



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura e do Abastecimento

Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP  
Telefone: (16) 274 2477 - Fax: (16) 272 5958 - e-mail: [postmaster@cnpdia.embrapa.br](mailto:postmaster@cnpdia.embrapa.br)

ISSN 1413-6244

# COMUNICADO TÉCNICO

Nº 29, ago/98, p.1-5

## NOVOS MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA SENSORES DE GASES

Leonardo Giordano Paterno<sup>1</sup>  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>2</sup>

A detecção de espécies químicas por meio de sensores se constitui hoje numa das áreas mais investigadas em ciência e tecnologia, devido a sua grande importância e variedade de aplicações (Harsanyi, 1995). O controle de qualidade de alimentos e de bebidas, bem como avaliação da quantidade de poluentes encontrados no ar, nos solos e nas águas, requerem sensores que consigam detectar substâncias particulares, de modo específico e seletivo (Ricco et al., 1998). No entanto, os sensores disponíveis no mercado, fabricados com semicondutores inorgânicos, como óxido de estanho, apesar de baratos, são muito pouco seletivos. Com isso, novas alternativas vem sendo investigadas na área de sensores, em particular de gases, e nesse contexto moléculas orgânicas tem sido exploradas, dentre as quais se destacam os polímeros condutores (Guisseppi-Elie et al., 1998). O interesse em polímeros condutores se deve ao fato de que na presença de um gás sua condutividade elétrica pode ser acentuadamente mudada, e esta mudança pode então ser precisamente detectada.

Um sensor químico é aquele que quando exposto a um determinado tipo de substância, o analito, transforma informações químicas, como polaridade, disposição estereoquímica, variação de concentração, por exemplo, em um sinal analiticamente mensurável, como resistência elétrica, condutividade, diferença de potencial ou de frequência. Essa etapa de transformação é chamada de transdução do sinal e é de suma importância, pois é a partir dela que o sensor funciona. A opção pela utilização de polímeros condutores em sensores se deve aos inúmeros fenômenos físicos e eletrônicos que podem sofrer na presença de um analito, como modificações na conformação de suas cadeias, efeitos de solvatação tanto das cadeias como dos contra-íons dos dopantes, atração ou inserção de elétrons alterando a mobilidade dos portadores de carga e inchamento da matriz polimérica. Qualquer um desses fenômenos pode provocar sensível mudança na resistência elétrica do polímero e então este sinal pode ser precisamente medido (Barisci et al., 1996; Guisseppi-Elie et al., 1998). Existem ainda vantagens em se desenvolver sensores químicos com polímeros condutores em relação aos convencionais, fabricados a partir de semicondutores inorgânicos. Podemos citar a sua facilidade de operação, que pode ser realizada em temperatura ambiente, a disponibilidade de uma variedade de

<sup>1</sup>DEMa/UFSCar, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos - SP

<sup>2</sup>Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos - SP

CT/29, CNPDIA, ago/98, p.2

polímeros condutores, o que permite a construção de sensores quimicamente diferentes e a possibilidade de variar os dopantes, o que infere seletividade ao sensor químico (Guiseppi-Elie et al., 1998).

A utilização de polímeros condutores de eletricidade em sensores químicos foi proposta ainda em 1983, numa conferência da área. Nylander e colaboradores (Nylander et al., 1983) mostraram que um papel de filtro impregnado com polipirrol, um polímero condutor, tinha sua resistência elétrica aumentada quando este era exposto a vapores de amônia. Considerando o polímero como um semicondutor orgânico do tipo p, uma substância nucleofílica como a amônia é capaz de inserir elétrons em suas cadeias, o que aumenta sua resistência elétrica. Desde então, diversos trabalhos vêm sendo feitos nesta área, empregando-se polímeros condutores para a detecção de diferentes tipos de substâncias, como gás sulfídrico (Agbor et al., 1995), amônia (Slater et al., 1992), álcoois (Slater et al., 1993) entre outras. Já a partir da década de 90, foram obtidos os primeiros resultados com polianilina como material ativo em sensores (Dogan et al., 1993).

A polianilina representa uma classe de polímeros cuja maior diferença em relação aos outros polímeros condutores é o seu mecanismo de dopagem (MacDiarmid et al., 1989). A dopagem da polianilina não exige reações de óxido-redução, bastando apenas a utilização de um ácido protônico. Com isso uma grande variedade de ácidos têm sido empregados, sendo atualmente preferidos surfactantes, como o ácido dodecil benzenossulfônico, DBSA, ácidos aromáticos, como o ácido p-toluenossulfônico, TSA, e ácidos com grande volume estérico, como o ácido canforsulfônico, CSA. Estes ácidos além de dopar o polímero, são capazes de auxiliar na sua solubilização em solventes comuns e permitir em alguns casos o seu processamento a quente (MacDiarmid, 1997). Além disso, os contra-íons dos dopantes podem inferir ao polímero a capacidade de reconhecer espécies químicas de interesse, como compostos orgânicos voláteis, gases e aromas, fazendo com que a sua resistência elétrica mude devido ao tipo de interação entre os dois. Esta têm sido uma estratégia usada no desenvolvimento de sensores químicos baseados em polianilina para substâncias tais como amônia, hidrocarbonetos, acetona e também de humidade.

Aproveitando o crescente avanço da área, temos nos dedicado ao estudo das propriedades de filmes ultra-finos de poli(*o*-etoxianilina)-POEA (Mattoso et al., 1995), um derivado solúvel da polianilina, produzidos pela técnica de auto-montagem (Decher et al., 1991), visando a sua aplicação como sensores para gases de interesse à agropecuária, como o etileno. Este gás é produzido pela fruta durante o seu processo de amadurecimento e sua identificação e quantificação ainda têm sido feitos por técnicas combinadas, tipo cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM) (Abeles et al., 1992). No entanto, esta metodologia é ainda bastante cara e requer um razoável tempo de análise.

Neste sentido, diferentes quimiosensores foram fabricados a partir da deposição de filmes ultra-finos de POEA pela técnica de auto-montagem, com espessura variando entre 10 e 30Å, sobre microeletrodos interdigitados de ouro, fornecidos pela ABTECH-EUA. Quatro tipos de quimiosensores foram fabricados, variando-se o tipo de ácido dopante. Os ácidos dopantes utilizados foram ácido clorídrico-HCl, ácido metanosulfônico-MSA, ácido toluenosulfônico-TSA e ácido canforsulfônico-CSA, todos grau analítico de pureza. A resistência elétrica de cada quimiosensor foi medida separadamente numa câmara de vidro de 1L de capacidade, dispondo de duas válvulas, uma para a entrada e outra para a saída do gás.

CT/29, CNPDIA, ago/98, p.3

Os ensaios foram realizados em modo estático, à temperatura ambiente e humidade relativa do ar por volta de 60%. O etileno usado neste ensaio foi fornecido pela White Martins, com 99,5% de pureza.

A variação percentual da resistência elétrica dos diferentes quimiosensores fabricados na presença de etileno é mostrada na Figura 1. Como podemos notar, existe um padrão de respostas do conjunto de quimiosensores frente ao etileno. A variação de resistência elétrica, no entanto, é diferente para cada um dos quimiosensores fabricados, variando entre 1 a 60%. Isto mostra que existem diferentes níveis de sensibilidade dos quimiosensores de POEA ao gás, que dependem do tipo de ácido dopante utilizado.

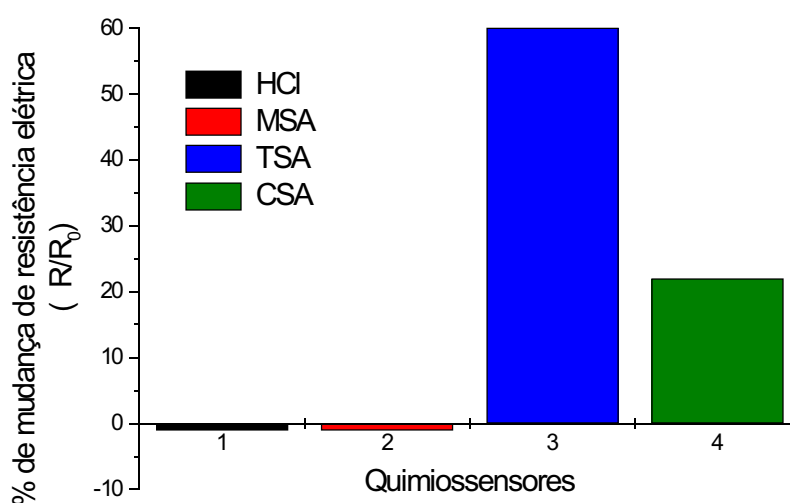


Figura 1. Mudança percentual da resistência elétrica dos diferentes quimiosensores na presença de etileno.

Outro resultado importante pode ser notado ainda na Figura 1, que mostra que os quimiosensores dopados com HCl e MSA têm sua resistência elétrica diminuída na presença de etileno, ao contrário dos quimiosensores dopados com TSA e CSA que tiveram sua resistência elétrica aumentada. Desse modo, o dopante proporciona um tipo de seletividade do quimiosensor ao gás, o que na literatura tem sido chamado de reconhecimento molecular (Ikkala et al., 1996). MacDiarmid mostrou em trabalho recente (MacDiarmid et al., 1997) que filmes de polianilina dopados com diferentes ácidos comportam-se diferentemente na presença de uma mesma substância, sendo encontrados valores discretos para cada filme utilizado.

Depois de investigada a sensibilidade dos quimiosensores fabricados, escolhemos o quimiosensor número 3 (dopado com TSA) para verificarmos o seu desempenho durante ciclos de exposição ao etileno. Na Figura 2 é apresentada a variação da resistência elétrica do quimiosensor 3 na presença de etileno, em modo estático, com pulsos do gás por 10 segundos. Como podemos notar, o dispositivo exibe reversibilidade, embora apresente variação do padrão de resposta ao longo do experimento. Como não dispunhamos de um fluxômetro, a quantidade de gás injetado na câmara sofreu variação, o que explica a diferença entre as áreas dos picos de resistência elétrica.

CT/29, CNPDIA, ago/98, p.4

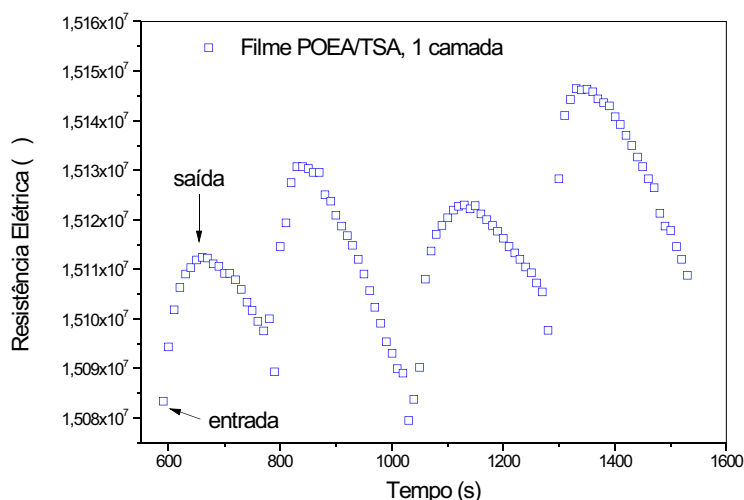


Figura 2. Resposta do quimiossensor dopado com TSA durante ciclos de exposição ao etileno. Pulsos de 10s. As setas indicam o início da entrada e da saída do gás na câmara.

Os resultados mostrados aqui são ainda preliminares, mas dão uma idéia do potencial dos polímeros condutores em aplicações tecnológicas, como em sensores de gases de interesse para a agropecuária. Devemos ainda lembrar que durante o processo de maturação de frutas, outros gases são emitidos, como o dióxido de carbono e aromas oriundos de óleos essenciais (Abeles et al., 1992). Portanto, o desenvolvimento destes sensores deve ainda levar em conta a presença de interferentes, que também precisam ser identificados e quantificados.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELES, F.B.; MORGAN, P.W.; SALTVEIT, M.E.Jr. **Ethylene in plant biology**. Londres, Academic Press, 1992.
- AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.; MONKMAN, A.P. Polyaniline thin films for gas sensing. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v.28, 1995, p.173-179.
- BARISCI, J.N.; CONN, C.; WALLACE, G.G. Conducting polymer sensors. **Trends in Polymer Science**, Cambridge, v.4, n.9, 1996, p.307-311.
- DECHER, G.; HONG, J.D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. **Berichte: Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie**, Weinheim, v.95, n.11, 1991, p.1430-1434.
- DOGAN, S.; AKBULUT, U.; YALCIN, T.; SUZER, S.; TOPPARE, L. Conducting polymers of aniline. II. A composite as a gas sensor. **Synthetic Metals**, Lausanne, 1993, v.60, p.27-30.
- GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G.G.; MATSUE, T. Chemical and biological sensors based on electrically conducting polymers. In: SKOTHEIM, T.A.; ELSENBAUMER, R.L.; REYNOLDS, J.R. **Handbook of Conducting Polymers**, New York: Marcell Dekker, 1998. Cap. 34, p.963-991.
- HARSANYI, G. **Polymer films in sensor applications**. Pennsylvania: Technomic, 1995.

CT/29, CNPDIA, ago/98, p.5

- IKKALA, O.; VIKKI, T.; TAKALA, A.; TOIVO, A.; LEVON, K.; PIETILA, L.O.; AHJOPALO, L.; OSTERHOLM, H.; PASSINIEMI, P.J.S. Molecular recognition solvents for electrically conductive polyaniline. **Macromolecules**, Washington, 1996, v.29, p.2945-2953.
- MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyanilines: A novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, Cambridge, 1989, v.88, p.317-332.
- MACDIARMID, A.G.; Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? **Synthetic Metals**, Lausanne, 1997, v.84, p.27-34.
- MATTOSO, L.H.C.; ZUCOLOTTI, V.; PATERNO, L.G.; VANGRIETHUIJSEN, R.; FERREIRA, M.; CAMPANA, S.P.; OLIVEIRA JÚNIOR, O.N. Self-assembly films of polyacids and doped poly(o-etoxyanilines). **Synthetic Metals**, Lausanne, 1995, v.71, p.2037-2038.
- NYLANDER, C.; ARMGARTH, M.; LUNDSTRON, I. Chemical sensors. In: INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL SENSORS, 1983, Fukuoka, Japão. **Proceedings...**[s.l.: s.n.], 1983. p.203.
- RICCO, A.J.; CROOKS, R.M.; JANATA, J. Chemical sensors: a perspective of the present and future. **Electrochemical Society Interface**, New Jersey, 1998, v.7, n.4, p.18-24.
- SLATER, J.M.; WATT, E.J.; FREEMAN, N.J.; MAY, I.P.; WEIR, D.J. Gas and vapour detection with poly(pyrrole) gas sensors. **Analyst**, Cambridge, 1992, v.117, p.1265-1270.
- SLATER, J.M.; PAYNTER, J.; WATT, E.J. Multi-layer conducting polymer gas sensor arrays for olfactory sensing. **Analyst**, Cambridge, 1993, v.118, p.379-384.