

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

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

**Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009**

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) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
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

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**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**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



---

## FILMES AUTOMONTADOS DE PHMB/PEDOT:PSS PARA SENSORES ELETROQUÍMICOS DE PALADAR

---

Gustavo Figueira de Paula<sup>1,3</sup>, Germano Inácio Netto<sup>2,3</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

<sup>2</sup>Departamento de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

<sup>3</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

\*mattoso@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC2

Plano de Ação: 01.05.01.001.02.03

---

### Resumo

Filmes automontados de Poli(hexametileno biguanida), alternados com Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) complexado com Poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS, aplicados em sensores impedimétricos mostraram-se promissores na avaliação da qualidade de café. Investigou-se neste trabalho o efeito de parâmetros físico-químicos das soluções precursoras na taxa de deposição do PEDOT e na resistência química dos filmes ao processo de regeneração do sensor. Demonstra-se que estes filmes são bastante estáveis quimicamente e apresentam potencial para aplicação comercial em Língua Eletrônica.

**Palavras-chave:** automontagem, impedância, café, PHMB, PEDOT.

---

### Introdução

Sensores de paladar baseados em polímeros condutores têm sido avaliados nos últimos anos em grande diversidade de aplicações, e demonstrado resultados promissores (CIOSEK e WRÓBLEWSKI, 2007). O Grupo de Sensores da EMBRAPA Instrumentação Agropecuária vêm desenvolvendo há vários anos estudos nesta linha, culminando com o desenvolvimento de um produto denominado "Língua Eletrônica" para o mercado de café, transferido à iniciativa privada.

Dentre os diversos materiais avaliados por este grupo, destacou-se para análise de café a combinação de Poli(hexametileno biguanida), PHMB, alternado com Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) complexado com Poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS (PAULA, 2005). Esta combinação não somente apresenta boa capacidade discriminatória para cafês, mas também alta resistência ao processo de regeneração dos sensores, mesmo após centenas de medidas.

Apesar deste resultado promissor, nenhuma investigação sistemática do processo de fabricação destes filmes foi realizada, o que motivou o trabalho descrito a seguir.

### Materiais e métodos

Solução de PHMB foram preparadas a partir da diluição do produto comercial Vantocil® IB (Arch Chemicals), que é uma solução a 20% em peso deste polímero. Variou-se nestas soluções: pH pela adição de HCl ou KOH, força iônica pela adição de KCl e concentração de PHMB, variando um parâmetro por vez, para estudar a influência de cada variável na taxa de deposição do PEDOT:PSS; também variou-se o tempo de imersão do substrato nas soluções e a temperatura das soluções durante a fabricação do filme. As soluções de PEDOT:PSS não foram alteradas, sendo sempre preparadas a partir da diluição 1:10 em volume com água ultrapura do produto comercial adquirido da Sigma-Aldrich do Brasil; a concentração inicial de PEDOT nesta

solução é de 0,5% em peso. A Tabela 1 condensa as condições avaliadas.

Lâminas de vidro ótico BK-7 (Opto Eletrônica S/A) foram imersas alternadamente na solução de PHMB, depois lavadas em água ultrapura por 20 segundos sob agitação, seguido de imersão na solução de PEDOT:PSS, depois novamente lavagem em água ultrapura; somente as camadas ímpares foram submetidas à secagem em ar quente estático entre 40 e 60 °C. Os filmes secos tiveram a absorvância na faixa do UV-Visível-NIR (320 a 1100 nm) determinada em um espectrofotômetro Hitachi 1601 UVPC.

Para determinar o comprimento de onda adequado ao monitoramento do crescimento do PEDOT, estudou-se a ocorrência de algum ponto isobéstico na faixa do infravermelho próximo e visível, bem como se determinou o coeficiente de extinção molar para calcular a massa adsorvida em cada filme.

## Resultados e discussão

PEDOT não apresenta um ponto isobéstico claramente definido, exceto para faixas de pH acima de 10. Abaixo disto, existe a tendência de apresentação de um isobéstico entre 740 e 840 nm, porém pequenas oscilações nas condições experimentais deslocam este ponto para mais ou para menos. É sabido que politiofenos possuem três cromóforos em sua estrutura quando dopados: meros neutros, pólarons e bipólarons (ZYKWINSKA et al., 2004); em condições intermediárias de dopagem, todos os cromóforos coexistem, causando assim o aparente deslocamento do isobéstico; na verdade, não ocorre um isobéstico comum aos três cromóforos.

A alternativa para determinação das taxas de deposição de PEDOT foi a escolha de um ponto onde houvesse pouca variação da absorvância com pH; na Figura 1 observa-se que em 1100 nm ocorre quase uma concordância das curvas como num isobéstico genuíno; deste modo, este ponto foi escolhido por apresentar mínima variação da absorvância em função do pH. PHMB não apresenta nenhuma absorção na faixa do infravermelho próximo ou visível.

O coeficiente de extinção molar foi determinado em 1100 nm como sendo  $1,43 \pm 0,33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Com este valor determinou-se, a partir da absorvância de cada camada ímpar de cada filme fabricado, a massa deposição e a respectiva taxa de deposição de PEDOT em função da variável em questão.

A taxa de deposição de PEDOT sobre PHMB variou de 1,8 a 10,4  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$  por camada, com valores típicos entre 4,0 e 5,0  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$  por camada. A Tabela 1 apresenta as faixas de valores utilizados no estudo de cada variável. Ao menos 15 bicamadas foram fabricadas para a determinação das taxas de deposição.

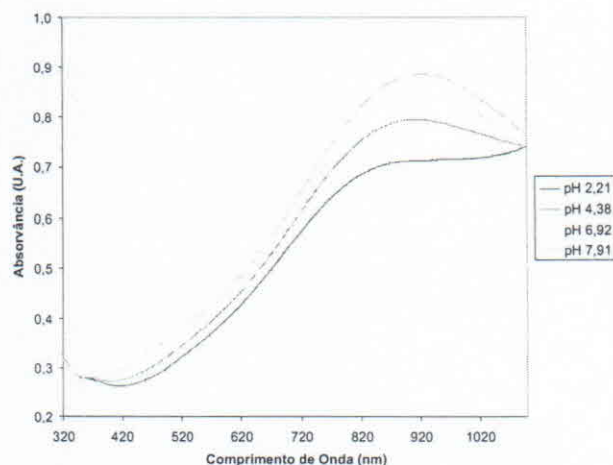


Fig. 1. Espectro de UV-Vis-NIR de PEDOT:PSS em diferentes valores de pH.

Tabela 1. Variáveis estudadas e condições utilizadas; valor em negrito indica condição padrão.

Variável	Faixa estudada
Força Iônica	0,01; 0,02; 0,05; <b>0,1</b> ; 0,2; 0,5 e 1,0 M de KCl
pH	4,4; 5,3; 5,9; <b>6,5</b> ; 6,7; 7,1 e 8,5
Concentração de PHMB	$1 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-4}$ ; $1 \cdot 10^{-3}$ ; $5 \cdot 10^{-3}$ ; $1 \cdot 10^{-2}$ ; $5 \cdot 10^{-2}$ ; $1 \cdot 10^{-1}$ M.
Tempo de Deposição	1, 3, <b>5</b> , 10, 15 e 30 minutos
Temperatura	5, 11, 21, 30 e 40 °C

O aumento da força iônica tem pouco efeito sobre a taxa de deposição do PEDOT, variando de 4,5 5,1  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$  por camada na faixa de 0,01 a 0,2 M de KCl; porém para valores superiores a taxa de crescimento aumenta drasticamente, atingindo 10,4  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$  por camada para 1,0 M de KCl, a máxima taxa de crescimento obtida dentre todos os experimentos. Este aumento drástico ocorre pela blindagem das cargas positivas das moléculas de polímero já adsorvidas no substrato, frente às moléculas ainda não adsorvidas; estas sofrem uma menor repulsão eletrostática e podem se aproximar mais facilmente do substrato; eventualmente, colidem e aderem às cadeias já depositadas. A maior distensão das cadeias em solução causada pelo mesmo efeito de blindagem induzido pelo sal também facilita este processo, pelo aumento do volume hidrodinâmico destas.

No experimento seguinte ajustou-se o pH das soluções para a faixa de 2 a 12; após alguns dias para atingir o equilíbrio, a faixa reduziu-se espontaneamente, tendendo para a neutralidade. PHMB possui duas constantes de equilíbrio de protonação, uma para a forma monoprotionada e outra para a forma diprotionada. É uma base forte, com  $pK_{a1} \approx 11$ ;  $pK_{a2} \approx 3$  (EAST et al., 1997). A forma monoprotionada é termodinamicamente mais estável devido à extensa deslocalização eletrônica que ocorre entre as ligações C-N (BHARATAM et al., 2005). Com isso, o equilíbrio químico tende-se a

deslocar-se sempre no sentido de manter o pH em torno de 7 aproximadamente o ponto de máxima protonação do PHMB.

O pH da solução tem, como a concentração de KCl, pouco efeito na taxa de deposição do PEDOT, exceto para o pH 8,5 onde a taxa atinge 5,5 mg.m<sup>-2</sup> por camada. Possivelmente, a menor solubilidade da polibiguanida parcialmente desprotonada (a forma básica é insolúvel em água) induz a maior taxa de deposição em pH's mais altos.

O efeito da concentração é pouco pronunciado na faixa de 0,1 a 0,001 M de PHMB, com taxas de 4,3 a 4,8 mg.m<sup>-2</sup> por camada; abaixo disto, a taxa cai rapidamente, aproximadamente à metade em 1.10<sup>-4</sup> M de PHMB. O porquê da queda brusca precisa ser melhor investigado, mas acredita-se que esteja ligado à interação entre as macromoléculas em solução; a relação entre o volume hidrodinâmico e a concentração pode ser tal que para valores abaixo de 1 mM a interação entre as cadeias seja muito pequena, fazendo com que a "captura" de cadeias em solução pelas cadeias previamente depositadas seja pequena. É possível que a dependência da taxa de deposição com a concentração seja alterada pela força iônica da solução, o que merece ser melhor investigado. A condição padrão adotada nos experimentos foi de 0,01 M de PHMB.

O efeito do tempo de deposição na taxa de crescimento apresenta o comportamento típico para soluções de força iônica média (KURTH et al., 2002), onde uma taxa de deposição elevada ocorre em tempos curtos (neste caso em 3 minutos), seguido por dessorção parcial em tempos maiores. Atribui-se este comportamento ao comportamento polidisperso destes materiais: cadeias mais curtas são adsorvidas mais rapidamente, juntamente com algumas poucas cadeias longas; um melhor empacotamento ocorre, resultando em maior massa depositada. Com o tempo, cadeias maiores que levam mais tempo para se aproximar e interagir começam a se adsorver, e competem com as cadeias menores; muitas destas acabam sendo dessorvidas e removidas da vizinhança por repulsão. Cadeias maiores empacotam-se sobre o substrato com menor eficiência, causando uma deposição mássica menos efetiva, porém com interações fortes pelos múltiplos pontos de ancoragem, o que resulta ao final em um filme mais estável.

O efeito da temperatura é o de aumentar a massa de material depositado com leve tendência exponencial, conforme a temperatura aumenta, dobrando a taxa de deposição quando indo de 10 para 30 °C (de 2,1 para 4,2 mg.m<sup>-2</sup> por camada). Este resultado é muito relevante, pois demonstra que a temperatura deve ser cuidadosamente estabilizada para que um processo reprodutível de fabricação possa ser estabelecido.

---

### Conclusões

---

Filmes de PHMB.HCl alternado com PEDOT:PSS puderam ser fabricados em ampla faixa

de condições, apresentando faixa de estabilidade quanto à taxa de deposição em função das variáveis estudadas. Taxas de crescimento típicas de 4,0 a 5,0 mg.m<sup>-2</sup> por camada foram obtidas para o PEDOT. Os filmes cresceram linearmente para todas as condições avaliadas, exceto para concentrações de KCl acima de 0,1 M. A temperatura é fator crítico para o controle do crescimento, pois variação de ±2 °C em torno de ambiente pode significar alteração de ±7% na taxa de deposição do PEDOT.

---

### Agradecimentos

---

Ao CNPq, FINEP/MCT e EMBRAPA pelo apoio financeiro, e à Arch Chemicals do Brasil pela doação das amostras de PHMB.

---

### Referências

---

- BHARATAM, P. V.; PATEL, D. S.; IQBAL, P. *Journal of Medicinal Chemistry*, Washington, v. 48, n. 24, p. 7615-7622, 2005.
- CIOSEK, P.; WRÓBLEWSKI, W. *The Analyst*, [S. l.], v. 132, p. 963-978, 2007.
- EAST, G. C.; MCINTYRE, J. E.; SHAO, J. *Polymer*, [S. l.], v. 38, n. 15, p. 3973-3984, 1997.
- KURTH, D. G.; VOLKMER, D.; KLITZING, R. V. *Multilayers on Solid Planar Substrates: From Structure to Function*. In: DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. *Multilayer Thin Films*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 393-426.
- PAULA, G. F. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- ZYKWINSKA, A.; DOMAGALA, W.; PILAWA, B.; LAPKOWSKI, M. *Electrochimica Acta*, New York, v. 50, n. 7-8, p. 1625-1633, 2004.