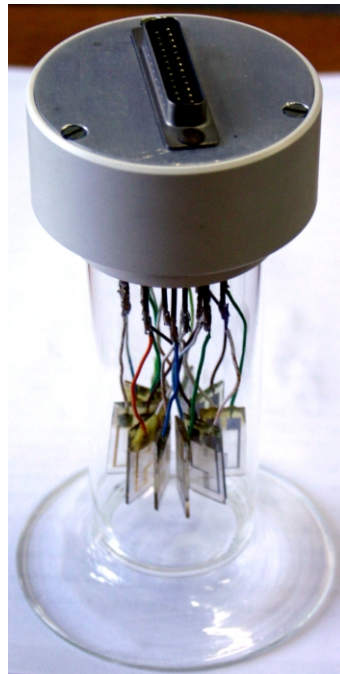


# Documentos

ISSN 1518-7179  
Novembro, 2006

25

## Uso de Microeletrodos Interdigitados de Ouro Revestidos com Filmes Poliméricos para a Detecção de Pesticidas em Água por Espectroscopia de Impedância



ISSN 1518-7179

Novembro, 2006

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

## **Documentos 25**

# **Uso de Microeletrodos Interdigitados de Ouro Revestidos com Filmes Poliméricos para a Detecção de Pesticidas em Água por Espectroscopia de Impedância**

Priscila Pizzolato  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Carlos Manoel Pedro Vaz

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2006

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 3374 2477  
Fax: (16) 3372 5958  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Revisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane  
Foto da capa: Fábio Ruiz Simões  
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2006): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

P695u Pizzolato, Priscila  
Uso de microeletrodos interdigitados de ouro revestidos com filmes  
poliméricos para a detecção de pesticidas em água por espectroscopia  
de impedância. / Priscila Pizzolato, Wilson T. L. da Silva, Luiz H. C.  
Mattoso, Carlos M. P. Vaz. - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2006.  
13 p. - (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos,  
ISSN 1518-7179; 25)

1. Detecção de pesticidas. 2. Língua eletrônica. 3. Espectroscopia  
de impedância. 4. Filmes poliméricos. I. Silva, Wilson T. L. II. Mattoso,  
Luiz H. C. III. Vaz, Carlos M. P. IV. Título. V. Série.

# Autores

**Priscila Pizzolato**

Química, MSc.,  
Pós-graduanda em Química, UFSCar

**Wilson Tadeu Lopes da Silva**

Químico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
C. P. 741 - CEP 13560-970  
São Carlos, SP  
wilson@cnpdia.embrapa.br

**Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

Eng. Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
C. P. 741 - CEP 13560-970  
São Carlos, SP  
mattoso@cnpdia.embrapa.br

**Carlos Manoel Pedro Vaz**

Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
C. P. 741 - CEP 13560-970  
São Carlos, SP  
vaz@cnpdia.embrapa.br

# Apresentação

Um conjunto de microeletrodos interdigitados de ouro revestidos com filmes poliméricos, conhecido como língua eletrônica, desenvolvido pela Embrapa Instrumentação Agropecuária e pela USP, pode ser utilizado em análise sensorial de café, vinho, sucos e outros líquidos.

A língua eletrônica foi avaliada segundo seu potencial de detecção de pesticidas em água, os quais compõem uma série de substâncias tóxicas que provocam contaminação dos recursos hídricos. Para a detecção, dez microeletrodos interdigitados foram recobertos com finas camadas de diferentes polímeros condutores (polianilina, poly(o-etoxianilina) e poli(3,4-etileno di-oxitiofeno)). Esses microeletrodos foram usados como unidades sensoriais, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância.

A capacitância dos microeletrodos foram medidas em água (Milli-Q) e água fortificada ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) com os pesticidas glifosato, pedimentalina e clorpirifos. Análise de componentes principais (PCAs) foi usada para diferenciar amostras com e sem pesticidas.

Os resultados mostraram que soluções contendo  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  de glifosato ou pedimentalina apresentaram uma resposta diferente daquela obtida em água ou com solução contendo clorpirifos. Os microeletrodos foram usados várias vezes, para que fosse observada a reversibilidade das análises de pesticidas utilizando sempre o mesmo conjunto de microeletrodos. As respostas obtidas em água, antes e depois do experimento com os pesticidas, foram muito similares, conforme demonstraram as PCAs.

Álvaro Macedo da Silva  
Chefe Geral

# Sumário

|  |    |
|--|----|
| Introdução .....   | 6  |
| Uso da língua eletrônica para a detecção de pesticidas .....                                   | 7  |
| Reagentes, materiais e instrumentação utilizada .....  | 7  |
| Caracterização dos polímeros sintetizados e dos microeletrodos<br>interdigitados de ouro ..... | 8  |
| Preparação do sensor e procedimento de análise .....   | 8  |
| Resultados obtidos .....   | 9  |
| Conclusões .....   | 12 |
| Referências .....  | 12 |

# Uso de Microeletrodos Interdigitados de Ouro Revestidos com Filmes Poliméricos para a Detecção de Pesticidas em Água por Espectroscopia de Impedância

---

Priscila Pizzolato  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Carlos Manoel Pedro Vaz

## Introdução

A tendência crescente de automação na agroindústria e processamento industrial de alimentos, visando assegurar uma boa qualidade dos alimentos, tem aumentado a demanda por novas ferramentas de controle, como aquelas denominadas “Língua Eletrônica” (RIUL et al., 2004; RIUL et al., 2003; TOKO, 1998; TOKO, 2000; KRANTZ-RULCKER et al., 2001; DI NATALE et al., 2000) e “Nariz Eletrônico” (D'AMICO et al., 2000). Essas ferramentas utilizam diversas unidades sensoriais, as quais consistem de eletrodos modificados que atuam como elementos provadores individuais, que juntos convergem para um conceito de seletividade global, equivalente àquele de uma língua ou nariz humanos.

Vários tipos de língua eletrônica foram propostos na literatura, como Toko (1998) e Toko (2000) que apresentaram uma língua eletrônica composta de lipídios dispersos em uma matriz de PVC. Eles mostraram, através de potenciometria, a existência de diferentes padrões de resposta para substâncias como umami, doce, salgado e amargo. Outros exemplos foram descritos por Di Natale et al. (2000) e Krantz-Rülcker et al. (2001). Di Natale et al. (2000) propuseram um conjunto baseado em vidros calcogenados, sensores não específicos e filmes de metaloporfirinas, medidos por potenciometria, para serem utilizados em análises de água mineral e vinho. Krantz-Rulcker et al. (2001) propuseram um conjunto diferente que consistia de seis eletrodos de trabalho e um eletrodo auxiliar de prata, utilizando análise por voltametria cíclica pulsada, aplicada em amostras de chá, leite e água potável.

No Brasil, a língua eletrônica desenvolvida na Embrapa Instrumentação Agropecuária (RIUL et al., 2004; RIUL et al., 2003) usa microeletrodos interdigitados de ouro, modificados com finas camadas de polímeros condutores e técnica de espectroscopia de impedância, para a análise e controle de qualidade de café, vinho, suco de laranja, leite e águas contaminadas. Este conjunto foi desenvolvido para ser muito útil e versátil nas análises dos produtos descritos acima, devido à possibilidade de depositar diferentes polímeros condutores, com diferentes graus de dopagem e espessura.

O objetivo do presente estudo foi avaliar a resposta de uma língua eletrônica elaborada com microeletrodos interdigitados de ouro e finas camadas dos polímeros polianilina, poli (o-etoxianilina) e poli(3,4 etileno dioxitiofeno), depositadas por técnica de automontagem, para a detecção de alguns pesticidas selecionados que foram dissolvidos em água.

## Uso da língua eletrônica para a detecção de pesticidas

### Reagentes, materiais e instrumentação utilizada

A Língua Eletrônica (Fig. 1) foi desenhada com dez microeletrodos interdigitados de ouro, modificados com polianilina (PANI), poli (o-etoxianilina) (POEA) e poli(3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT), como descrito na tabela 1.

Tabela 1. Filmes poliméricos usados em cada unidade sensorial da língua eletrônica utilizada neste estudo.

| Microeletrodo | Filme polimerico utilizado | Microeletrodo | Filme polimerico utilizado      |
|---------------|----------------------------|---------------|---------------------------------|
| 1             | -                          | 6             | POEA (3 camadas)                |
| 2             | POEA (1 camada)            | 7             | POEA (4 camadas)                |
| 3             | POEA (2 camadas)           | 8             | PEDOT/PSS and POEA (1 bicamada) |
| 4             | POEA (2 camadas)           | 9             | PANI (1 camada)                 |
| 5             | POEA (2 camadas)           | 10            | PANI (1 camada)                 |

A deposição polimérica no microeletrodo de ouro foi feita através de técnica de automontagem. Polianilina foi quimicamente sintetizada (MACDIARMID et al., 1987) com persulfato de amônio em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> a 0°C e a síntese foi concluída através de filtragem e lavagem do polímero precipitado com solução aquosa de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. O pó de polianilina assim produzido foi desdopado com NH<sub>2</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob agitação por um período de 24 horas. POEA foi quimicamente sintetizada usando um procedimento similar ao descrito para PANI, entretanto usando feneditina como monômero. O PEDOT/PSS utilizado foi produzido pela Bayer (Baytron-P).

Os pesticidas utilizados neste estudo foram o clorpirifos (Dow Agrosociences), glifosato (Monsanto) e pendimentalina (BASF). Soluções estoque (2000 µg mL<sup>-1</sup>)



analítico) em etanol. Alíquotas de pesticidas ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), foram preparadas a partir da diluição das soluções estoque em água (Milli-Q). Estas soluções foram analisadas com a língua eletrônica, a  $20^\circ\text{C}$ , usando como equipamento um analisador de impedância e fase da marca Solartron, modelo SI 1260. Toda água utilizada no experimento possui grau de pureza Milli-Q<sup>®</sup>.

Os microeletrodos interdigitados de ouro foram produzidos pelo Grupo de Microeletrônica, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Cada microeletrodo foi desenhado com 25 dígitos de  $10 \mu\text{m}$  de largura cada,  $0.1 \mu\text{m}$  de espessura e  $10 \text{ m}$  de separação entre os dígitos, depositados sobre uma superfície de vidro.

### **Caracterização dos polímeros sintetizados e dos microeletrodos interdigitados de ouro**

Os polímeros condutores quimicamente sintetizados no laboratório foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um equipamento modelo Spectrum 1000 (Perkin Elmer). Amostras foram preparadas misturando, através de maceração em cadinho de ágata,  $1 \text{ mg}$  do polímero com  $100 \text{ mg}$  de KBr, com posterior prensagem para formação das pastilhas. Foram analisadas amostras de PANI e POEA dopadas e desdopadas.

Os microeletrodos interdigitados foram caracterizados através de espectroscopia de impedância, medindo a capacitância dos eletrodos em função da frequência ( $100 \text{ Hz}$  a  $10 \text{ kHz}$ ), quando imersos em água.

### **Preparação do sensor e procedimento de análise**

A modificação dos sensores foi feita mergulhando os microeletrodos em soluções contendo o polímero modificador ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de PANI, POEA ou PEDOT/PSS), durante três minutos. A deposição ocorreu via automontagem. Após a deposição, os microeletrodos foram secos por arraste com nitrogênio gasoso.

A língua eletrônica foi montada com os dez microeletrodos foram montados conforme mostrado na Fig. 1. O conjunto foi utilizado na determinação dos pesticidas em solução aquosa, através de análise de capacitância. O procedimento de análise consistiu em medir a capacitância dos microeletrodos em função da frequência ( $100 \text{ Hz}$  a  $10 \text{ kHz}$ ), primeiro em água sem o pesticida e então com o pesticida em solução ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Os microeletrodos foram então lavados com água em abundância e outra medida foi feita em água, para avaliar a estabilidade do polímero depositado e possíveis efeitos memória. Os valores de capacitância das soluções contendo pesticidas, bem como da água, foram analisados através de Análise de Componentes Principais (PCA).

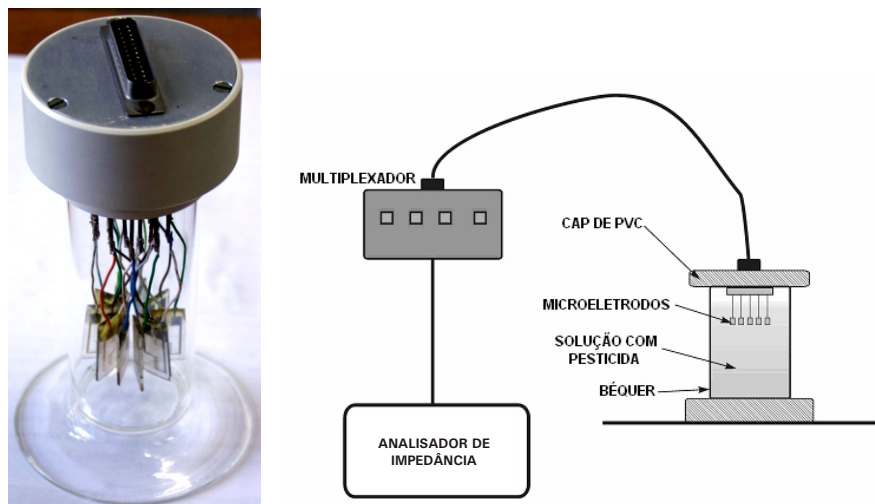


Fig. 1. Fotografia e representação esquemática da língua eletrônica utilizada no estudo.

## Resultados obtidos

Os espectros de FTIR da PANI e POEA são apresentados na Fig., 2. Bandas localizadas entre 3500 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas a estiramentos de ligações N-H. A banda próxima a 2350  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à absorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Bandas localizadas próximas a 2800-2700  $\text{cm}^{-1}$  são devidas ao estiramento de ligações C-H de estruturas alifáticas e bandas entre 1600 a 1585  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , são devidas a vibrações das ligações C-C em anéis aromáticos (SILVERSTEIN, 1984; SOLOMONS, 2000; CHAUDHARI; KELKAR, 1997). Mudanças são observadas nas bandas relativas a quinonas e aromáticos (CHAUDHARI; KELKAR, 1997).

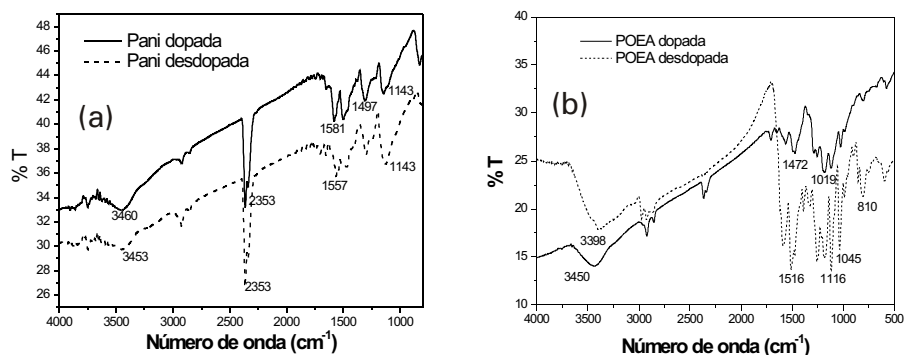


Fig. 2. Espectros de FTIR de polianilina (PANI) (a) e poli(o-etoxianilina) (POEA) (b).

A Fig. 3 mostra a capacitância em função da frequência, para os microeletrodos interdigitados em água: sem filme polimérico (3a) e após a deposição do filme por automontagem, conforme o descrito na tabela 1 (3b). Como pode ser observado na Fig. 3a, existem diferenças intrínsecas na resposta eletrônica de cada microeletrodo devido à sua construção. A deposição de diferentes filmes (tabela 1) causou diferenças na resposta eletrônica devido às características específicas dos polímeros condutores.

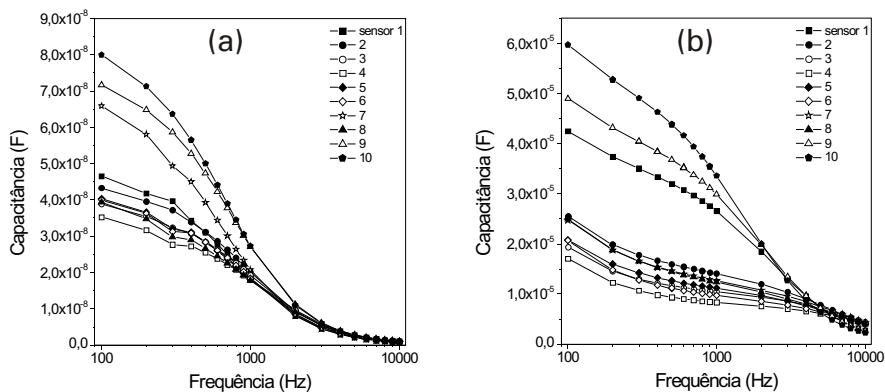


Fig. 3. Medidas de capacitância em função da frequência, para os dez microeletrodos, antes (a) e depois (b) da deposição de filmes poliméricos finos por automontagem.

A resposta elétrica, em termos de capacitância em função da frequência, foi checada em água, antes e depois do experimento (solução contendo pesticida), para controle de qualidade da resposta dos microeletrodos. A Fig. 4 apresenta estes resultados, tendo sido observado um desvio para os sensores 6 e 7, indicando problemas nos interdigitados, fato este que causou mal-contatos. Estes sensores foram então descartados.

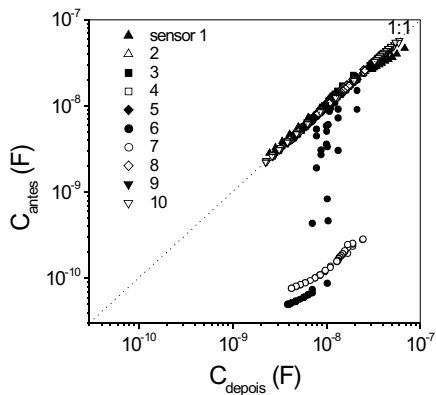


Fig. 4. Valores de capacitância antes (C<sub>antes</sub>) do contato dos microeletrodos com a solução aquosa contendo o pesticida e depois do procedimento de lavagem (C<sub>depois</sub>).

A Fig. 5 apresenta a resposta da capacitância em função da frequência para os sensores 1, 2, 8 e 9, quando em contato com soluções de  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  de pendimetalina, glifosato ou clorpirifos. Algumas diferenças podem ser observadas na resposta de cada sensor para os três pesticidas, mas nenhuma informação prática pode ser observada diretamente da figura 5. Assim, foi necessário o uso da PCA, uma técnica estatística mais elaborada (VALENTIN, 2000; ADAMS, 1995) a qual é apresentada na Fig. 6. A primeira componente principal (PC1) tem 92.6% de toda a informação. A estrutura do PCA mostra que a maior parte das medidas em água, antes ou depois de cada medida da solução do pesticida, aparece na mesma região do gráfico da PCA. Os resultados também mostram que a resposta do clorpirifos está próxima daquela do água. As respostas do glifosato e da pendimetalina estão bem separadas uma da outra e estas da água.

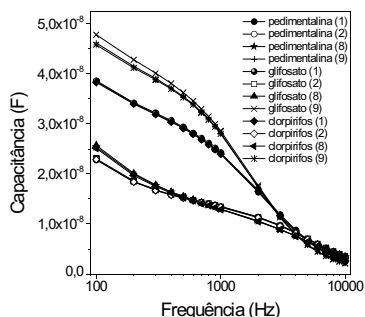


Fig. 5. Resposta da capacitância em função da frequência, para os sensores 1, 2, 8 e 9, na concentração de  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  de pendimetalina, glifosato e clorpirifos.

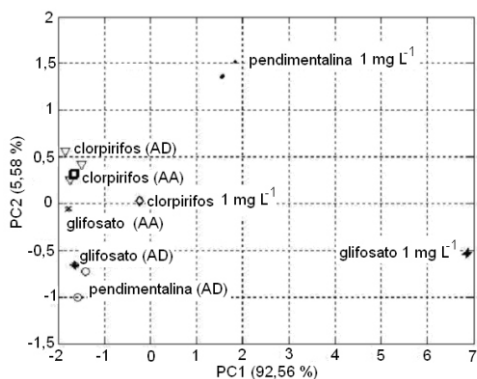


Fig. 6. Análise de componentes principais obtida a partir dos dados apresentados na Fig. 5 (sensores 1, 2, 8 e 9, em soluções aquosas de pendimetalina, glifosato e clorpirifos), incluindo também a resposta destes sensores em água antes (AA) e depois (AD) das medidas dos pesticidas.

## Conclusões

A língua eletrônica usada para análise sensorial de vinho, café e outros líquidos, mostrou potencialidade na detecção de contaminantes em água. O experimento descrito neste documento (com os três pesticidas: clorpirifos, glifosato e pendimentalina) mostraram que é possível separar estatisticamente, através de PCA, soluções aquosas contendo  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  destes pesticidas. O sinal observado é bastante estável, repetindo-se em água, mesmo após diversas determinações.

Este experimento exploratório e seus resultados sugerem que este conjunto de microeletrodos pode ser utilizado em uma língua eletrônica para distinguir clorpirifos, glifosato e pendimentalina em soluções aquosas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro à FAPESP (proc. 02/11971-2), ao CNPq e à EMBRAPA.

## Referências

ADAMS, J. M. **Chemometrics in Analytical Spectroscopy**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995. p. 1-104.

CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. Investigation of Structure and Electrical Conductivity in Doped Polyaniline. **Polymer Internacional**, [S. l.], v. 42, p. 380-384, 1997.

D'AMICO, A.; DI NATALE, C.; PAOLESSE, R. Portraits of gasses and liquids by arrays of nonspecific chemical sensors: trends and perspectives. **Sensors and Actuators B Chemical**, Lausanne, v. 68, p. 324-330, 2000.

DI NATALE, C.; PAOLESSE, R.; MACAGNANO, A.; MANTINI, A.; D'AMICO, A.; UBIGLI, M.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; VLASOV, Y. Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine. **Sensor and Actuators B Chemical**, Lausanne, v. 69, p. 342-347, 2000.

KRANTZ-RULCKER, C.; STENBERG, M.; WINQUIST, F.; LUNDSTROM, I. Electronic Tongue for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 426-2, p. 217-226, 2001.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 285-290, 1987.

RIUL Jr., A.; MALMEGRIM, R. R.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors and Bioelectronics**, Essex, v. 18, n. 11, p. 1365-1369, 2003.

RIUL Jr., A.; SOUSA, H. C.; MALMEGRIM, R. R.; SANTOS Jr., D. S.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA Jr., O. N.; MATTOSO, L. H. C. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural network. **Sensors and Actuators B Chemical**, Lausanne, v. 98, p. 77-82, 2004.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 8 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1984. p. 85-119, 263-284.

SOLOMONS, F. **Organic Chemistry**. 7 ed. New York: Wiley, 2000. p. 76-83.

TOKO, K. Electronic Tongue. **Biosensor and Bioelectronics**, Essex, v. 13, n. 6, p. 701-709, 1998.

TOKO, K. Taste sensor. **Sensors and Actuators B Chemical**, Lausanne, v. 64, p. 205-215, 2000.

VALENTIN, J. L. **Ecologia Numérica: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000. p. 01-104.



---

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*

*Embrapa Instrumentação Agropecuária*

*Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

*Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP*

*Telefone: (16) 3374 2477 - Fax: (16) 3372 5958*

*www.cnpdia.embrapa.br - sac@cnpdia.embrapa.br*

**Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento**

