

Propriedades elétricas de filmes ultrafinos em uma “*Língua Eletrônica*”.

Michel Lombarde da Silva, José Alberto Giacometti, Antonio Riul Júnior. - Física - Licenciatura em Física - Departamento de Física, Química e Biologia - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Campus de Presidente Prudente.

Com o crescimento das indústrias há uma preocupação cada vez maior com a qualidade dos produtos que por sua vez é o fator determinante da sua escolha pelos consumidores. Portanto, há grande interesse de indústrias tais como as de alimentos, bebidas e farmacêutica no desenvolvimento de um dispositivo que possibilite o monitoramento contínuo de produtos e a detecção de analitos em concentrações muito abaixo do limite de percepção biológico, evitando assim a exposição de seres humanos a substâncias tóxicas ou de paladar desagradável [1].

No sensor gustativo artificial, que recebe a denominação de “*língua eletrônica*”, filmes ultrafinos de diversos materiais transdutores são depositados sobre eletrodos interdigitados na obtenção de diferentes unidades sensoriais. O intuito é criar um conjunto de eletrodos que reajam diferentemente ao entrar em contato com os líquidos analisados, permitindo dessa maneira uma “impressão digital” das amostras. Nos sensores utilizados para medir a resposta elétrica do dispositivo polimérico se usa a técnica de espectroscopia de impedância. Ela consiste em aplicar uma tensão elétrica senoidal ao sensor e determinar o valor de sua capacitância elétrica quando o sensor estiver imerso nas soluções. Na literatura encontramos dispositivos que utilizam a potenciometria ou voltametria cíclica como princípio de detecção. Apesar desses dispositivos operarem com técnicas fundamentalmente distintas, a habilidade de separar amostras não difere muito [2]. A “*língua eletrônica*” que está em desenvolvimento no DFQB de Presidente Prudente, diferencia-se principalmente pelo uso da técnica de espectroscopia de impedância como princípio de medida.

O sistema no qual estamos trabalhando é constituído por uma lâmina de vidro sobre a qual são depositados os eletrodos metálicos de formato interdigitado que é revestido por um filme ultrafino que estará imerso em um eletrólito. A resposta desse sensor será representada através de um circuito similar ao de Taylor e Macdonald, com as capacitâncias e resistências elétricas, representando a geometria do eletrodo, a transferência de cargas através da superfície filme/solução e ao efeito de dupla camada na interface filme/solução.

Algumas das vantagens dos sensores do tipo “*língua eletrônica*” frente aos outros métodos de análise de sistemas líquidos é a rápida classificação de amostras, eficiente, barata e ainda há a facilidade de interpretação dos resultados [3], fatos estes que têm gerado forte interesse das indústrias no desenvolvimento desse tipo de tecnologia.

Os resultados experimentais obtidos foram simulados através do circuito elétrico equivalente onde a não homogeneidade do sistema é um importante fator no ajuste dos resultados. Filmes ultrafinos de polipirrol e quitosana foram utilizados na unidade sensorial para avaliarmos as propriedades elétricas dos filmes em soluções azedas (HCL), salgadas (NaCl), amargas (quinino) e doces (sacarose) em concentrações de 1mM, 1 μ M e 10mM, com o fim de otimizarmos o desenvolvimento do sensor, obtendo assim melhor entendimento dos fenômenos envolvidos.

Um dos materiais utilizados na fabricação dos filmes é a quitosana, um polímero natural, biodegradável, extremamente abundante e atóxico composto principalmente por unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-acetamida-2-deoxi-D-glicopirranose (variável em função do grau de acetilação) e pode ser obtida através da desacetilação da quitina [4], é utilizado na fabricação dos filmes ultrafinos a técnica de automontagem, que é baseada na interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos distintos [5]. Esta técnica fornece filmes finos estáveis com alto grau de organização molecular, cuja deposição é independente da natureza, tamanho e topologia do substrato utilizado.

O polipirrol PPy se destaca pelas características de unir propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores, por ser insolúvel para maioria dos solventes e principalmente pela sua elevada condutividade elétrica [6], por ser insolúvel em água, necessita que a fabricação dos filmes seja feita pela técnica Langmuir-Blodgett (LB) na qual consiste no espalhamento de materiais previamente dissolvidos em solventes orgânicos voláteis apropriados (incompatíveis com água), como o clorofórmio, sobre uma subfase líquida. Os filmes obtidos possuem elevada organização estrutural, em escala nanométrica, cujas propriedades dependem das condições de sua fabricação como número de

monocamadas e o tipo de material entre outras, garantindo maior controle em nível molecular que a técnica de automontagem [7].

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em analisador de impedância Solartron, modelo SI 1260, na faixa de frequência no intervalo de 1 Hz a 1 MHz, com amplitude de tensão de 50 mV. Utilizaram-se como líquidos a água ultrapura obtida do sistema Milli-Q (modelo QuantumTM EX) em soluções de concentração 1 μ M, 1 mM e 10 mM de quinino, HCl, NaCl e sacarose, referentes aos paladares amargo, azedo, salgado e doce. Foram realizadas cinco medidas para cada sensor e solução. O sensor foi mergulhado na solução durante 30 minutos antes de se iniciar uma medida com o objetivo de estabilização da medida elétrica causada principalmente pelo efeito da dupla camada elétrica na interface filme e solução [8].

Taylor e MacDonald [8] apresentam um circuito elétrico equivalente que descreve as características elétricas de um sistema muito similar ao que estamos estudando, ou seja, um eletrodo metálico revestido com material transdutor que é imerso em um eletrólito. O circuito é representado na Figura 3, porém em nosso estudo estendeu-se a representação para os sensores imersos em soluções que não formam eletrólitos também como a sacarose.

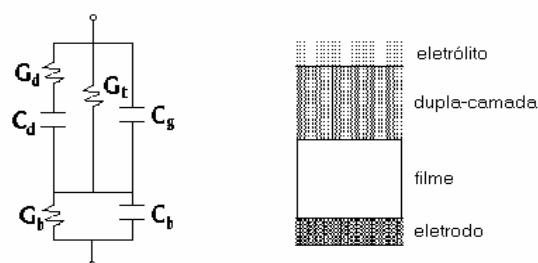


Figura 3 - Circuito elétrico equivalente esquematizando o sistema (sensor + amostra) adotado para a representação teórica.

Neste circuito os capacitores ideais (tensão e corrente defasados de 90°) e a condutância (inverso da resistência) são representados pela letra *C* e *G* respectivamente (por conveniência utilizaremos o valor de resistência elétrica ao invés da condutância). O capacitor C_b e o resistor R_b em paralelo representam o filme que recobre os eletrodos. Estes dois elementos estão ligados em série com um outro circuito que representa o sensor mergulhado em solução, composto por: C_g que é a capacitância entre os eletrodos interdigitados, R_t é a resistência associada à transferência de cargas através da superfície filme e a solução, C_d é a capacitância da dupla-camada elétrica que é carregada através da resistência da solução, R_d . Cada conjunto desses elementos domina certa região do espectro de frequência. Pelas simulações feitas com o circuito equivalente [88], a capacitância e a perda dielétrica são devido ao efeito da dupla-camada elétrica predominar em baixas frequências (< 50 Hz) enquanto o efeito do filme aparece no intervalo de 10^2 a 10^4 Hz. Em altas frequências (> 10^5 Hz) a resposta é dominada pela capacitância geométrica da configuração dos eletrodos utilizados. Note que os índices nas grandezas identificam um elemento particular do circuito, necessário para identificar o respectivo parâmetro na figuras e tabelas.

Tomando como base o modelo proposto por Taylor e MacDonald [8], substituímos os capacitores ideais, representados pela letra *C*, por elementos capacitivos com variação de fase, denominados de *CPE*. Este elemento de distribuição é geralmente usado para compensar a não-homogeneidade no sistema [9]. Por exemplo, uma superfície áspera ou porosa pode ser representada por uma capacitância de dupla-camada com um elemento de fase constante *CPE*, com valores de constante de fase entre 0,9 e 1 (valor que determina a fase do elemento). Os ajustes dos resultados experimentais usando o circuito elétrico equivalente com elementos não ideais (eletrodos metálicos cobertos com filmes ultrafinos imersos em sistemas líquidos) foram realizados através do “software” Z-view, que acompanha o equipamento de impedância (SOLARTRON 1260A).

Tabela I - Valor dos parâmetros R_d e R_b para as unidades sensoriais de quitosana e polipirrol, nas soluções de 1 μ M, 1 mM e 10 mM de sacarose, NaCl, HCl e quinino

Resistência da dupla camada elétrica (R_d)							
Quitosana	1 μ M	1 mM	10 mM	Polipirrol	1 μ M	1 mM	10 mM

Sacarose	32950	33900	34700	Sacarose	29700	30200	27800
NaCl	28200	660	105	NaCl	28600	616	105
HCl	36300	537	91	HCl	42300	514	85
Quinino	39100	922	128	Quinino	37000	827	119
Resistência associada ao filme (R_b)							
Quitosana	1 μM	1 mM	10 mM	Polipirrol	1 μM	1 mM	10 mM
Sacarose	69200	86800	105500	Sacarose	388300	253300	213700
NaCl	323600	9400	989	NaCl	242000	6300	1054
HCl	9730	7380	704	HCl	145400	7050	673
Quinino	610500	20700	1780	Quinino	396000	11700	1200

Os resultados obtidos nas simulações dos sensores preparados com filmes de quitosana e polipirrol, nas concentrações de 1 μ M, 1 mM e 10 mM, foram dispostos em tabelas de maneira a facilitar a interpretação e a caracterização dos resultados. Os valores obtidos de cada parâmetro, ditos anteriormente, foram cuidadosamente analisados através de uma comparação entre a teoria envolvida no desenvolvimento do circuito elétrico equivalente e os valores experimentais dispostos em tabelas, um exemplo disto é a Tabela I que apresenta os valores das resistências R_d e R_b associadas ao efeito da dupla camada elétrica e do filme, em função da concentração das soluções de sacarose, NaCl, HCl e quinino, para os dois tipos de filmes. As resistências R_d e R_b apresentam nas soluções de NaCl, HCl e quinino (soluções que formam eletrólitos) uma diminuição significativa de seus valores com o aumento da concentração. Quanto maior a quantidade de íons em solução há uma redução da espessura da dupla camada elétrica e da resistência elétrica associada a ela [10], tanto quanto na resistência do filme, possivelmente devido à difusão dos íons no interior dos filmes. Ambos os parâmetros poderiam ser usados na diferenciação das soluções eletrolíticas pelos resultados expressivos apresentados. A sacarose, por não formar eletrólito, teve um comportamento diferenciado das outras soluções, havendo tendência de diminuição dos valores das resistências no filme de polipirrol e valores quase constantes nos filmes de quitosana.

Além disto, confrontarmos os resultados obtidos entre a resistência R_d e a capacitância medida em 1KHz, através de um método estatístico multivariado conhecido como Análise da Componente Principal (PCA, do inglês “*Principal Component Analysis*”), muito utilizado na área de reconhecimento de padrões, devido à sua simplicidade e velocidade com que é executado.

O circuito elétrico equivalente, modelo de Taylor e Mac Donald, mostrou bons resultados nas simulações realizadas no “software” Z-view, desde que seja levada em consideração a não homogeneidade do sistema, substituindo assim os capacitores ideais por elementos de distribuição CPE.

Vê-se pelas Tabelas que os valores obtidos nas simulações para os parâmetros do circuito equivalente, apesar de ajustarem os resultados experimentais ao modelo adotado, obtém-se apenas um comportamento satisfatório para as resistências associadas a dupla camada elétrica (R_d) e filme (R_b). Estes parâmetros foram usados para a análise PCA e os resultados foram similares aos obtidos com a análise das capacitâncias medidas a 1 KHz na concentração de 1 μ M. Contudo nas concentrações de 1 mM e 10 mM os resultados da resistência R_d na análise PCA, não distinguem soluções nessa diferença de ordem grandeza, como o faz as medidas da capacitância. Uma possível explicação para os resultados é que, apesar do circuito equivalente representar muito bem as curvas, o seu uso não é adequado.

Referências Bibliográficas

-
- [1] A. Riul Jr, *Revista Physicae*, **3**, 39-45 (2002).
[2] P. Ivarsson, S. Holmin, N-E Höjer, C. Krantz-Rülcker, F. Winqvist, *Sensors and Actuators B*, **76**, 449 (2001)

-
- [3] A. Riul Jr. , A.M Gallardo Soto, S.V.Mello , S.Bone , D.M. Taylor , L.H.C. Mattoso* , *Synthetic Metals* 132, p.109-116, 2003.
- [4] D. Knorr, *Food Technology* 114 (1991).^[4] O.B.G. Assis, V.L. da Silva, *Polímeros*, **13** (4), São Carlos (2003).
- [5] G.Decher, *Science* **277**, 1232-1237 (1997).
- [6] Y. Lvov, H. Möhwald, "Protein architecture: Interfacing molecular assemblies and immobilization biotechnology", ed. Marcel Dekker, New York (2000)
- [7] G. Decher, J.D. Hong, Buildup of ultrathin multilayer films by self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.**95**, n.11, p.1430-1434, 1991; G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
- [8] D. M. Taylor, A. G. Macdonald, *J. Phys., D: Appl. Phys.*, **20**, 1277-1283 (1987).
- [9] Z-View for Windows, Impedance / Gain Phase, Graphing and Analysis Software, Operating Manual version 2.4, Scribner Associates, Inc., 150 East Connecticut Avenue, Southern Pines, NC 28387, Revised 10 / 2001
- [10] D.J. Shaw, Introduction to colloid and surface chemistry, 4^a edição, editora Butterworth Heinemann (1992).

