolito [49]. As medidas de impedância elétrica independem da polaridade da molécula presente na solução a ser analisada, favorecendo o seu uso frente a medidas potenciométricas, como reportado em [52].

Atualmente, o processo de avaliação da qualidade de bebidas é realizado por degustadores. Assim, o desenvolvimento de sensores para o monitoramento da qualidade contribuirá para o desenvolvimento de padrões mais confiáveis e precisos. Os resultados parciais obtidos até o momento com filmes Langmuir-Blodgett de polianilina e polipirrol são animadores, pois não existem dificuldades aparentes na detecção e diferenciação dos paladares reconhecidos pelo sistema biológico humano. É possível ainda a distinção clara de substâncias salinas (NaCl e KCl) em diferentes concentrações molares [53].

Desta forma, o desenvolvimento de sensores baratos, de manuseio simples e que possam ser utilizados diretamente na linha de produção são desejáveis. O estudo de polímeros condutores tem despertado um enorme interesse científico e

tecnológico devido à necessidade de materiais ativos para sensores em inúmeras aplicações. Estes polímeros tornam-se eletroativos através de um processo de dopagem com uma variedade de substâncias, o que permite um aumento de sua versatilidade para o uso em dispositivos sensores.

2.4 – Interesse do Agronegócio em Sensores

Dentre as várias atividades econômicas lucrativas ligadas à agricultura, podemos citar o crescente aumento no mercado de frutas, onde a maçã, por exemplo, alcança uma produção anual de 850.000 toneladas. Desde a colheita até a distribuição no mercado, a fruta passa pelo processo de amadurecimento, onde longos períodos de armazenamento podem trazer danos à sua qualidade e prejuízos para o produtor. O amadurecimento é um conjunto complexo de alterações moleculares e fisiológicas nas frutas induzido por várias atividades enzimáticas que causam amolecimento das paredes internas, induzem a produção de compostos que dão cor ao fruto, variam a quantidade de açúcar, diminuem a concentração de ácidos, etc, alterando o seu aroma e sabor [54].

A produção de etileno é o primeiro sintoma reconhecível do amadurecimento da fruta. O etileno é um hormônio natural de crescimento nas plantas e, geralmente, o aumento da sua taxa de produção está relacionado ao próprio processo de amadurecimento, ao aumento da temperatura e a danos externos causados na fruta, como, por exemplo, cortes, batidas e arranhões. Outro gás muito importante nesse processo de amadurecimento é o CO_2 , produzido pela respiração. O aumento na concentração de CO_2 ocorre tanto em frutos apanhados quanto naqueles que ainda permanecem no pé, apesar desse aumento ser maior nos frutos apanhados.

Geralmente a produção de etileno diminui com o aumento da concentração de CO₂ [55].

Vemos que a detecção de tais gases é de grande importância para o agronegócio, pois, a maioria dos danos causados nas frutas são devidos a:

- i) aumento na concentração de etileno;
- ii) danos internos causados pelo CO₂, como por exemplo, podridão interna, apesar do fruto não apresentar nenhum indício externo de degradação;
- iii) armazenamento dos produtos por longos períodos, fazendo com que algumas frutas, como a maçã, fiquem escuras, farinhentas, com rachaduras, ocasionando perda de sabor.

Um monitoramento adequado da emissão desses gases poderá permitir ao produtor oferecer um produto de melhor qualidade ao consumidor, evitando ainda prejuízos devido a perdas por apodrecimento nas caixas de estocagem.

Outro mercado lucrativo, gerador de empregos e em crescente expansão é o do vinho nacional, que tem 90% de sua produção no Rio Grande do Sul. O consumo da bebida ainda é muito pequeno no país, onde a média per capita é de 2 litros ao ano, enquanto que na França, esse número salta para 70 litros ao ano. Mesmo assim, o vinho nacional pesa na balança comercial brasileira. Quase 50% dos vinhos que os brasileiros consomem são importados, custando ao país cerca de US\$ 40 milhões por ano [56]. Segundo dados da OIV –*Office International de la Vigne e du Vin*, França, o Brasil, se situa atualmente entre os vinte maiores produtores do mundo. Nos últimos anos, tem havido um grande avanço no consumo e na qualidade dos vinhos nacionais. As perspectivas atuais, quanto a evolução da qualidade dos vinhos brasileiros são bastante animadoras, devido ao aumento da produção com uvas viníferas finas, maior conhecimento e exigência do consumidor, criação de entidades

ligadas ao consumidor, marketing e principalmente a utilização de novas tecnologias, nacionais e estrangeiras, para o aperfeiçoamento e controle de qualidade. [57]. O brasileiro está consumindo mais vinho e de boa qualidade, mas a produção nacional de vinhos finos ainda não consegue suprir a demanda. Em 1999, o Brasil consumiu cerca de 10 milhões de caixas de vinhos finos, das quais 7 milhões eram de produtos nacionais e o restante, 41,5% do total, o equivalente a 26 milhões de litros, eram importados. Em função destes dados, alguns dos maiores produtores de vinhos do país, como a Miolo, aumentou em cerca de 50% sua área de vinhedos, passando dos 30 hectares que cultivava em 1999 para 45 hectares em 2000. Em 2001, a área ocupada pelos seus vinhedos chegou a 60 hectares. O notável aumento na qualidade do vinho nacional está diretamente relacionado a um grande investimento em tecnologias que contribuíram para que o produto fosse capaz de agradar ao mais exigente paladar. Isto pode ser medido em função dos 133 concursos internacionais em que o vinho brasileiro teve destaque em 2001 [56].

O vinho é especialmente complexo e contém um excesso de constituintes orgânicos e inorgânicos que contribuem para sensações de aromas e paladares únicos. Com relação ao paladar, podemos classificar o vinho quanto à doçura, acidez e amargor. Os maiores contribuintes para o gosto doce do vinho são os açúcares glicose e frutose. A acidez é devida ao ácido tartárico, que é responsável por mais da metade da acidez normal. O ácido málico e o láctico são outros dois ácidos orgânicos presentes no vinho. O amargor do vinho está relacionado ao tirosol produzido na fermentação. As sensações tácteis que os vinhos podem proporcionar são a adstringência, provocada pelos taninos, e a irritação ou ardência, causada pela presença do etanol [58].

O consumo moderado de vinho faz bem à saúde, diz a sabedoria popular, o que vem sendo comprovado cientificamente. Estudos mostram que o consumo moderado de vinho tem reduzido a mortalidade por doenças coronarianas bem como o desenvolvimento de câncer, doenças inflamatórias e o processo de envelhecimento. A grande ação protetora do vinho, comparado a outras bebidas alcoólicas, indicaram o importante papel dos seus componentes não alcoólicos, principalmente representados pelos corpos fenólicos com fortes propriedades antioxidantes [59]. Recentes congressos de medicina trazem argumentos científicos para a convicção de que o consumo diário moderado de vinhos, sobretudo os tintos, é um remédio para o coração. Consumidos regularmente aumentam o chamado “bom” colesterol (HDL), diminuindo com isso o “mau” colesterol (LDL) do sangue.

As características descritas para os gostos e aromas são avaliadas exclusivamente por painéis de degustadores humanos. A aplicação de sensores para avaliação e monitoramento da qualidade do vinho, tanto no processo de produção quanto durante o armazenamento é de extrema importância para aumentar a qualidade e garantir a sustentabilidade do produto nacional. Quando se pensa no mercado internacional, as exigências por qualidade são ainda maiores.

Em resumo, as línguas eletrônicas encontradas até o momento na literatura [32-41] utilizam um conjunto de unidades sensoriais formados por materiais convencionais, que não utilizam a combinação entre polímeros condutores e lipídios e nem a forma de filmes ultrafinos empregados nesta dissertação. Nesses trabalhos foram avaliados de dois [60] a três [61] tipos de vinhos somente, e os resultados apresentados para a distinção entre as amostras foram inferiores aos obtidos por nós. A língua eletrônica proposta neste trabalho utiliza polímeros condutores, ligninas e lipídios em medidas de corrente alternada. Este sistema foi capaz de reconhecer

padrões de paladares abaixo do limite de detecção biológico e dos valores encontrados nos outros sensores descritos na literatura [62].

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais

3.1.1 – Polímeros e Materiais Sensíveis Utilizados

A poli(*o*-etoxianilina) (POEA) foi um dos polímeros condutores utilizados como unidades sensoriais. Sua síntese química foi realizada pelo Dr. Marcos Pizza na Embrapa Instrumentação Agropecuária de acordo com o método proposto por Mattoso [63]. Segundo a literatura, este polímero apresenta uma massa molar média em massa de 41.400 g/mol e uma polidisperssividade de 2,3 [63]. Na Figura 4 é mostrada a estrutura química deste polímero na forma dopada (sal de esmeraldina).

Figura 4 – Estrutura química da poli(*o*-etoxianilina) na forma dopada com HCl 1M. R = OC_2H_5 .

Um oligômero de anilina que consiste de dezesseis unidades repetitivas (16-mero) também foi utilizado como unidade sensorial. Esses oligômeros possuem cadeias menores que a dos polímeros, sendo, portanto, facilmente processáveis [64].

Este material foi sintetizado quimicamente por Feng na Universidade da Pensilvânia (EUA) como descrito em [6, 65]. O polipirrol (PPy) utilizado na fabricação das unidades sensoriais compostos de filmes LB foi sintetizado de acordo com [66] pela Dra. Sarita V. Mello.

A lignina sulfonada (LS) utilizada neste trabalho foi obtida da Melbar Produtos de Lignina SA, na forma de sal de sódio sob o nome comercial de Vixilex SD e utilizada como recebida. De acordo com a literatura sua massa molar média é por volta de 3000g/mol [67].

O ácido esteárico (AE) $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ [68] é conhecido por ser um bom material para a formação de filmes LB. Devido a rigidez apresentada pelos primeiros polímeros condutores, filmes LB mistos de polímeros com ácidos graxos (AE) foram fabricados para facilitar a fabricação dos filmes LB. O AE (99%) foi adquirido da Aldrich.

Os ácidos utilizados para a dopagem da POEA, grau analítico de pureza, foram o ácido clorídrico (HCl), obtido da Merk do Brasil, o ácido p-toluenossulfônico (TSA) e o ácido canforsulfônico (CSA), estes dois últimos obtidos da Aldrich Co.

3.1.2 – Microeletrodos Interdigitados

Filmes finos dos materiais poliméricos puros e suas combinações foram depositados sobre microeletrodos interdigitados de ouro fornecidos pelo Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP por intermédio do Prof. Dr. Fernando J. Fonseca. A Figura 5 mostra uma ilustração do microeletrodo.

Vista frontal do microeletrodo

(a)

Comprimento do dígito 5 mm

Largura do dígito 10 μm

Espaço entre dígitos 10 μm

Periodicidade 40 μm

Altura do dígito 0,1 μm

(b)

Figura 5 – Ilustração de um microeletrodo interdigitado. (a) Vista frontal; (b) Vista lateral com descrição das dimensões.

Antes da deposição do filme polimérico os microeletrodos interdigitados são banhados em uma solução $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 (v/v), por 30 minutos a 80°C , sendo posteriormente lavados exaustivamente com água ultrapura.

3.1.3 – Gases Analisados

Etileno, fornecido pela White Martins, tendo uma pureza mínima de 99,5%, e CO_2 , do mesmo fornecedor, com pureza mínima de 99,8%, foram os gases usados no trabalho visando estudos de amadurecimento de frutas [12, 16, 17, 18]. Ar sintético, ($20 \pm 0,5\%$ de oxigênio e $80 \pm 0,5\%$ de nitrogênio), e Argônio, ambos de purezas mínimas 99,8% e adquiridos da White Martins, foram outros dois gases utilizados tanto para limpeza (purga) quanto para uma medida de calibração, antes da exposição do sensor aos gases de interesse.

O controle da quantidade de gás enviada dos cilindros para a câmara foi feito por meio de um fluxímetro. Este equipamento possui uma escala graduada em intervalos de 5mL, permitindo um fluxo de 40 a 400 mL.

3.1.4 –Sais Utilizados no Controle da Umidade

O controle da umidade relativa no interior da câmara de ensaios foi realizado por meio de soluções salinas. Foram utilizados os sais acetato de potássio ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de sódio (NaCl), todos grau analítico de pureza e adquiridos respectivamente da Mallinckrodt, Chemco e Vetec Química Fina Ltda.

3.1.5 – Tipos de Vinhos Analisados

Para avaliação do sensor gustativo, vinhos de diferentes uvas e de diferentes qualidades foram estudados. Os vinhos escolhidos para o estudo são originados de uvas Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc e Reserva, sendo este último constituído de um *blend* de uvas Cabernet e Merlot (safra 1999), fornecidos pela Embrapa Uva e Vinho de Bento Gonçalves. Os vinhos do fornecedor *A* (Almadén safra 2000) de uvas Cabernet Sauvignon, Cabernet, Merlot, Gamay Rosé, Riesling, Gewürztraminer e Ugni Blanc também fizeram parte dos estudos. A sensibilidade do sensor frente aos diferentes paladares que os vinhos apresentam também foi avaliada nas bebidas de preços mais acessíveis, conhecidos como vinhos de garrafão. Para isto, vinhos de um fornecedor *B* (Sangue de Boi, Cooperativa Vinícola Aurora) e *C* (Chapinha, Passarin Indústria e Comércio de Bebidas Ltda) foram utilizados.

3.1.6 – Materiais Utilizados na Preparação de Soluções dos Paladares Padrões

Algumas substâncias responsáveis pelos diferentes paladares reconhecidos pelo sistema gustativo humano foram utilizadas. A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) de massa molar 342,30 g/mol adquirida da Mallinckrodt foi utilizada na preparação de uma solução de paladar doce. Foi utilizado o cloreto de sódio (NaCl) de massa molar 58,48 g/mol adquirido da Mallinckrodt na preparação de uma solução de paladar salgado. Para a detecção do paladar amargo foi aplicado o quinino ($((C_{20}H_{24}N_2)H_2SO_4 \bullet 2H_2O)$) de massa molar 782 g/mol da marca Acros Organics. O ácido clorídrico (HCl), 36,46 g/mol, adquirido junto a Chemco representou o paladar azedo. Todos os materiais analisados foram grau analítico de pureza.

A água utilizada em algumas medidas elétricas e no preparo de soluções foi obtida de um sistema Milli-Q. Neste aparelho água é automaticamente re-circulada a cada hora.

3.2 – Métodos

3.2.1 – Soluções Poliméricas

As soluções de POEA utilizadas na preparação dos filmes SA foram obtidas determinando-se a massa de polímero necessária para a preparação da concentração desejada. A esta quantidade de massa foi adicionado 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} mol/L. Então, como a massa molar do tetrâmero do polímero é de 611 g/mol, para um volume de 100 mL foi utilizado 0,0611 g de polímero. Soluções mais concentradas apresentam formação de aglomerados, o que inviabiliza o controle do processo de crescimento de filmes [46]. O ajuste do pH das soluções foi feito adicionando-se quantidades mínimas de 0,1M de HCl ou 0,1M de NH_4OH .

As soluções com concentração de 10^{-3} mol/L de lignina sulfonada, de massa molar 298 g/mol, foram obtidas pela dissolução do material (0,0298 g) diretamente em água (100 mL) e filtradas em papel filtro comum.

As soluções de PPy e 16-mero foram preparadas pela dissolução de 1 mg de cada material em uma mistura de 1 mL de *m*-cresol (Aldrich), 9 mL de CHCl_3 (Aldrich) e 1,3 mg de ácido canforsulfônico seguindo o procedimento descrito em [44, 69]. Ácido esteárico foi dissolvido diretamente em clorofórmio (1 mg/mL) e soluções mistas de PPy/AE e 16-mero/AE (1:1 massa/massa) foram preparadas das soluções puras descritas acima.

3.2.2 – Fabricação dos Filmes pela Técnica de Automontagem (SA) e Langmuir-Blodgett (LB)

O processo de fabricação dos filmes automontados (SA) consistiu nas seguintes etapas: i) os microeletrodos interdigitados foram imersos na solução do polímero, ii) enxaguados por meio minuto 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) ventilados a temperatura ambiente até que ficassem visivelmente secos; iv) foram novamente imersos na

solução de poliânion, repetindo-se os processos de lavagem e secagem. De acordo com o número de bicamadas desejado o processo é novamente implementado. Na Figura 6 é mostrado um esquema simplificado para o processo de automontagem.

Figura 6 – Esquema da fabricação de um filme por automontagem.

Na deposição dos filmes SA foram utilizados como policação a POEA e como poliânion a LS. Um filme de duas camadas de POEA foi construído. Outros quatro filmes contendo dez bicamadas de polímero alternado com LS também foram construídos para avaliar o efeito da dopagem. Para que uma maior quantidade de material fosse adsorvida ao substrato, foi escolhido o $\text{pH} = 5$ para as soluções, de acordo com a referência [46].

Diferentes condições de dopagem foram adotadas para os filmes SA aplicados no sensoriamento de gases. Isto foi feito com o intuito de encontrar a melhor combinação entre ácidos dopantes e melhorar a resposta elétrica do filme para a detecção dos gases etileno e argônio. Foram utilizados como dopantes dois tipos de ácidos: ácido clorídrico (HCl) e o ácido p-toluenossulfônico (TSA). As dopagens foram realizadas de quatro formas diferentes. A primeira forma foi uma

dopagem direta em solução de HCl 1M. A segunda forma foi desdopar o filme em solução de NH_4OH 0,1M por um período de quinze minutos, dopando-o em seguida em solução de TSA com pH próximo a 1. Com o objetivo de combinar os efeitos do HCl e do TSA foi feita uma dopagem em solução de TSA 1M, seguida por outra dopagem em solução de HCl 1M. Como última forma de dopagem um filme foi dopado diretamente em uma solução de TSA 1M. Todos os filmes foram imersos nas soluções dopantes por um período de quinze minutos. A cada etapa de dopagem ou desdopagem, os filmes eram secos por uma ventilação a temperatura ambiente.

Na fabricação das unidades sensoriais que constituem a língua eletrônica foram depositados sobre os microeletrodos interdigitados filmes de polímeros condutores, ácido graxo e lignina sulfonada por meio das técnicas SA e LB conforme protegido por três patentes que a Embrapa Instrumentação Agropecuária possui nesta área [70, 71, 72]. A língua eletrônica dispõe de dez unidades sensoriais, das quais seis foram construídas por meio da técnica LB, três pela técnica SA e uma de um microeletrodo sem filme.

Para a deposição dos seis filmes LB foi utilizada uma cuba KSV 5000 de compressão simétrica, localizada em uma sala limpa de classe 10.000 utilizando a metodologia descrita na literatura. Como resultado destas deposições, obtivemos filmes contendo cinco camadas dos materiais poliméricos e suas misturas.

Na fabricação destes sensores, a pressão de superfície foi mantida na faixa de 20 a 25 mN/m, sendo a velocidade de compressão das barreiras de 10 mm/min e a taxa de imersão e retirada do substrato de 2 mm/min. As deposições dos filmes LB foram realizadas em colaboração com o Dr. Antonio Riul Jr. no Grupo de Polímeros Bernard Gross do IFSC / USP.

Completando o arranjo de dez sensores que compunham a língua eletrônica, mais três filmes foram depositados sobre os microeletrodos através da técnica de SA. Foi preparada uma solução de POEA, ajustada ao pH = 5,0, e depositada uma monocamada por dez minutos de imersão. Para uma nova unidade sensorial, depositamos uma bicamada de POEA e LS, sendo de dez minutos o tempo de imersão em cada uma. Para o preparo das soluções citadas foi seguido o procedimento descrito na seção 3.2.1. A última unidade sensorial constituída de uma monocamada partiu de uma solução complexada de POEA – LS, de concentração 4×10^{-4} mol/L para cada componente em pH = 5,0.

3.2.3 – Câmara de Medidas do Sensor de Gás

A fim de que obtivéssemos dados que representassem fielmente as respostas elétricas emitidas pelos sensores quando expostos aos diferentes gases, foi construída uma câmara para os ensaios elétricos. A câmara consiste de um dessecador de vidro espesso tendo um volume total de 8L. A tampa do dessecador foi substituída por uma construída em PVC. Nesta tampa se encontram as entradas para a introdução dos gases especiais, num total de três, e uma saída para o meio. Todo o sistema que liga o interior da câmara com o meio externo é controlado por torneiras, que tanto podem isolar o interior da câmara como o expor ao meio externo.

Figura 7 – Esquema ilustrando a câmara para ensaios do sensor de gases.

Todo o arranjo de contatos elétricos é encontrado ainda na tampa. As unidades sensoriais ficam conectadas ao arranjo que liga o interior da câmara com o aparelho de aquisição de dados. O sistema elétrico é constituído de dois conjuntos de conectores BNC. Ele pode comportar até dez unidades sensoriais, sendo cinco em cada conjunto. Fios de cobre que se iniciam nos conectores externos transpassam a tampa até sua parte interna, onde em suas extremidades são conectados os sensores. Todo o sistema é devidamente isolado do meio externo por um anel de silicone que circunda toda a borda da tampa, que é acomodada e presa através de presilhas.

3.2.4 – Arranjo das Unidades Sensoriais que Compõem a Língua Eletrônica

As unidades sensoriais foram conectadas a um arranjo de contatos elétricos por meio de solda. Este arranjo é constituído de vinte conectores BNC, comportando dez unidades sensoriais.

As amostras de líquidos que fizeram parte dos estudos foram colocadas em um recipiente de vidro semelhante a um béquer. Na Figura 8, apresentamos fotos ilustrando a língua eletrônica.

(a)

(b)

Figura 8 – Língua eletrônica. (a) Vista superior e (b) vista lateral das unidades sensoriais conectadas ao arranjo elétrico.

Listamos na Tabela 2 as unidades sensoriais utilizadas na língua eletrônica.

Tabela 2 – Composição e denominação das unidades sensoriais da língua eletrônica.

UNIDADE SENSORIAL	MATERIAL DEPOSITADO	DENOMINAÇÃO
1	Oligômero de PANI	16-mero
2	Polipirrol	PPy
3	Polipirrol + Oligômero de PANI	PPy / 16-mero
4	—	Limpo (sem filme)
5	Ácido Esteárico	AE
6	Oligômero de PANI + Ácido Esteárico	16-mero / AE
7	Polipirrol + Ácido Esteárico	PPy / AE
8	Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	POEA
9	Poli(<i>o</i> -etoxianilina) + Lignina Sulfonada (<i>filme alternado</i>)	POEA / LS
10	Poli(<i>o</i> -etoxianilina) + Lignina Sulfonada (<i>solução complexada</i>)	POEA - LS

3.2.5 - Controle da Umidade Relativa e da Temperatura

O controle da umidade relativa do ar e da temperatura no interior da câmara de ensaios é de fundamental importância para o controle das respostas elétricas

emitidas pelos filmes quando expostos apenas ao meio, sem a presença de gases, e quando em contato com as espécies de interesse [73, 74]. Para isso, foi feito um controle de temperatura da câmara através de um banho termostatizado, que circula água ao seu redor na temperatura escolhida, mantendo-a constante em seu interior. O aparelho utilizado foi um TECNAL TE 184.

A umidade relativa no interior da câmara foi controlada através de soluções aquosas saturadas de sal [75]. Quantidades das soluções salinas, escolhidas em função da umidade pretendida, foram acomodadas em seu interior, esperando o tempo necessário para que o meio entrasse em equilíbrio. A Tabela 3 indica os valores de umidade relativa que podem ser alcançados de acordo com a solução salina escolhida a 25°C.

Tabela 3 – Solução salina aquosa saturada e correspondente umidade relativa.

Solução Salina Aquosa - Saturada	Umidade Relativa (%) ($\pm 0,2\%$)
Acetato de Potássio	22,5
Nitrato de Magnésio	52,9
Cloreto de Sódio	75,3

Experimentos a uma umidade relativa de 100% também foram realizados. Para isso, o fluxo de gás foi borbulhado em água destilada num estágio anterior a sua entrada na câmara. Os valores da temperatura e da umidade relativa dentro da câmara foram monitorados por meio de um termohigrômetro digital da marca Control Company, localizado em seu interior. O controle da umidade e temperatura no interior da câmara foi feito somente no estudo onde se utilizou corrente alternada.

3.2.6 – Medidas Eléctricas

3.2.6.1 - Medidas Eléctricas em Corrente Contínua (DC)

Para as medidas eléctricas em corrente contínua (DC), foi montado um circuito contendo uma fonte de corrente (Keithley modelo 220) e um multímetro (HP modelo 34401A). O microeletrodo foi conectado por uma presilha própria para medidas eléctricas (soc-clip POMONA modelo 5251). Fonte de corrente, multímetro e microeletrodo foram dispostos em paralelo como ilustrado na Figura 9. A impedância de entrada do multímetro foi seleccionada para valores acima de $10\text{ G}\Omega$, assegurando que a corrente enviada pela fonte não fosse desviada para o aparelho. Grandezas como a diferença de potencial (ΔV) gerada no filme, medida através do multímetro, em função da corrente eléctrica (I) gerada pela fonte, podem fornecer o valor da resistência eléctrica (R) do filme polimérico. A variação desta grandeza física pode ser usada para elucidar a interação do polímero com os gases de interesse. Os experimentos foram realizados em uma câmara Pyrex de volume de 1L, com entrada e saída para os gases.

Figura 9 – Esquema do circuito eléctrico para medidas em corrente contínua.

3.2.6.2 – Medidas Elétricas em Corrente Alternada (AC)

O equipamento utilizado para a aquisição dos dados 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.

3.2.7 –Aquisição dos Dados do Nariz Eletrônico

O sensoramento dos gases de interesse pelo nariz eletrônico foi feito aplicando-se nos filmes corrente contínua (DC) e corrente alternada (AC). Procedimentos distintos foram adotados para cada técnica utilizada conforme descrito abaixo.

3.2.7.1 – Procedimento para Aquisição dos Dados DC

Para a aquisição dos dados em corrente contínua (DC) foi utilizado o circuito em paralelo descrito na seção 3.2.6.1. A passos de 5 nA a corrente foi aplicada ao circuito, sendo coletados os valores de tensão gerados no filme. O intervalo de corrente aplicada foi de 5 nA a 100 nA.

3.2.7.2 – Procedimento para Aquisição dos Dados AC

No estudo realizado utilizando-se corrente alternada (AC) foi realizada uma varredura de frequência no intervalo de 10 Hz a 1 MHz com uma amplitude de perturbação de 50 mV sobre a unidade sensorial em contato com o meio de interesse.

Para a avaliação da seletividade do sensor no limite máximo de umidade relativa, a câmara foi preenchida com ar sintético por duas horas, a uma vazão de 400 mL/h, sendo o fluxo do gás cortado antes de ocorrer varredura elétrica em função da frequência. As medidas foram realizadas com os gases aprisionados na câmara (modo estático). O mesmo procedimento foi seguido para a avaliação dos gases etileno e CO₂, tendo estes gases preenchido a câmara por pelo menos uma hora antes da medida.

Realizou-se uma avaliação da reprodutibilidade da resposta elétrica do sensor exposto a argônio e etileno. Para isto, foi feito um fluxo de 400 mL/h para cada gás a ser analisado por dez minutos.

3.2.8 –Aquisição dos Dados AC da Língua Eletrônica

Para cada analito analisado pelo arranjo de dez unidades sensoriais foram realizadas duas medidas em água destilada, sendo a primeira anterior à análise do analito e a segunda após a medida e lavagem das unidades sensoriais. Este procedimento foi adotado com o intuito de verificar a reprodutibilidade da resposta do sensor. Após a imersão dos sensores no líquido, esperou-se um período de quarenta minutos para o início das medidas. Este intervalo de tempo foi adotado depois de observamos que os valores de capacitância medidos permaneciam estáveis

após este tempo. Esta instabilidade está relacionada aos efeitos da dupla camada elétrica [49, 76].

Terminada a aquisição dos dados experimentais por meio das medidas elétricas AC, as unidades sensoriais que ficaram imersas no líquido em estudo passavam por uma limpeza, que consistia na imersão das unidades em um volume de 2 L de água destilada sob baixa agitação por uma hora e meia. Após esta limpeza, cada unidade sensorial que compunha a língua era enxaguada por aproximadamente um minuto em água destilada corrente. Ao final do estudo, o arranjo de sensores foi conservado em um dessecador onde foi feito um baixo vácuo para as unidades serem secas.

Em cada unidade sensorial foi realizada uma varredura de frequência no intervalo de 10 Hz a 1 MHz, com uma amplitude de perturbação de 50 mV. Finalizada a varredura, foram realizadas dez aquisições de valores de capacitância obtidos em 1 KHz para cada unidade sensorial, totalizando cem medidas elétricas para cada analito em estudo. Portanto, para cem medidas elétricas obtidas no analito, duzentas medidas eram realizadas em água destilada.

3.2.9 - Análise da Componente Principal (PCA)

Quando existe um espaço N-dimensional ($N \geq 3$) em estatística multivariada é difícil imaginar, ou visualizar, as relações que existem entre os dados. Em um conjunto com muitas variáveis pode ocorrer que grupos de variáveis se movam juntos pelo fato de mais de uma variável estar medindo o mesmo princípio que governa a conduta do sistema. Como resultado ocorre a redundância de informação, e uma maneira de evitá-la é substituir o grupo de variáveis iniciais (em um espaço

dimensional grande) por um novo grupo de variáveis (em um espaço dimensional menor), sem nenhuma perda de informação. O PCA é um método matemático rigoroso para alcançar essa simplificação [77]. Ele gera um novo conjunto de variáveis através da combinação linear das variáveis iniciais que mais contribuem para tornar as amostras diferentes umas das outras. Essas combinações lineares são chamadas de Componentes Principais (PC, do inglês “*Principal Component*”), e são computadas de tal forma que a PC1 (Primeira Componente Principal) seja aquela que contenha a maior quantidade de informações importantes, PC2 (Segunda Componente Principal) a segunda maior quantidade de informações importantes, e assim sucessivamente. Cada componente principal é ortogonal entre si para evitar a redundância de informação. O PC1 é um eixo simples no espaço, e a projeção de cada observação sobre esse eixo resulta na formação de uma nova variável, que são as outras componentes principais. De uma maneira geral, o PCA ajuda a correlacionar estatisticamente os dados, indicando se determinada amostra é semelhante ou não a outra, qual variável contribui mais para essa diferenciação, se as variáveis estão correlacionadas ou independentes umas das outras, permitindo estabelecer similaridades entre as amostras. A importância de cada componente principal é expressa em termos de sua respectiva variância, que informa quanta informação é retirada por cada componente. Geralmente, 70% da variância está contida nas duas primeiras componentes principais. As direções dos eixos das componentes principais são especificadas por vetores denominados “*loadings*” e a localização dos dados é dada por vetores “*scores*”. Os “*scores*” descrevem a estrutura dos dados em termos dos padrões das amostras. Esses vetores mostram as diferenças ou semelhanças entre os dados estatísticos, ou seja, amostras com “*scores*” muito próximos na mesma componente principal são similares [78].

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Sensor Olfativo

4.1.1 – Filme Automontado de POEA

O crescimento do filme automontado de POEA seguiu o procedimento descrito no item 3.2.2, sendo depositadas dez camadas do polímero. Buscando-se obter uma maior quantidade de material adsorvido foi escolhido o $\text{pH} = 5$, pois, de acordo com a literatura [46], à medida que o pH da solução polimérica é aumentado a quantidade de material depositado também aumenta, como resultado da diminuição da repulsão eletrostática intramolecular, permitindo um maior empacotamento das cadeias do polímero e favorecendo a interação com o substrato e a aproximação de cadeias adicionais.

O monitoramento da deposição do material polimérico foi realizado por espectroscopia de UV-Vis a cada camada depositada, Figura 10 (a), onde se observa a presença da banda polarônica da POEA por volta dos 580 nm, bem como uma banda em 280 nm que pode ser atribuída à presença dos anéis aromáticos. Através dos valores de absorbância medidos no pico da banda polarônica foi possível

construir um gráfico de absorvância versus o número de camadas depositadas, (Figura 10 (b)). Este gráfico mostra que a quantidade de material polimérico que constitui o filme aumenta linearmente em função do número de camadas depositadas, como informa o valor de correlação linear da reta $R = 0,97$. De acordo com a literatura o processo de automontagem é governado por interações eletrostáticas [79] e interações do tipo pontes de hidrogênio [80].

Figura 10 – (a) Espectros de absorção de UV-Vis para o filme de POEA a cada camada depositada por automontagem. (b) Variação da absorvância em função do número de camadas depositadas.

4.1.2 – Ensaios em Corrente Contínua (DC)

4.1.2.1 – Variação de Resistência Elétrica do Filme

A fim de observarmos a variação da resistência elétrica (R) do sensor polimérico a passagem de corrente elétrica contínua, um multímetro (PHILIPS modelo PM2525) foi conectado aos contatos elétricos do sensor, sendo este composto do microeletrodo mais um filme de duas camadas de POEA descrito no

item 3.2.2. Observamos que a resistência elétrica varia com o tempo de exposição à passagem de corrente (Figura 11), sugerindo que as cargas presentes no filme migram segundo as linhas de campo elétrico geradas em função da diferença de potencial aplicada [81]. Este fato pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11 – Variação da resistência elétrica do filme de POEA dopada em função do tempo de passagem da corrente elétrica.

Devido à simplicidade do sistema para a medida da variação da resistência (R) que não permite o controle da corrente elétrica enviada ao circuito, impedindo um estudo para a determinação de um intervalo de corrente que possa ser aplicado ao filme sem que ocorra o rearranjo de cargas, foi proposto o circuito em paralelo descrito na seção 3.2.6.1. Neste circuito a corrente elétrica (I) é controlada e a diferença de potencial (V) gerada no filme é medida pelo multímetro. Com estes valores é possível a construção de gráficos de $V \times I$ tornando simples a verificação da variação de R através da inclinação da reta.

4.1.2.2 - Investigação da Variação da Resistência Elétrica dos Filmes Expostos aos Gases

Para o estudo da variação da resistência elétrica dos filmes expostos aos gases foi utilizado o filme dopado diretamente em HCl 1M descrito no item 3.2.2, e seguido o procedimento da seção 3.2.7.1. A dificuldade em se obter sinal elétrico mensurável para filmes muito finos foi resolvida pela escolha de um filme de 10 bicamadas de POEA / LS, um filme espesso. O estudo foi iniciado com a exposição da unidade sensorial ao ar ambiente no interior da câmara. Feita a primeira leitura da tensão em função da corrente elétrica aplicada sendo o sensor exposto ao etileno, com o preenchimento total da câmara por este gás. Terminada a exposição ao etileno, a câmara foi purgada com argônio, ficando então aberta para que o filme entrasse novamente em contato com o ar ambiente. Realizamos então uma nova exposição ao etileno e ao ar ambiente, fazendo-se uma purga entre os dois. O resultado pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 – Medidas de Tensão versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas dopado em de HCl 1M. 1ª medida (■) ar ambiente, 2ª medida (●) etileno, 3ª medida (▲) ar ambiente, 4ª medida (▼) etileno, 5ª medida (◆) ar ambiente.

Podemos observar pela inclinação de cada curva, que indica a variação da resistência elétrica do filme quando exposto aos diferentes meios, que houve uma pequena sensibilidade aos gases. No entanto, as medidas não foram reproduzidas para gases iguais, indicando que talvez moléculas dos gases não foram removidas do filme polimérico.

Terminado o estudo para o filme dopado diretamente em HCl 1M, foi avaliada a sensibilidade do filme desdopado em NH_4OH e dopado em TSA. Com o objetivo de que o TSA fosse o único ácido dopante, a desdopagem foi realizada a fim de que o ácido clorídrico, usado no crescimento do filme, fosse completamente trocado por TSA. O sensor foi conectado a câmara de ensaios e realizadas três medidas iniciais em ar ambiente, seguindo-se da exposição ao etileno, retirada do etileno por meio de uma bomba de vácuo, exposição ao argônio e retirada deste último através da bomba de vácuo (Figura 13).

Figura 13 – Curva de Tensão versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas desdopado em NH_4OH 0,1M e dopado em TSA. 1ª medida (■) ar ambiente, 2ª medida (●) ar ambiente, 3ª medida (▲) ar ambiente, 4ª medida (▼) etileno, 5ª medida (◆) ar ambiente após retirado o etileno, 6ª medida (+) argônio, 7ª medida (x) ar ambiente após retirado o argônio.

Observa-se que a reprodução das medidas em ar ambiente em correntes menores do que 50 nA é melhor do que na Figura 12, isto é, a resistência do material se mantém constante para as três aquisições iniciais em ar ambiente. Como resultado da exposição do sensor ao etileno, obteve-se uma grande diferença na inclinação da curva em relação às medidas feitas em ar ambiente. Retirando-se o etileno através da bomba de vácuo, o sensor voltou a sua condição inicial, indicando que o gás não ficou aderido à superfície do filme. O sensor também foi capaz de detectar a atmosfera da câmara preenchida com argônio. Na retirada deste último, a curva de tensão versus corrente elétrica para o ambiente sem gás não foi perfeitamente reproduzida, onde pode-se observar um aumento de voltagem para os maiores valores de corrente aplicada. Isto pode estar relacionado ao pequeno intervalo de tempo aguardado para que as moléculas do gás deixassem a superfície do filme.

A variação da resistência elétrica do filme onde se combinou HCl e TSA também foi investigada para se avaliar o efeito do dopante na resposta aos gases em estudo. O sensor foi exposto primeiro ao ar ambiente, onde realizamos três medidas. Em seguida, o etileno preencheu toda a câmara de ensaios, sendo, após a medida, retirado através da bomba de vácuo. A câmara foi então preenchida com argônio e realizada a medida elétrica (Figura 14).

Figura 14 – Curva de voltagem versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas dopado em TSA e redopado em HCl 1M. 1ª medida (■) ar ambiente, 2ª medida (●) ar ambiente, 3ª medida (▲) ar ambiente, 4ª medida (▼) etileno, 5ª medida (◆) ar ambiente após retirado do etileno, 6ª medida (+) argônio.

Observa-se na Figura 14 que a boa sensibilidade demonstrada pelo sensor aos diferentes gases quando dopado com TSA perdeu lugar para a baixa sensibilidade dada pelo HCl na redopagem. As inclinações de todas as curvas são praticamente iguais, não havendo diferenciação para os diferentes meios a que o sensor foi exposto.

Figura 15 – Curva de voltagem versus corrente elétrica para um filme POEA/LS 10 bicamadas dopado em TSA. 1ª medida (■) ar ambiente, 2ª medida (●) ar ambiente, 3ª medida (▲) ar ambiente, 4ª medida (▼) etileno, 5ª medida (◆) ar ambiente após

retirado o etileno, 6ª medida (+) argônio, 7ª medida (x) ar ambiente após retirado o argônio.

Uma quarta forma de dopagem foi proposta, onde se fez o uso direto do TSA como dopante para um filme crescido em uma solução de pH=5. O sensor foi exposto aos gases seguindo o procedimento dos experimentos anteriores (Figura 15). O sensor foi seletivo ao etileno e ao argônio quando comparado as medidas feitas em ar ambiente. As curvas que representam as medidas feitas logo após a retirada dos gases da câmara mostram uma boa recuperação do sensor quando este é novamente exposto ao meio. Vemos, a partir destes resultados, que a dopagem feita em TSA como única etapa apresentou-se mais promissora no sensoriamento dos gases. O filme POEA/LS 10 bicamadas dopado desta forma foi sensível aos gases e suas repostas reproduzidas, quando exposto diversas vezes ao ar ambiente.

Pudemos observar nas Figuras 13 e 15, nas quais os filmes possuem o TSA como ácido dopante, um comportamento não linear para a variação da resistência elétrica em correntes acima de 25 nA, possivelmente devido ao efeito de polarização da amostra.

A diferença entre os ácidos dopantes, como por exemplo, o tamanho do contra-íon, pode ser um dos fatores que influenciam tanto no comportamento elétrico [82] quanto a sensibilidade do sensor aos gases analisados. O tamanho do contra-íon pode estar afetando a mobilidade das cargas presentes na cadeia polimérica [83] e o volume livre entre elas, o que afeta a sensibilidade dos sensores aos gases.

4.1.3 – Ensaios em Corrente Alternada (AC)

A fim de aumentarmos a sensibilidade e a seletividade das unidades sensoriais e evitar o possível deslocamento de espécies químicas ionizadas no interior do filme, alterando muitas vezes irreversivelmente suas propriedades elétricas [84], as medidas elétricas utilizando corrente alternada (AC) foram aplicadas neste estudo. Uma outra vantagem apresentada pela medida AC é o tempo reduzido necessário para a variação sistemática dos parâmetros como, por exemplo, o intervalo de tempo para medida entre uma amostra e outra, oferecendo uma flexibilidade aos experimentos que a técnica DC não dispõe.

Nesse tipo de caracterização podem ser detectadas variações nas curvas de capacitância (C) e resistência em função da frequência do sinal aplicado. Estas grandezas estão ligadas ao armazenamento e a dissipação de carga elétrica pelo filme [85], respectivamente.

4.1.3.1 – Avaliação da Seletividade do Sensor no Limite Máximo de Umidade Relativa

De acordo com a literatura [54], a condição ideal para estudos de amadurecimento de frutas é com a umidade relativa acima de 90 %. Estes valores foram facilmente obtidos por meio do borbulhamento dos gases analisados em água destilada. A temperatura da câmara foi fixa em 23°C.

Os ensaios foram iniciados com a exposição do microeletrodo interdigitado sem filme, e do sensor com dez camadas de POEA dopado em HCl 1M, aos gases de interesse. A aquisição dos dados no modo estático foi feita como descrito no item

3.2.7.2. Apresentamos na Figura 16 as respostas de capacitância elétrica obtidas em função da frequência para os dispositivos expostos ao ar sintético, CO₂ e etileno.

Figura 16 – Resposta da capacitância (C) versus a frequência, fornecida pelo microeletrodo interdigitado sem filme (a) e pelo microeletrodo com POEA dopado em HCl 1M (b) quando expostos no modo estático ao (—) ar sintético, (—) CO₂ e (—) etileno. Temperatura (23,0±0,1)°C e umidade relativa (99±1)%. O intervalo de varredura em frequência foi de 10³ Hz a 10⁵ Hz sendo a amplitude de perturbação de 50 mV.

Pode-se observar na Figura 16 que apesar do microeletrodo sem filme ter diferenciado os gases, a distinção não foi tão pronunciada quando comparada à distinção feita pelo microeletrodo coberto com dez camadas de POEA dopado em HCl 1M. No intervalo de frequência analisado, o sensor com POEA se apresentou sensível aos diferentes gases a que foi exposto, sensibilidade esta evidenciada pela boa separação entre as curvas de capacitância versus frequência, adquirida para cada gás. No caso do microeletrodo sem filme a diferenciação dos gases ocorre devido a uma adsorção das moléculas sobre sua superfície, alterando de maneira discreta o seu modo de condução. A boa separação entre as curvas devido a presença do filme de POEA está relacionada, possivelmente, às interações dos gases com o polímero, provocando alterações na conformação molecular do material [86], e conseqüentemente, mudando sua constante dielétrica devido a absorção do gás pela

matriz polimérica [84]. O filme de POEA contém ainda portadores de carga que reagem de maneira distinta quando em contato com os diferentes gases [87].

4.1.3.2 - Avaliação da Reprodutibilidade da Resposta Elétrica do Sensor Exposto a Argônio e Etileno

Um filme com dez camadas de POEA e dopado em HCl 1M foi construído da maneira já descrita em 3.2.2, alterando-se apenas o modo de secagem. Ao invés da ventilação, cada camada depositada era seca em um dessecador.

As medidas de sensoriamento foram realizadas no modo estático. A umidade relativa no interior da câmara ficou na faixa de 59% a 61%, estando a temperatura entre 24°C e 26°C. A Figura 17 mostra as curvas obtidas de resistência em função da frequência para o filme de dez camadas de POEA dopado em HCl 1M. O sensor foi exposto primeiramente ao argônio, sendo este o meio tomado como referência. A varredura elétrica foi realizada e o sensor exposto ao etileno, ocorrendo uma nova medida. Na tentativa de verificar se a resposta elétrica do sensor seria reproduzida a uma nova exposição de argônio, este gás novamente preencheu a câmara de ensaios, sendo posteriormente realizada a varredura.

Figura 17 – Respostas da Resistência versus a frequência para um sensor contendo dez camadas de POEA dopado em HCl 1M exposto, no modo estático, primeiro ao (—) Argônio, depois ao (—) Etileno e novamente exposto ao (—) Argônio. Umidade relativa (59 ± 2)% e temperatura de (24 ± 2)°C. O intervalo de varredura em frequência foi de 10 a 10^6 Hz sendo a amplitude de perturbação de 50 mV.

Nota-se no gráfico acima que o sensor foi seletivo aos gases a que foi exposto, tendo a curva correspondente ao etileno exibido maiores valores de resistência em função da frequência do que a curva do argônio. As duas curvas que representam o argônio, sendo uma anterior e a outra posterior à exposição do sensor ao gás etileno, foram iguais, mostrando, dentro de condições controladas, a seletividade e a reprodutibilidade do dispositivo. A diferença de resposta elétrica do sensor observada para os dois gases indica uma mudança na resistência do material, resultado de uma alteração na constante dielétrica do polímero, quando este esteve em contato com os diferentes meios [84]. De uma maneira geral, o gás pode estar sendo incorporado ao filme e sua presença irá alterar a constante dielétrica do material polimérico.

Experimentos semelhantes foram realizados para sensores em diferentes estados de dopagem. Os resultados não foram satisfatórios como os obtidos para o

filme dopado em HCl 1M, mostrando que o efeito de dopagem ainda precisa ser estudado com mais detalhes.

4.1.3.3 - Avaliação da Resposta Elétrica do Sensor para Diferentes Valores de Umidades Relativas

A fim de investigarmos o comportamento do sensor polimérico em meios com diferentes valores de umidade relativa, a variação da capacitância e da resistência elétrica foi estudada pela exposição do mesmo ao ar sintético a 25%, 75% e 99% de umidade. Um fluxo contínuo de 80 mL/h de ar sintético foi feito pela câmara onde se encontravam os sensores. A Figura 18 mostra os resultados obtidos para o filme com dez camadas de POEA dopado em HCl.

Figura 18 – (a) Variação da resistência elétrica a 10KHz para um filme de dez camadas de POEA dopado em HCl 1M em função da umidade relativa no interior da câmara e (b) correspondente curva de capacitância em função da frequência. Amplitude de perturbação 50 mV. Temperatura $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Pode-se observar que o sensor polimérico foi sensível a variação de umidade relativa, pois quanto menor a umidade maior o valor de resistência elétrica e menor são os valores de carga armazenada pelo filme polimérico em função da frequência. Este resultado pode ser justificado pelo fato da quantidade de água contida no filme aumentar com o aumento da umidade relativa. O efeito da adição de água entre as cadeias poliméricas que compõem o filme é similar ao da adição de um dielétrico entre as placas planas e paralelas de um capacitor [81]. A nova capacitância será dada pela constante dielétrica do material introduzido multiplicado pela capacitância inicial. Como resultado, teremos um aumento no armazenamento de carga elétrica entre as placas. Este fato pode ser observado na Figura 18. Os resultados sugerem que a quantidade de água presente no filme polimérico altera os valores de condutividade, influenciando as respostas elétricas geradas pelos sensores de gases.

4.2 – Sensor Gustativo

4.2.1 – Sensibilidade do Sensor Gustativo

O sistema gustativo humano possui um limite de detecção que varia de acordo com o paladar em questão [88]. Na Tabela 4 é mostrado o limite de detecção humano para algumas das substâncias responsáveis pelos paladares conhecidos.

Tabela 4 – Limite de detecção humano para algumas substâncias responsáveis pelos paladares.

Paladar	Substância	Limite (10^{-3} Molar)
Salgado	Cloreto de Sódio	10
Doce	Sacarose	10
Amargo	Quinino	0,008
Azedo	Ácido Clorídrico	0,9

A fim de verificarmos a sensibilidade do arranjo de sensores frente a analitos de concentrações mais baixas que aquelas detectadas pela língua humana, foram preparadas, a partir de volumes mais concentrados, soluções de 0,001 mM das substâncias citadas na Tabela 4. Na aquisição dos dados foi seguido o procedimento descrito na seção 3.2.8, sendo a temperatura do analito fixa em 23 °C. Na Figura 19 é apresentada a análise das medidas elétricas feita pelo programa de reconhecimento de padrões. Neste estudo foram utilizadas as unidades sensoriais compostas de filmes LB mais o microeletrodo sem filme, sendo, portanto, sete o número de unidades que compunham a língua eletrônica.

Figura 19 – Resultados de PCA para soluções de diferentes paladares e água destilada. A concentração das soluções foi de 0,001 mM.

Observamos da Figura 19 que a língua eletrônica foi seletiva às diferentes soluções compostas das substâncias responsáveis pelos diferentes paladares, sendo a sensibilidade do arranjo de unidades sensoriais que compõem a língua eletrônica inferior ao limite de detecção do sistema gustativo humano. A sensibilidade desta língua eletrônica (0,001 mM) também foi maior do que a sensibilidade de outro sistema sensor encontrado na literatura [62], onde as concentrações utilizadas para a detecção dos paladares, foram de 0,3 mM para o quinine, 30 mM para o NaCl, 3 mM para o HCl e 100 mM para a sacarose.

Para cada solução foram realizadas setenta medidas elétricas, sendo dez para cada unidade sensorial. É importante notar que as medidas feitas em água destilada antes e após as medidas em cada uma das soluções resultam num total de 560 medidas e ficam todas numa mesma região bem definida na Figura 19. Este resultado é uma excelente evidência da reprodutibilidade das medidas elétricas fornecidas pela

língua eletrônica, indicando, portanto, a reversibilidade dos diferentes filmes ultrafinos utilizados. Isto indica também que os materiais utilizados na composição dos sensores não apresentam perda de massa para a solução analisada, e que também não ocorre uma reação química irreversível que prejudique a reprodutibilidade das medidas.

4.2.2 – Análise dos Vinhos

4.2.2.1 – Vinhos Embrapa

A diferença de paladar existente entre os vinhos Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc e Reserva é bem definida pelos degustadores profissionais. Com a finalidade de avaliarmos a seletividade do sistema sensor quanto às características de cada um destes vinhos da Embrapa, os dez sensores que compõem a língua eletrônica foram imersos em vinho e realizadas as medidas elétricas, conforme descrito no item 3.2.8. O resultado de cada unidade sensorial para cada vinho analisado pode ser visto na Figura 20.

Figura 20 – Histograma representando a capacitância elétrica média que cada unidade sensorial forneceu a 1 KHz para cada um dos vinhos analisados. A numeração das unidades sensoriais corresponde a 1 (16-mero), 2 (PPy), 3 (PPy - 16-mero), 4 (microeletrodo sem filme), 5 (AE), 6 (16-mero - AE), 7 (PPy - AE), 8 (POEA), 9 (POEA / LS alternado) e 10 (POEA – LS complexada). Temperatura 18°C.

Lembramos que para cada unidade sensorial da Figura 20 foram realizadas dez aquisições dos valores de capacitância a 1 KHz, sendo feita a média, neste caso, destes valores para cada uma delas. Observamos que as unidades sensoriais apresentam respostas distintas para cada vinho analisado, demonstrando a habilidade do conjunto de materiais que compõem a língua eletrônica em separar as amostras.

O conjunto de dados obtido pelas unidades sensoriais da língua eletrônica foi analisado pela técnica de reconhecimento de padrões, o PCA, descrito na seção 3.2.9, conforme mostra a Figura 21 (a) para os três tipos de vinhos. Na Figura 21 (b) reunimos os dados obtidos para os vinhos e os dados da água destilada, que são coletados antes e após a análise de cada vinho.

Figura 21 – Resultados de PCA obtidos da análise (a) dos vinhos tintos Cabernet Sauvignon, Carbernet Franc e Reserva. (b) Resultado da análise dos vinhos mais a água.

A boa seletividade do conjunto de unidades sensoriais pode ser observada na Figura 21 (a) através da separação existente entre os aglomerados que correspondem aos diferentes vinhos analisados. A boa Variância da Primeira Componente Principal (87,95 %) indica que o padrão de paladar que cada vinho possui foi detectado pelos materiais que compõem o arranjo de sensores. Observando a Primeira Componente Principal da Figura 21 (b) percebemos a grande separação existente entre a água e o vinho, evidenciando a completa diferença entre as amostras. Nesta mesma figura, as amostras de vinho estão próximas com relação a primeira componente principal. Isto está relacionado a grande diferença entre os valores de capacitância obtidos para a água e o vinho. Esta grande diferença de valores, que chega a ser de duas ordens de grandeza, torna muito difícil a diferenciação entre os vinhos no eixo da Primeira Componente Principal. Esta aparente dificuldade é resolvida pela presença da

segunda componente principal, que contém a segunda maior quantidade de informações necessárias para que a diferenciação entre os vinhos aconteça.

4.2.2.2 – Vinhos Comerciais

Fizeram parte dos estudos alguns vinhos comerciais de três produtores: os tintos Cabernet Sauvignon Reserva, Cabernet e Merlot, os brancos Gewürztraminer Reserva, Riesling e Ugni Blanc e o rosado Gamay Rosé do fornecedor A, e vinhos tintos de garrafão de dois fornecedores (B e C), conforme descrito no item 3.1.5.

O estudo para a avaliação da sensibilidade do sensor foi iniciado com os vinhos brancos. A aquisição dos dados foi realizada como descrito no item 3.2.8, mantida a temperatura do vinho em 18° C. Podemos observar o resultado obtido pelo dispositivo através do gráfico fornecido pela técnica de reconhecimento de padrões, o PCA, que analisou o conjunto de medidas elétricas coletado. Na Figura 22 é apresentada a resposta do PCA para a análise dos vinhos brancos.

Figura 22 – Gráfico de PCA obtido na análise dos vinhos Gewürztraminer Reserva, Riesling e Ugni Blanc do fornecedor A. A temperatura foi fixa em 18°C.

Podemos observar que o vinho oriundo das uvas Gewürztraminer ficou bastante distante dos vinhos Riesling e Ugni Blanc com relação à primeira componente principal, que contém cerca de 92% das informações obtidas pelas unidades sensoriais, ficando estes dois últimos mais próximos quando observados através desta mesma componente. A boa separação existente entre o vinho Gewürztraminer e os demais (Riesling e Ugni Blanc), deve estar relacionada a acidez característica de cada um. O vinho Gewürztraminer, de acordo com a literatura [89], tem baixa acidez. Já os vinhos oriundos das uvas Ugni Blanc e Riesling apresentam acidez elevada. A pequena diferença entre a acidez dos vinhos Riesling e Ugni Blanc é mostrada pela proximidade existente entre os dois com relação a primeira componente principal. Provavelmente, a diferença de acidez entre os vinhos foi tomada como a informação mais relevante para a diferenciação entre os mesmos, feita pela técnica de reconhecimento de padrões.

A sensibilidade do arranjo sensorial continuou a ser avaliada, agora para os vinhos tintos. Para este estudo, foram utilizados os vinhos tintos do fornecedor A oriundos de uvas Cabernet Sauvignon Reserva, Cabernet e Merlot. Os tintos dos produtores B e C também foram utilizados, assim como o vinho rosado Gamay Rosé.

O resultado da seletividade para os vinhos analisados, fornecido pelo arranjo de dez unidades sensoriais, pode ser observado por meio do gráfico de PCA, que analisou o conjunto de medidas elétricas. Na Figura 23 foram introduzidas também as medidas elétricas obtidas para os vinhos tintos da Embrapa.

Figura 23 – Resultados de PCA obtidos na análise de vinhos tintos e rosado. Cabernet Sauvignon, Cabernet, Merlot e Gamay Rosé, todos estes do produtor A. Os vinhos da Embrapa utilizados foram: Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc e Reserva. Para os vinhos de garrafão temos: Sangue de Boi do produtor B e Chapinha do produtor C.

A Figura 23 mostra que os materiais que compõem as unidades sensoriais foram sensíveis a todos os vinhos estudados. Podemos observar ainda três regiões distintas no plano. A primeira região é ocupada por uma reunião dos vinhos do fornecedor A. Uma segunda região é ocupada pelos vinhos de preços mais

acessíveis, produtores B e C. A última região ocupada compreende os vinhos produzidos pela Embrapa Uva e Vinho de Bento Gonçalves. Esta separação por regiões deve estar relacionada aos procedimentos adotados pelos fabricantes na preparação dos vinhos, desde a colheita das uvas até o engarrafamento do produto. A qualidade do vinho pode também ser influenciada pelo modo como as garrafas são armazenadas até a sua exposição nas prateleiras, onde geralmente ficam na posição vertical e expostas a luz. Os vinhos do produtor A foram obtidos em casas não especializadas na venda de vinhos, sendo os vinhos da Embrapa obtidos diretamente do produtor. A diferença entre o Cabernet Sauvignon da Embrapa e o Cabernet Sauvignon da Almadén, mostrada na Figura 23, pode estar relacionada aos procedimentos de preparação adotados pelos produtores, assim como aos cuidados de armazenamento citados [89].

Com relação a região ocupada pelos vinhos de garrafão B e C podemos dizer que os dois são similares quanto a qualidade. Em ambos ocorre a adição de açúcar e conservantes que não são encontrados nos vinhos mais elaborados [90]. Os vinhos dos produtores B e C são produzidos com uvas não viníferas que alcançam baixo teor alcoólico após a fermentação. De uma maneira geral, os vinhos de garrafão são obtidos ao final da fermentação alcoólica, quando as partes sólidas são separadas do vinho e encaminhadas para a prensa o que produz um vinho de qualidade inferior [90], o que é consistente com a proximidade entre os dois no plano gerado pelo PCA.

Todas as informações obtidas pelo arranjo sensorial por meio das medidas elétricas AC foram resumidas e analisadas com a técnica de reconhecimento de padrões conforme mostra a Figura 24.

Figura 24 - Resultados de PCA obtidos na análise de vinhos tintos, brancos e rosado. GWA (Gewürtarminer), RA (Riesling), UBA (Ugni Blanc), CSA (Cabernet Sauvignon), (CA) Cabernet, (MA) Merlot e (GRA) Gamay Rosé, todos estes do produtor A. Os vinhos da Embrapa foram simbolizados da seguinte forma: (CSE) Cabernet Sauvignon, (CFE) Cabernet Franc e (RE) Reserva. Para os vinhos de garrafão; (SB) do produtor B e (CH) do produtor C.

É interessante notar na Figura 24, que o vinho rosado Gamay Rosé (GRA) ficou mais próximo dos vinhos brancos do que dos tintos da mesma marca. De acordo com o processo de vinificação e com enólogos[#], os vinhos rosados possuem mais características de vinhos brancos do que características de vinhos tintos. Isto explica o ocorrido em nossos experimentos, onde o vinho rosado Gamay Rosé ficou mais próximo dos brancos do que dos tintos, evidenciando a sensibilidade das unidades sensoriais. Na vinificação dos tintos, as cascas das uvas devem ficar em contato com o suco para conferir ao vinho, além da cor, o sabor e o aroma. Os taninos também são extraídos nessa fase, chamada de maceração. Na vinificação de vinhos brancos a fermentação alcoólica do mosto ocorre sem a presença de suas partes sólidas (cascas e sementes). Não ocorre, portanto, a maceração, fermentando-

[#] Azevedo, A. P. (Vice-Presidente da Associação Brasileira de Sommeliers – SP) - Comunicação pessoal. (2002)

se apenas o suco da uva. Os vinhos rosados são geralmente vinificados pelo método de maceração curta. Ou seja, vinifica-se como os tintos, partindo-se de uvas tintas, deixando-se o mosto em contato com as uvas por um período mais exíguo de tempo, que pode ser de algumas horas a até 3 dias, dependendo da tonalidade da cor desejada pelo enólogo. O mosto, depois de separado de suas partes sólidas, é então encaminhado para as cubas de fermentação de aço inox seguindo o processo como nos brancos [89].

4.2.3 – Estudo dos Filmes Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de verificarmos a reversibilidade do dispositivo e a ocorrência de alterações na morfologia dos materiais que compõem as unidades sensoriais, foi realizada uma microscopia eletrônica de varredura sobre lâminas de vidro que representam dois dos sensores-que constituem a língua eletrônica, o sensor de POEA e o sensor sem filme. Cada um dos sensores foi representado por três lâminas. Cada uma delas foi submetida a uma das etapas que os sensores passam no procedimento de medidas elétricas. A primeira lâmina ficou em contato com a água destilada por 40 minutos. A segunda permaneceu em contato com a água também por 40 minutos sendo em seguida imersa no vinho pelo mesmo período de tempo. A última lâmina passou pelas mesmas etapas que as anteriores, sendo então lavada por uma hora e trinta minutos em água destilada sob baixa agitação. Na Figura 25 são apresentadas as micrografias das lâminas sem filme. Os aumentos foram de 50, 5000 e 10000 vezes. A superfície da lâmina de vidro apresenta-se limpa (sem impurezas) após o contato com a água destilada.

Figura 25 – Micrografias das lâminas de vidro sem filme que ficaram em contato com a água: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 5000x; e (c) aumento de 10000x.

As micrografias da lâmina sem filme que ficaram em contato com o vinho são apresentadas na Figura 26. Observa-se aglomerados formados sobre a superfície da lâmina após o contato com o vinho. Segundo a literatura [89] estes aglomerados podem ser resíduos do processo de vinificação, visto que o vinho utilizado no estudo é um vinho de garrafão.

Figura 26 – Micrografias das lâminas de vidro sem filme que ficaram em contato com o vinho: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 5000x; e (c) aumento de 10000x.

Figura 27 – Micrografias das lâminas de vidro sem filmes lavadas: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 5000x; e (c) aumento de 10000x.

Neste último conjunto de micrografias (Figura 27) podemos observar que os aglomerados que apareceram sobre a superfície da lâmina na Figura 26 (a) foram removidos após a lavagem desta lâmina em água destilada. Nas micrografias de maior aumento, 5000 e 10000 vezes, observamos algumas impurezas restantes após o processo de limpeza.

Nas Figuras 28, 29 e 30 são apresentadas, com aumentos de 50, 5000 e 10000 vezes, as micrografias das lâminas com uma camada de POEA passando pelas três etapas do processo de limpeza. No primeiro conjunto de micrografias, Figura 28, pode-se notar a presença de material polimérico adsorvido à superfície, da mesma forma como observado na literatura [92]. Quando em contato com o vinho, micrografias da Figura 29, a superfície da lâmina agora contendo uma camada de material polimérico voltou a apresentar aglomerados. O material polimérico adsorvido ao substrato, visível nas micrografias de 5000 e 10000 vezes, mostra-se recoberto pelas substâncias presentes no vinho. Após o processo de limpeza da lâmina em água destilada sob baixa agitação, Figura 30, nota-se que os aglomerados observados após o contato com o vinho são removidos e o material polimérico volta a apresentar a morfologia inicial. É importante notar que a detecção do paladar depende da interação das substâncias responsáveis pelo sabor do vinho e o filme

polimérico, e que esta interação poderia envolver uma difusão destas substâncias para o volume do filme de forma irreversível, alterando o seu comportamento elétrico de maneira definitiva. Porém, embora isto seja um problema para alguns sensores estudados na literatura [93], no nosso caso, o fato de termos usado filmes ultrafinos, cuja espessura é menor do que $100\text{\AA}$, indicam resultados baseados nas medidas elétricas e de MEV, em que não houve alterações irreversíveis o que foi extremamente importante para a reversibilidade do sensor. Os resultados de MEV mostraram que não há diferença entre as lâminas que ficaram em contato com a água e as que passaram pelo processo de lavagem, indicando que o sensor pode ser reutilizado sem que haja perda no sinal elétrico das medidas, desde que seja realizada uma limpeza eficiente sobre as unidades após sua imersão no vinho.

Figura 28 – Micrografias das lâminas de vidro com uma camada de POEA de 10 minutos que ficaram em contato com a água: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 5000x; e (c) aumento de 10000x.

Figura 29 – Micrografias das lâminas de vidro com uma camada de POEA de 10 minutos que ficaram em contato com o vinho: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 5000x; e (c) aumento de 10000x.

Figura 30 – Micrografias das lâminas de vidro com uma camada de POEA de 10 minutos lavadas: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 5000x; e (c) aumento de 10000x.

4.2.4 - Modelo Teórico para Interpretação dos Resultados

Através do modelamento de um circuito elétrico equivalente para o sistema em estudo [49], informações detalhadas das mudanças que ocorrem no meio podem ser obtidas. Dados experimentais podem ser analisados utilizando a aproximação do modelo para identificar quaisquer alterações no sistema.

Inicialmente quando um eletrodo é imerso em uma solução, forma-se na interface eletrodo-solução um arranjo de espécies ionizadas, caracterizando a dupla camada elétrica. Para um dado potencial a interface eletrodo-solução apresenta uma dupla camada de capacitância, C_d , que tipicamente varia no intervalo de 10 a 40 μF . É interessante notar, entretanto, que diferente dos capacitores reais, cujas capacitâncias são independentes da voltagem aplicada, C_d é freqüentemente uma função do potencial [76].

Na tentativa de interpretar corretamente a resposta em freqüência do sistema eletrólito/eletrodo, é necessário identificar todos os processos que possam contribuir para a impedância total do meio em estudo. Então, considerações devem ser feitas com respeito à camada de material depositada sobre o eletrodo, a interface camada/eletrólito e ao eletrólito. A Figura 31 (a) ilustra o eletrodo imerso no eletrólito. Ela exibe um corte transversal do sistema onde podemos observar o eletrodo metálico, a camada de material isolante ou semicondutor, a dupla camada elétrica e o eletrólito. O modelo do circuito elétrico equivalente que descreve o sistema representado na Figura 31 (a) é apresentado na Figura 31 (b).

O eletrólito e a dupla camada elétrica estão modelados de acordo com o trabalho apresentado por Macdonald [49, 94]. Em seu modelo C_g é a capacitância geométrica do eletrodo, enquanto que R_t é o elemento que permite a transferência de

carga através da interface material depositado/eletrólito. A resposta AC da dupla camada elétrica está representada pelo elemento capacitivo C_d , que por sua vez é carregado pela resistência do eletrólito R_d . A resistência total do eletrólito é igual a $R_t + R_d$. Por causa da natureza isolante da camada que recobre o eletrodo $R_d \leq R_t$, onde R_d representa a resistência do eletrólito. A presença do material depositado sobre o eletrodo é representada pela inclusão da combinação em paralelo de R_b e C_b em série com a impedância do eletrólito. No caso geral, a capacitância da dupla camada, C_d , pode ser representada por uma combinação RC em série, em que ambos são dependentes da frequência [49].

Figura 31 – (a) Esquema mostrando um corte transversal através do eletrodo recoberto imerso na solução; (b) aproximação por um circuito equivalente.

Por um momento, assumiremos que todos os elementos do circuito são independentes da frequência. A admitância total, Y_T , do circuito equivalente apresentado na Figura 31 (b) é:

$$Y_T = G_T + j\omega C_T \quad (1)$$

onde a condutância (G) está relacionada ao inverso da resistência (R).

A capacitância total, C_T , e a condutância total, G_T , podem ser definidas como:

$$C_T = [(C_b G^2 + C G_b^2) + \omega^2 (C_b C^2 + C_b^2 C)] \cdot [(G_b + G)^2 + \omega^2 (C_b + C)^2]^{-1} \quad (2)$$

e

$$G_T = [(G_b^2 G + G_b G^2) + \omega^2 (C_b^2 G + C^2 G_b)] \cdot [(G_b + G)^2 + \omega^2 (C_b + C)^2]^{-1} \quad (3)$$

Nas equações acima, as grandezas C e G ficam definidas como:

$$C = C_g + \left\{ \frac{C_d G_d^2}{(G_d^2 + \omega^2 C_d^2)} \right\} \quad (4)$$

e

$$G = G_t + \left\{ \frac{\omega^2 C_d^2 G_d}{(G_d^2 + \omega^2 C_d^2)} \right\} \quad (5)$$

É interessante analisarmos as equações quando $\omega \rightarrow 0$. As equações (4) e (5) ficam reduzidas para $C = C_g + C_d$ e $G = G_t$, o que leva a um valor de capacitância total definido por:

$$C_T = \frac{[C_b G_t^2 + (C_g + C_d G_b^2)]}{(G_b + G_t)^2} \quad (6)$$

A expressão para a condutância total também fica reduzida, como mostra a equação (7).

$$G_t = \frac{G_b G_t}{G_b + G_t} \quad (7)$$

Esta última representa uma soma em série da condutância para a transferência de cargas e camada isolante. No entanto, no nosso sistema $C_d > C_b \gg C_g$ e se ao mesmo tempo $G_b \gg G_t$ então, $C_T \approx C_d$ que é a capacitância da dupla camada. Podemos concluir desta análise que os efeitos da dupla camada elétrica dominam as respostas do sistema quando nos aproximamos das frequências mais baixas.

De grande importância também é o estudo das equações quando $\omega \rightarrow \infty$. Para este caso, a capacitância total do sistema fica definida por:

$$C_T = \frac{C_b C_g}{(C_b + C_g)} \quad (8)$$

e a condutância dada por:

$$G_T = \frac{[C_b^2 (G_d + G_t) + C_g^2 G_b]}{(C_b + C_g)^2} \quad (9)$$

Novamente utilizando as condições pertinentes do nosso sistema, as equações (8) e (9) são reduzidas a $C_T \approx C_g$, que equivale a capacitância geométrica e $G_T \approx G_d$, indicando que a condutância total do sistema para altas frequências equivale a condutância do eletrólito.

Na Figura 32 podemos observar o modelamento para as distribuições características da capacitância total, C_T , e da perda dielétrica, G_T/ω , em função da frequência num intervalo de 10^{-2} a 10^6 Hz [49].

Figura 32 – Modelamento para as distribuições características da capacitância e perda dielétrica em função da frequência [49].

4.2.5 – Aplicação do Modelo Teórico aos Dados Experimentais

Para a aplicação do modelo discutido anteriormente foram escolhidas duas curvas experimentais obtidas em água Milli-Q. Uma adquirida por um filme LB de 16-mero e a outra por um filme LB de ácido esteárico. O esquema do circuito proposto na Figura 31 (b) foi montado no programa Equivalent Circuits que acompanha o software de operação do Analisador de Resposta em Frequência e Fase (Solartron modelo 1260). O modelo é então aplicado aos dados experimentais fornecendo os valores dos elementos de circuito que descrevem o sistema em estudo. A Figura 33 apresenta o resultado fornecido pelo modelo sendo comparado aos dados experimentais.

Figura 33 – Resultado teórico e curva experimental das distribuições características da capacitância em função da frequência em água Milli-Q obtidos por sensores de filmes LB de (a) 16-mero e (b) ácido esteárico.

Através da Figura 33 podemos notar a boa adequação do modelo teórico aos dados obtidos experimentalmente. Os elementos de circuito propostos pelo modelo são a resistência da dupla camada (R_d), a capacitância da dupla camada (C_d), a resistência de transferência de carga entre a interface isolante e o eletrólito (R_t), a capacitância geométrica (C_g), a capacitância da camada isolante (C_b) e, finalmente, a

resistência da camada isolante (R_b). Os valores dos elementos de circuito fornecidos pela aproximação teórica para cada uma das unidades sensoriais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores dos elementos de circuito em água fornecidos pelo modelo teórico.

Água Milli-Q		
Elemento de circuito	Valores fornecidos	
	16-mero	Ácido Esteárico
R_d	15433 Ω	12441 Ω
C_d	$9,1103 \cdot 10^{-8}$ F	$9,9787 \cdot 10^{-8}$ F
R_t	120480 Ω	499120 Ω
C_g	$2,028 \cdot 10^{-10}$ F	$2,063 \cdot 10^{-10}$ F
C_b	$5,3688 \cdot 10^{-8}$ F	$3,8712 \cdot 10^{-8}$ F
R_b	13208 Ω	3214 Ω

Dos valores fornecidos C_b é de particular importância. Através dele, que corresponde a capacitância do filme polimérico, podemos calcular o valor da constante dielétrica do material por meio da equação a seguir:

$$C_b = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot A}{d} \quad (10)$$

onde ε_o é a permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Fm⁻¹), d é espessura de um filme LB de cinco camadas (aproximadamente $12,5 \cdot 10^{-9}$ m), A a área do interdigitado ($1 \cdot 10^{-5}$ m²), e ε a constante dielétrica do material depositado. De acordo com os valores citados e os valores de C_b fornecidos pelo modelo para os filmes de 16-mero e ácido esteárico, foi possível o cálculo da constante dielétrica para estes dois materiais. O

valor de ε para o 16-mero foi de 7,6, estando em boa concordância com o valor encontrado na literatura [95], que é de 8,2. Para o ácido esteárico o valor calculado foi de 4,4, ficando muito próximo ao encontrado na literatura [96], que é de 4,1.

Pela boa proximidade dos valores calculados e os encontrados na literatura, concluímos que o modelo se adequou bem ao sistema proposto. Esta boa aproximação é também verificada pela aplicação do modelo a um sistema complexo como o vinho, ilustrado na Figura 34.

Figura 34 – Resultado teórico e curva experimental da distribuição característica da capacitância em função da frequência em vinho obtidos pelo sensor de filme LB de 16-mero.

Os valores dos elementos de circuito em vinho são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores dos elementos de circuito em vinho fornecidos pelo modelo teórico.

Filme LB de 16-mero em vinho tinto	
Elemento de circuito	Valor fornecido
R_d	57,49 Ω
C_d	$2,9073 \cdot 10^{-7}$ F
R_t	298000 Ω
C_g	$2 \cdot 10^{-10}$ F
C_b	$2,2195 \cdot 10^{-7}$ F
R_b	337,5 Ω

Novamente através da eq. (10) e dos valores fornecidos pelo modelo, a constante dielétrica do material depositado em contato com o vinho foi calculada. Obtivemos o valor de 31,4 para a constante dielétrica do 16-mero. Este resultado mostra que possivelmente houve uma interação do material transdutor com o eletrólito. Notamos também que a resistência do material, R_b , caiu muito em relação às medidas feitas em água. Este fato vem reforçar a possibilidade de interação do filme com o eletrólito, podendo esta variação ser o resultado de uma alteração conformacional no material. Vemos que o modelo proposto representa bem os fenômenos que ocorrem no sistema em estudo, como o movimento de partículas carregadas no eletrólito e a transferência de cargas heterogêneas da solução para filme.

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível observar a importância do ácido dopante nas propriedades de sensoriamento a gases de filmes de POEA. Como observado para as medidas DC, o HCl conferiu a unidade sensorial uma resposta linear para curvas de tensão versus corrente, ou seja, um comportamento de um material ôhmico. A característica ôhmica que o material polimérico passou a exibir não contribuiu para o aumento da sensibilidade deste filme aos gases. A unidade sensorial dopada com HCl responde de maneira praticamente idêntica quando exposto ao etileno, argônio e ao ar ambiente. Uma melhor sensibilidade aos diferentes gases foi conferida à unidade sensorial dopada com TSA, embora o comportamento ôhmico não seja observado em toda a faixa de corrente estudada quando se utiliza este ácido. A não linearidade observada sugere um acúmulo de carga elétrica, ou seja, um efeito de polarização ocorre quando o filme é dopado com TSA, e submetido à passagem de corrente contínua. Este efeito deve estar relacionado ao tamanho do contra-íon do ácido dopante, que altera a mobilidade das cargas elétricas presentes na cadeia polimérica.

Por outro lado, utilizando-se medidas de corrente alternada obteve-se uma melhor resposta das unidades sensoriais aos gases. A unidade sensorial constituída de POEA dopada em HCl 1M mostrou-se eficiente no sensoriamento do etileno e do CO₂ quando aplicada à técnica de espectrometria de impedância. A influência da

umidade na condutividade elétrica do polímero foi vista de forma bastante pronunciada nos estudos, indicando que as condições de contorno, como temperatura e fluxo de gás, além da umidade, interferem de forma decisiva na detecção dos gases de interesse. Nos estudos realizados ficou claro que a reprodutibilidade das medidas é muito difícil se as condições de contorno citadas não forem devidamente controladas.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a combinação das diferentes técnicas de deposição de filmes ultrafinos, automontagem (SA) e Langmuir – Blodgett (LB), com a escolha de diversos materiais poliméricos sensíveis para a fabricação das unidades sensoriais, permitem que o sistema sensorial seja aplicado com eficiência na análise da qualidade do vinho e no reconhecimento de soluções dos paladares padrões.

A distinção feita pelo arranjo sensorial às soluções de diferentes paladares e a água destilada foi bastante eficiente, indicando que a sensibilidade da língua eletrônica é maior do que a sensibilidade humana. Esta configuração de sensores tornou possível a identificação dos líquidos em estudo através de uma resposta elétrica característica.

A sensibilidade das unidades sensoriais pode ser comprovada na distinção feita para os vinhos oriundos das uvas Cabernet Sauvignon, Cabernet, Merlot, Gamay Rosé, Gewürztraminer, Riesling e Ugni Blanc do fornecedor A, para os vinhos de garrafão do fornecedor B e C, assim como para os vinhos Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc e Reserva da Embrapa. A confirmação obtida pelo sistema sensor de que vinhos rosados têm mais características de vinhos brancos do que de vinhos tintos foi outra informação obtida pelo sistema sensor. Resultados que indicam diferenças na qualidade do produto em estudo também foram obtidos, pois

os vinhos de um produtor A e os vinhos da Embrapa ocuparam regiões distintas no plano de análise por reconhecimento de padrões, tendo ocorrido o mesmo para os vinhos ditos de garrafão dos produtores B e C que ocuparam a mesma região do plano do PCA. Como as unidades sensoriais possuem um comportamento distinto em cada sistema, nota-se uma grande flexibilidade de utilização do conjunto para aplicação em sistemas complexos.

O desempenho das unidades sensoriais que compõem a língua eletrônica poderá ser comprometido se um eficiente processo de limpeza não for realizado após o uso do sensor, como mostrado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Neste estudo pudemos comprovar que não houve interações irreversíveis na morfologia do filme polimérico após o seu contato com as substâncias estudadas, o que permite a sua reutilização.

Pudemos verificar a boa concordância que o modelo teórico proposto apresentou quando aplicado aos dados experimentais de capacitância. Através de uma combinação simples entre capacitores e resistores foi possível descrever o comportamento elétrico das unidades sensoriais quando em contato com a água Milli-Q e com um sistema complexo como o vinho. Os valores obtidos com o uso do modelo para as constantes dielétricas do 16-mero e ácido esteárico, materiais constituintes de duas das unidades sensoriais que compõem a língua eletrônica, estão muito próximos dos valores encontrados na literatura. Esta boa concordância indica que o modelo proposto descreve com boa aproximação os processos de transferência de cargas entre os filmes e as soluções em estudo.

Este trabalho de dissertação demonstrou que sensores de filmes ultrafinos de polímeros condutores e materiais sensíveis possuem potencial para a fabricação de um arranjo de unidades sensoriais, que pode ser utilizado como um sensor gustativo

no reconhecimento de paladares e realizar a análise da qualidade de bebidas com paladares semelhantes.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MATTOSO, L.H.C., *Química Nova*, **19**, 4, 388, 1996.
- [2] 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. *Polypyrrole based aroma sensor*. /International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICMS/1998), Montpellier, França, julho de 1998/
- [3] WINQUIST, F.; LUNDSTRON, I.; WIDE, P., *Sensors and Actuators B*, **58**, 512, 1999.
- [4] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GRAU, S.C.; MACDIARMID, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098, 1977.
- [5] KUMAR, D.; SHARMA, R.C., *Eur. Polym. J.*, **34**, 8, 1053, 1998.
- [6] MACDIARMID, A.G., *Synth. Met.* **84**, 27, 1997.
- [7] ADAMS, P.N.; LAUGHLIN, P.J.; MONKMAN, A.P., *Solid State Comm.*, **91**, 875, 1994.
- [8] YUE, J.; EPSTEIN, A.J., *Am. Chem. Soc.* **112**, 2800, 1990.
- [9] PAUL, E.W.; RICCO, A.J.; WRIGTON, M.S., *J. Phys. Chem.*, **89**, 1441, 1985.
- [10] DECHER, G., *Science*, **277**, 1232, 1997.
- [11] MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA Jr., O.N., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **4**, 2, 23, 1994.
- [12] CALEGARIO, F.F.; COSSO, R.G.; ALMEIDA, F.V.; VERCESI, A.E.; JARDIM, W.F.; *Postharvest Biology and Technology*, **22**, 249, 2001.
- [13] DI NATALE, C.; MACAGNANO, A.; MARTINELLI, E.; PROIETTI, E.; PAOLESSE, R.; CASTELLARI, L.; CAMPANI, S.; D'AMICO, A., *Sensors and Actuators B*, **77**, 561, 2001.
- [14] BREZMES, J.; LLOBET, E.; VILANOVA, X.; SAIZ, G.; CORREIG, X. *Sensors and Actuators B*, **69**, 223, 2000.
- [15] LI, D.; JIANG, Y.; WU, Z.; CHEN, X.; LI, Y., *Sensors and Actuators B*, **66**, 125, 2000.
- [16] AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.; MONKMAN, A.P., *Sensors and Actuators B*, **28**, 173, 1995.
- [17] MUSIO, F.; FERRARA, M.C., *Sensors and Actuators B*, **41**, 97, 1997.
- [18] GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G.G.; MATSUE, T., *Chemical and Biological Sensors based on Electrically Conducting Polymers*, In *Handbook of Conducting Polymers*, 2ed. New York, MARCEL DECKER, cap.34, 1998.
- [19] NYLANDER, C.; ARMGARTH, M.; LUNDSTRON, I.; In: *Chemical Sensors: Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japão, 203, 1986.
- [20] MIASIK, J.J.; HOOPER, A.; TOFIELD, B.C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1117, 1986.
- [21] SLATER, J.M.; WATT, E.J., *Analyst*, **116**, 1125, 1991.
- [22] SLATER, J.M.; WATT, E.J.; FREEMAN, N.J.; MAY, I.P.; WEIR, D.J., *Analyst*, **117**, 1265, 1992.
- [23] SLATER, J.M.; PAYNTER, J.; WATT, E.J., *Analyst*, **118**, 379, 1993.
- [24] BARTLERR, P.N.; ARCHER, P.B.M.; LING-CHUNG, S.K., *Sensors and Actuators*, **19**, 125, 1989.

- [25] SHURMER, H.V.; CORCORAN, P.; GARDNER, J.W., *Sensors and Actuators B*, **4**, 29, 1991.
- [26] MacDIARMID, A.G., *Synth. Met.*, **84**, 27, 1997.
- [27] IKKALA, O.; PIETILA, L.O.; AHJOPALO, L.; OSTERHOLM, H.; PASSINIEMI, P.J., *J. Chem. Phys.*, **103**, 22, 9855, 1995.
- [28] CAO, Y.; MacDIARMID, A.G., *Synth. Met.*, **48**, 91, 1992.
- [29] DOGAN, S.; AKBULUT, U.; YALCIN, T.; SUZER, S.; TOPPARE, L., *Synth. Met.*, **60**, 27, 1993.
- [30] AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.; MONKMAN, A.P., *Sensors and Actuators B*, **28**, 173, 1995.
- [31] MONKMAN, A.P.; PETTY, M.C.; AGBOR, N.E.; SCULLY, M.T., *Polyaniline Gas Sensor*, United States Patent, 5, 536, 473. July 1996.
- [32] TOKO, K., *Biosensors and Bioelectronics*, **13**, 701, 1998.
- [33] IYIAMA, S.; MIYASAKI, Y.; TOKO, K.; YAMAFUJI, K.; IKEZAKI, H.; Sato, K., *Sensors and Materials*, **4**, 1, 21, 1992.
- [34] TOKO, K., *Materials Science and Engineering*, **C 4**, 69, 1996.
- [35] TOKO, K., *Electroanalysis*, **10**, 10, 657, 1998.
- [36] SATAI, H.; IYIAMA, S.; TOKO, K., *Sensors and Actuators B*, **66**, 251, 2000.
- [37] TOKO, K., *Measur. Sci Technol.*, **9**, 1919, 1998.
- [38] TOKO, K.; AKIYAMA, H.; CHIASAKI, K.; EZAKI, S.; IYOTA, T.; YAMAFUJI, K., *Sensors and Materials*, **9**, 5, 321, 1997.
- [39] IYIAMA, S.; TOKO, K.; YAMAFUJI, K., *Agric. Biol. Chem.* **50**, 11, 2709, 1997.
- [40] DI NATALE, C.; PAOLESSE, R.; MACAGNANO, A.; MANTINI, A.; D'AMICO, A.; LEGIN, A.; LVOVA, L.; RUDNITSKAYA, A.; VLASOV, Y., *Sensors and Actuators B*, **64**, 15, 2000.
- [41] LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; VLASOV, Y.; DI NATALE, C.; MAZZONE, E.; D'AMICO, A., *Sensors and Actuators B*, **65**, 232, 2000.
- [42] AKIYAMA, H.; TOKO, K.; YAMAFUJI, K., *Jpn. J. Appl. Phys*, **35**, 5516, 1996.
- [43] RIUL Jr., A.; MATTOSO, L.H.C.; MELLO, S.V.; TELLES, G.D.; OLIVEIRA Jr., O.N., *Synthetic Metals*, **71**, 1-3, 2067, 1995.
- [44] DHANABALAN, A.; RIUL Jr., A.; Oliveira Jr., O.N., *Langmuir*, **13**, 4882, 1997.
- [45] MELLO, S.V.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA Jr., O.N., *Synthetic Metals*, **102**, 1-3, 1433, 1999.
- [46] L.G. PATERNO, "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.
- [47] WEN, L.; KOCHERGUNSKY, N.M., *Synthetic Metals*, **106**, 19, 1999.
- [48] HOA, D.T.; SURESH KUMAR, T.N.; PUNEKAR, N.S.; SRINIVASA, R.S.; LAL, R.; CONTRACTOR, A.Q., *Anal. Chem.*, **64**, 2645, 1992.
- [49] TAYLOR, D.M.; MacDONALD, A.G., *J Phys D: Apply. Phys*, **20**, 1277, 1987.
- [50] MacDONALD, J.R., "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems". John Wiley and Sons, New York, 1987.

- [51] SAUM, A.G.E.; CUMMING, R.H.; ROWELL, F.J., *Biosensors and Bioelectronics*, **13**, 511, 1998.
- [52] EZAKI, S.; KUNIHIRO, H., *Sensors and Materials*, **11**, 8, 4479, 1999.
- [53] RIUL Jr., A.; DOS SANTOS, D.S.; WHOHNATH, K.; DI TOMMAZO, R.; CARVALHO, A.C.P.L.F.; FONSECA, F.J.; OLIVEIRA Jr., O.N.; TAYLOR, D.M.; MATTOSO, L.H.C., *Langmuir*, **18**, 239, 2002.
- [54] KARDER, A.A.; KASMIRE, R.F., *Effects of ethylene on horticultural commodities during postharvest handling*. Davis, University of California, 1984.
- [55] BURG, S.P.; BURG, E.A., *Qual. Plant. Mater. Veg.*, **XIX**, 1-3, 185, 1969.
- [56] REVISTA AGRONEGÓCIOS. Rio de Janeiro, Abril, 2002.
- [57] GUADARRAMA, A.; FERNÁNDEZ, J.A.; ÍÑIGNEZ, M.; SOUTO, J.; SAJA, J.A., *Sensors and Actuators B*, **77**, 401, 2001.
- [58] THORNGATE, J.H., *Am. J. Enol. Vitic.*, **48**, 3, 271, 1997.
- [59] MANZOCCO, L.; MASTROCOLA, D.; NICOLE, M. C., *Food Research International*, **31**, 9, 673, 1998.
- [60] 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**, 342, 2000.
- [61] RONG, L.; PING, W.; WENLEI, H., *Sensors and Actuators B*, **66**, 246, 2000.
- [62] TOKO, K., *Sensors and Actuators B*, **64**, 205, 2000.
- [63] MATTOSO, L.H.C.; MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1227, 1995.
- [64] RIUL Jr., A., *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polianilinas*. São Carlos. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.
- [65] ZHANG, W.J.; FENG, J.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Synth. Met.*, **84**, 119, 1997.
- [66] LEE, J.Y.; KIM, C.Y., *Synth. Met.*, **74**, 2, 103, 1995.
- [67] DOS SANTOS, F., *Utilização de ligninossulfonatos na preparação de resinas fenólicas tipo novolaca e pós de moldagem fenólicos*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996.
- [68] SOLOMONS, T.W.G., *Organic Chemistry*, 5ed., John Wiley & Sons, Inc.
- [69] DHANABALAN, A.; MELLO, S.V.; OLIVEIRA Jr., O.N., *Macromolecules*, **31**, 6, 1827, 1998.
- [70] RIUL Jr., A.; MATTOSO, L.H.C.; FONSECA, F.J.; TAYLOR, D.M.; MELLO, S.V.; VENÂNCIO, E.C., “*Sensor a base de plásticos condutores e lipídios para avaliação de paladar de bebidas*”, patente nacional depositada no INPI (PI 0103502-9).
- [71] VENÂNCIO, E.C.; RIUL Jr., A.; FONSECA, F.J.; MATTOSO, L.H.C.; NETO, L.M., “*Sensor para análise de misturas por seletividade global e seu uso em sistema sensorial*”, patente nacional depositada no INPI em fevereiro de 2002.
- [72] MATTOSO, L.H.C.; NETO, L.M.; VENÂNCIO, E.C.; FONSECA, F.J.; MELLO, S.V.; RIUL Jr., A.; TAYLOR, D.M., “*Sensor for the analysis of mixtures by global selection and its use in a sensor system*”. Patente internacional depositada em fevereiro de 2002 (PI = 0103502-9).

- [73] SOUZA, J.N., “*Síntese, caracterização e condução elétrica em polianilina e poli(o-metoxianilina)*”. São Carlos. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1995.
- [74] JORDAN, L. R.; HAUSER, P. C.; DAWSON, G. A., *Anal. Chem.*, **69**, 558, 1997.
- [75] *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions*, ASTM 1991.
- [76] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., “*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.
- [77] BEEBE, K.R.; PEEL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B., “*Chemometrics: A Practical Guide*”, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [78] DUDA, R.O.; HART, P.E.; STORK, D.G., “*Pattern Classification*, 2ed., Wiley-Interscience, October, 2000.
- [79] DECHER, G.; HONG, J.D., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 11, 1430, 1991.
- [80] RAPPOSO, M.F.G.S.C., “*Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica*”. São Carlos. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.
- [81] HALLIDAY, D.; RESNICK, R., *Física III*, 4ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro, 1984.
- [82] REGHU, M.; CAO, Y.; MOSES, D.; HEEGER, A.J., *Synth. Met.*, **55-57**, 5020, 1993.
- [83] XIE, L.; BUCKLEY, L.J.; JOSEFOWICZ, J.Y., *J. Mater. Sci.*, **29**, 4200, 1994.
- [84] AMRANI, P.A.; PAINE, P.A.; PERSAUD, K.C., *Sensors and Actuators B*, **33**, 137, 1996.
- [85] BLYTHE, A. R.; *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press.
- [86] GUTIÉRREZ, J.; GETINO, J.; HORRILO, M.C.; ARÉS, L.; ROBLA, J.I.; GARCÍA, C.; SAYAGO, I., *Thin solid Films*, **317**, 429, 1998.
- [87] STELLA, R.; BARISCI, J.N.; SERRA, G.; WALLACE, G.G.; DE ROSSI, D., *Sensors and Actuators B*, **63**, 1, 2000.
- [88] PFAFFMAN, C., “*Handbook of Physiology*”, v.1. J. Field American Physiological Society. Washington DC., 1959.
- [89] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SOMMELIERS, *Curso Básico de Vinho: Tradição, Conhecimento e Prática dos Vinhos*. São Paulo, 2002.
- [90] WINEXPERTS: CURSO BÁSICO DE INICIAÇÃO AO VINHO E À DEGUSTAÇÃO, <http://winexperts.terra.com.br>.
- [91] MOTHEO, A.J.; SANTOS Jr., J.R.; VENÂNCIO, E.C.; MATTOSO, L.H.C., *Polymer*, **39**, 26, 6977, 1998.
- [92] PARTRIDGE, A.C.; JANSEN, M.L.; ARNOLD, W.M., *Materials Science and Engineering C*, **12**, 37, 2000.
- [93] JOO, B.; CHOI, N.; LEE, Y.; LIM, J.; KANG, B.; LEE, D., *Sensors and Actuators B*, **77**, 209, 2001.
- [94] MACDOANLD, J.R., *J. Electroanal. Chem. Interfacial*, **70**, 17, 1976.
- [95] GLARUM, S.H.; MARSHALL, J.H., *J. Electrochemical Society*, **134**, 1, 142, 1987.

- [96] MILLANY, M.M.; JONSCHER, A.K., *Thin Solid Films*, **68**, 257, 1980.
- [97] COSTER, H.G.L.; CHILCOTT, T.C.; COSTER, A.C.F., *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **40**, 79, 1996.
- [98] DAS NEVES, S. *Propriedades Fotoeletroquímicas da Polianilina*. Campinas. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 1997.

APÊNDICE

Espectroscopia de Impedância

Introdução

Medidas de impedância elétrica forneceram as primeiras evidências de que as células eram envolvidas por uma membrana de baixa permeabilidade a íons. Em 1925, medidas de impedância também forneceram as primeiras estimativas da espessura da membrana celular, dando um valor muito próximo àqueles determinados nas últimas três décadas por microscopia eletrônica.

A microscopia eletrônica era usada com sucesso para ilustrar lipossomos compostos de membranas com bicamadas de lipídeos purificados, apesar disso, estimativas da espessura destas membranas eram primeiro obtidas por medidas de impedância de uma única bicamada planar. Estudos de espectroscopia de impedância de baixa frequência investigaram os domínios submoleculares de cada bicamada e alcançaram resolução espacial da ordem de 0,1 nm. Hoje, os estudos feitos por cristalografia e microscopia eletrônica em proteínas isoladas e purificadas de membranas biológicas, não tem sido capaz de fornecer a mesma resolução espacial alcançada pela espectroscopia de impedância. Os estudos de espectroscopia de impedância feitos sobre bicamadas constituídas de lipídios e proteínas purificadas tem um importante papel em elucidar os vários mecanismos de transporte atribuídos a proteínas específicas de membranas biológicas.

De similar importância são os processos eletroquímicos especiais que somente ocorrem nas dimensões moleculares das interfaces formadas entre sólidos e soluções. Os mecanismos pelo qual cada interface facilita estes processos permanecem desconhecidos.

Estudos da impedância dos processos associados com membranas e sólidos imersos em soluções são de fundamental importância para a interpretação das medidas de impedância dos mais complexos sistemas biológicos, como uma única célula, por exemplo. Isto é também verdade para sistemas sintéticos de separação envolvendo membranas de ultrafiltração. Inevitavelmente, a interface sólido-solução se desenvolve nestes sistemas, mesmo que somente como uma consequência da impedância dos eletrodos em contato com a fase aquosa [97].

Revisão de Circuitos AC

Uma voltagem puramente senoidal pode ser expressa como:

$$e = E \sin \omega t \quad (1)$$

onde ω é a frequência angular e é igual a 2π vezes a frequência convencional em hertz. É conveniente pensar nesta voltagem como um vetor rotativo (ou fasor), representado pela Figura 1.

Figura 1 – Diagrama fasorial para uma voltagem alternada.

Seu comprimento é a amplitude E e sua frequência de rotação ω . A voltagem e observada é a componente do fasor projetado sobre algum eixo particular, por exemplo, o eixo que contém o 0° , a qualquer tempo.

É desejável encontrar uma relação entre dois sinais senoidais, a corrente i e a voltagem e . Cada um é então representado como um fasor separado, $\dot{I}$ ou $\dot{E}$, rotacionando na mesma frequência. Como mostra a Figura 2, a corrente e a voltagem geralmente estarão fora de fase, e seus fasores estarão separados por um *ângulo de fase* ϕ . Um dos fasores, geralmente $\dot{E}$, é tomado como o sinal de referência, e ϕ é medido com respeito a ele. Na figura 2, a corrente fica atrasada com relação a voltagem. Ela pode ser expressa como:

$$i = I \sin(\omega t + \phi) \quad (2)$$

onde ϕ é a defasagem, negativa neste caso.

Figura 2 – Diagrama fasorial mostrando a relação entre os sinais de corrente e voltagem alternados.

Considerando que o ângulo de fase é constante, pois os dois fasores giram com a mesma frequência, podemos estudar as relações entre eles através de um diagrama fasorial, onde os dois vetores possuem a mesma origem.

Vamos considerar uma resistência pura (R) através da qual passa uma tensão senoidal, equação (1). Pela lei de Ohm, a corrente é dada por $(E/R)\sin \omega t$ ou, na notação fasorial,

$$\dot{I} = \frac{\dot{E}}{R} \quad (3)$$

$$\dot{E} = \dot{I} R \quad (4)$$

O ângulo de fase é zero, e o diagrama vetorial está representado na Figura 3.

Figura 3 – Relação entre tensão e corrente em um resistor.

Suponhamos a substituição do resistor por um capacitor puro (C). A relação fundamental de interesse é então $q = Ce$, ou $i = C(de/dt)$, daí

$$i = \omega C E \cos \omega t \quad (5)$$

$$i = \frac{E}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (6)$$

onde X_C é a reatância capacitiva, $1/\omega C$.

O ângulo de fase é $\pi/2$ e a corrente adianta-se com relação a tensão, como mostra a Figura 4. Desde que o diagrama vetorial está expandido para o plano, é conveniente representar os fasores em termos de notação complexa. A componente ao longo do eixo das ordenadas será chamada de imaginária e multiplicada por $j = \sqrt{-1}$, ao passo que a componente ao longo da abscissa será chamada real. Matematicamente tais componentes são chamadas “reais” e “imaginárias”, mas ambas são reais no sentido de tornar mensurável o ângulo de fase. Na análise circuital torna-se vantajoso colocar o fasor corrente ao longo da abscissa, como mostrado na Figura 4, apesar do ângulo de fase ser medido com relação à tensão.

Figura 4 – Relação entre tensão e corrente em um capacitor.

Se isto é feito, observamos que:

$$\dot{E} = -jX_C \dot{I} \quad (7)$$

A comparação entre as equações (4) e (7) mostra que X_C deve manter as dimensões de resistência, mas, diferentemente de R , sua magnitude cai com o aumento da frequência.

Definição e Conceitos Fundamentais de Impedância

Consideraremos agora uma resistência R e uma capacitância C em série com uma voltagem $\dot{E}$ sendo aplicada através do circuito. A diferença de potencial total do sistema deve ser igual a soma dos potenciais de cada elemento do circuito, isto é:

$$\dot{E} = \dot{E}_R + \dot{E}_C \quad (8)$$

onde $\dot{E}_R$ é a diferença de potencial no resistor e $\dot{E}_C$ o potencial no capacitor. Das equações (4) e (7) podemos concluir que:

$$\dot{E} = \dot{I}(R - jX_C) \quad (9)$$

$$\dot{E} = \dot{I}Z \quad (10)$$

Desta relação encontra-se que a voltagem está diretamente ligada com a corrente através do vetor;

$$Z = R - jX_C \quad (11)$$

chamado de *impedância*. Sabendo que $-j = 1/j$, pode-se reescrever a equação (11) para a forma:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (12)$$

Na Figura 5 é mostrada a relação entre estas várias quantidades.

Figura 5 – (a) Diagrama fasorial mostrando a relação entre a corrente e a voltagem em um circuito em série RC. $\dot{E}$ é a voltagem através do circuito, $\dot{E}_R$ e $\dot{E}_C$ são as componentes da resistência e da capacitância, respectivamente. (b) Diagrama vetorial da impedância derivado do diagrama fasorial (a).

A magnitude de Z é igual a:

$$|Z| = (R^2 + X_C^2)^{1/2} \quad (13)$$

Podemos encontrar o ângulo de fase através da seguinte relação:

$$\tan \theta = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (14)$$

A impedância é um tipo de resistência, e a equação (10) é uma versão generalizada da lei de Ohm. As equações (4) e (7) são casos especiais. O ângulo de fase expressa o balanço entre as componentes capacitiva e resistiva no circuito em série. Para circuitos puramente resistivos $\phi = 0$, e para circuitos puramente capacitivos $\phi = \pi / 2$. No caso de circuitos mistos são observados ângulos de fases intermediários.

A impedância de circuitos mais complexos pode ser analisada de acordo com as relações utilizadas para associação de resistores. Para impedâncias em série, a soma das

impedâncias parciais de cada elemento do circuito resulta na impedância total. No caso de impedâncias em paralelo, o inverso da impedância total é resultado da soma do inverso de cada uma das impedâncias parciais.

Algumas vezes é vantajoso analisar circuitos AC em termos da *admitância* (Y), que é definida como o inverso da impedância, ou seja, $1/Z$, e representa um tipo de condutância ($G = 1/R$ no caso de circuitos puramente resistivos). Partindo deste conceito, pode-se escrever a equação (10) como $\vec{I} = \vec{E} Y$. Estes conceitos são especialmente utilizados na análise de circuitos em paralelo, pois a admitância total do circuito é simplesmente igual a soma das admitâncias individuais dos elementos [76].

Seguindo um raciocínio análogo ao estudo feito para um circuito RC em série, pode-se encontrar o termo geral que represente a impedância de um circuito RC em paralelo. O resultado deste exercício sugere que a impedância do sistema é dada por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (15)$$

Lembrando que a condutância é igual ao inverso da resistência, pode-se reescrever a equação (15) para:

$$Z = \frac{1}{G + j\omega C} \quad (16)$$

Percebemos por esta equação que apesar de G e C serem, individualmente, constantes em relação à frequência, fica imediatamente evidente que a impedância será variável com a frequência. Os parâmetros G e C descrevem a habilidade do sistema em conduzir e armazenar carga elétrica, respectivamente. Tais grandezas podem fornecer ainda a condutividade elétrica σ e a constante dielétrica ϵ do circuito em estudo, circuito este que pode estar representando o comportamento elétrico de um material. As definições de σ e ϵ são:

$$G = \sigma \frac{A}{x} \quad \text{e} \quad C = \epsilon \frac{A}{x} \quad (17)$$

onde A é a área de seção reta do material e x sua espessura. A condutância e a capacitância de um circuito RC em paralelo podem ser calculadas pelas seguintes equações:

$$G = \frac{1}{|Z|} \cos \phi \quad \text{e} \quad C = -\frac{1}{\omega |Z|} \sin \phi \quad (18)$$

A equação (16) representa o comportamento da impedância de um material homogêneo. Para um material heterogêneo, ou seja, aquele composto de camadas de materiais com diferentes propriedades elétricas, a impedância total é dada por:

$$Z_N = \sum_{n=1}^N \frac{1}{G_n + j\omega C_n} \quad (19)$$

onde n identifica a condutância e a capacitância de cada camada do material heterogêneo.

A Figura 6 (a) mostra dispersões de impedância em função da frequência para um material homogêneo e para um material heterogêneo. Como se pode observar, as duas curvas são idênticas, sendo impossível determinar se o material é composto de uma única camada ou de combinações de camadas com propriedades elétricas distintas. Para

detectarmos a presença de uma segunda camada é necessário o conhecimento da distribuição do ângulo de fase ϕ em função da frequência, Figura 6 (b). Nesta figura nota-se a presença de uma segunda camada pela diferença entre as curvas no intervalo 10 rad.s^{-1} a 10^3 rad.s^{-1} .

Figura 6 – Dispersões de (a) impedância e (b) ângulo de fase ϕ em função da frequência para um material com uma única camada (—) e para um material com duas camadas (- - -). Na Figura 6 (b) é mostrado o circuito equivalente para o sistema.

Para um sistema de multicamadas é conveniente descrever e apresentar a impedância em termos da condutância $G(\omega)$ em paralelo com a capacitância $C(\omega)$ em uma frequência particular ω . Então:

$$Z(\omega) = \frac{1}{G(\omega) + j\omega C(\omega)} \quad (20)$$

Se considerarmos um material homogêneo, isto é, de uma única camada ($N = 1$), as equações (19) e (20) fornecem os valores das propriedades condutivas e capacitivas para o material.

$$G(\omega) = G_1 \quad \text{e} \quad C(\omega) = C_1 \quad (21)$$

Como mostrado na Figura 7, tais propriedades são constantes com relação à frequência. Entretanto, para um material com duas ou mais camadas ($N \geq 2$), estas propriedades variam em função da frequência aplicada.

Figura 7 - Dispersões de (a) capacitância e (b) condutância em função da frequência para um material com uma única camada (—) e para um material com duas camadas (- - -). Nas figuras são mostrados os circuitos equivalentes para os sistemas.

Com o aumento do número de camadas, as distribuições, ou curvas características, de G e C estendem-se a um enorme intervalo de frequências. Além disso, a forma da distribuição torna-se dependente de N . No entanto, o mesmo não acontece com a curva de impedância, que permanece inalterada com a variação de N . Isto mostra que as curvas características de condutância e capacitância em função da frequência indicam imediatamente a presença de subestruturas no sistema. Medidas precisas do módulo da impedância, $|Z|$, e do ângulo de fase, ϕ , permitem que tanto a condutância, G , como a capacitância, C , sejam calculadas em função da frequência, de acordo com as equações definidas em (18). [97].

De acordo com a equação (11), a impedância Z é composta de uma parte real, Z' , e uma parte imaginária, Z'' , ou seja:

$$Z = Z' - j Z'' \quad (22)$$

A parte real também pode ser representada por $\text{Re } Z$ e a imaginária por $\text{Im } Z$. Estas duas grandezas podem ser representadas no plano complexo, ou plano de Nyquist, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino com propriedades redox.

Se os experimentos são realizados em uma ampla faixa de frequência, é possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências, dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências.

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e, uma variação linear em médias e baixas frequências. Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo de onde pode se obter os valores de R_e , R_t , C_d . R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real. Na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_t$, onde R_t é a resistência de transferência de carga associada a interface polímero / eletrólito. C_d é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da equação 23, onde a frequência de relaxação (f) é a frequência onde ocorre o máximo do semicírculo.

$$C_d = 1 / (2\pi f R_t) \quad (23)$$

Como podemos observar no diagrama de Nyquist da Figura 8, a região de médias e baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é 1 e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de uma acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real [98].