

**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



---

## DESENVOLVIMENTO DE SENSORES POLIMÉRICOS PARA MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE ÁGUAS EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO

---

Viviane Grassi<sup>1\*</sup>, Marcos Y. kamogawa<sup>2</sup>, Luiz. H.C. Mattosso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP \*viviane.grassi@gmail.com

Embrapa Instrumentação Agropecuária

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Departamento de Química, 13418-900, Piracicaba/SP.

Projeto Componente: PC2

Plano de Ação: 01.05.1.01.02.03

---

### Resumo

Um sistema de análise em fluxo com multicomutação combinado a língua eletrônico para o monitoramento da qualidade de amostras de água foi desenvolvido visando à criação de um banco de dados com informações sobre a qualidade da água. Para tanto, estudos iniciais envolvendo a preparação, caracterização e o desenvolvimento de módulos sensoriais, empregando filmes de polímeros condutores, para monitoramento de ambientes aquáticos foram realizados. Estes estudos forneceram indicativos da possibilidade de discriminação de diferentes tipos de amostras de água, pelo conjunto de sensores avaliados.

**Palavras-chave:** sistemas de análises em fluxo, polímeros condutores, língua eletrônica.

---

### Introdução

As línguas eletrônicas podem ser definidas como instrumentos analíticos para amostras líquidas que são constituídas, geralmente, por um conjunto de sensores que utilizam polímeros orgânicos conjugados como transdutores, cuja condutividade elétrica e permissividade relativa variam quando expostos as substâncias químicas de interesse. Fundamentalmente, as análises em instrumentos como as línguas eletrônicas são compostas de duas partes claramente definidas. A primeira parte consiste na parte sensorial que gera sinais com respostas seletivamente cruzadas, as quais estão relacionadas à composição da amostra. A outra parte consiste em utilizar ferramentas quimiométricas para processar os dados previamente gerados.

O monitoramento das águas por sensores é uma alternativa interessante quando incorporado ao

sistema de tratamento de águas (KRANTZ-RÜLCKER, 2001), em que eventuais deteriorações da qualidade da água na fonte de abastecimento, podem ser prontamente detectadas possibilitando correções no procedimento de tratamento evitando que uma água de má qualidade seja produzida. Para isso a automatização desse monitoramento é desejável, pois facilita a aquisição dos dados e permitem detectar, de forma rápida, qual o parâmetro fora de conformidade. Neste enfoque podemos destacar o emprego de sistemas de análise em fluxo, que permitem a fácil automatização e incorporação desses sensores ao sistema de tratamento de água (ROCHA et al., 2000; MARTINS e COSTA, 1998). O desenvolvimento de um sistema de análise em fluxo com multicomutação combinados a detectores eletroquímicos de última geração (língua eletrônica) para o monitoramento da qualidade de amostras de água é o enfoque principal deste trabalho.



## Materiais e métodos

O polímero poli(o-etoxianilina) utilizado foi obtido através de síntese química empregando procedimento proposto por Mattoso (1996). O polímero obtido por esse procedimento apresenta um alto peso molecular com massa molar próxima a  $41000 \text{ g mol}^{-1}$ , formando um polímero intrinsecamente condutor sendo que, uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  deste polímero foi preparada sendo o pH ajustado para 3,0 com  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O polímero poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS) utilizado, encontrava-se na forma de sais pronto para a utilização. Uma solução de PSS  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada sendo o pH ajustado para 3,0 com  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ainda, uma solução de 50% de PEDOT foi também utilizada para a deposição dos filmes, essa solução foi diluída com água ultrapura e etilenoglicol preparado na proporção de 5:1.

Filmes finos de polímeros condutores foram depositados em eletrodos interdigitados de grafite confeccionados em filmes de PET (politereftalato de etileno) de transparências para impressora a laser, conforme descrito por MacDiarmid (2002). A fabricação de filmes ultrafinos foi realizada pela técnica de automontagem sendo o monitoramento da deposição dos filmes finos em função da quantidade de material depositado em cada camada e do efeito de dopagem, realizado por espectroscopia UV-Vis.

O módulo sensorial de análise em fluxo para amostras líquidas empregado na língua eletrônica consistia de duas placas de acrílico que formavam um sanduíche com uma placa de borracha e com os eletrodos. Um sulco presente na borracha permitia que a solução/amostra entrasse no suporte passando sob os eletrodos e os respectivos filmes poliméricos. Diferentes unidades sensoriais (micro-eletrodos interdigitados) nos quais foram depositados filmes finos de polímeros condutores e suas misturas com materiais sensíveis (POEA, POEA/PSS, POEA/PEDOT, PEDOT e PEDOT/PSS) foram empregadas. Este conjunto de unidades sensoriais foi exposto aos diferentes composições de amostra e o desempenho dos sensores foi avaliado em função das características eletroquímicas.

A Figura 1 representa o diagrama esquemático do sistema de análise em fluxo empregado.

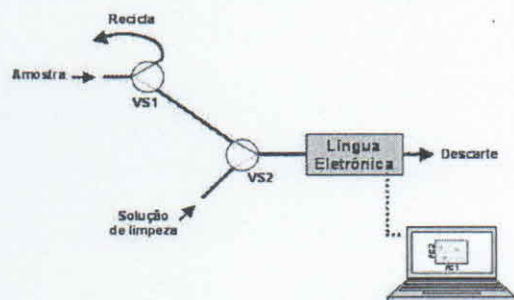


Fig. 1. Diagrama de fluxos esquemático do sistema de análise automático para águas

## Resultados e discussão

Os estudos de crescimento de filmes pela técnica de automontagem foram realizadas em placas de transparência (PET) ( $1 \times 3 \text{ cm}$ ) visando uma posterior aplicação desses filmes nos eletrodos de grafite fabricados pela técnica de "line patterning", que utilizam os mesmos substratos plásticos.

Foram avaliados os crescimentos de filmes dos polímeros sozinhos e de camadas intercaladas, monitorando a região do espectro visível de 320 a 900 nm (Fig. 2).

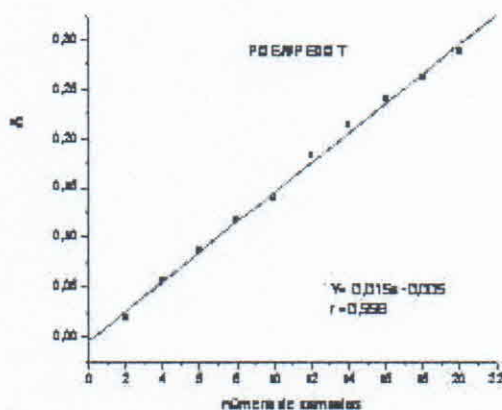
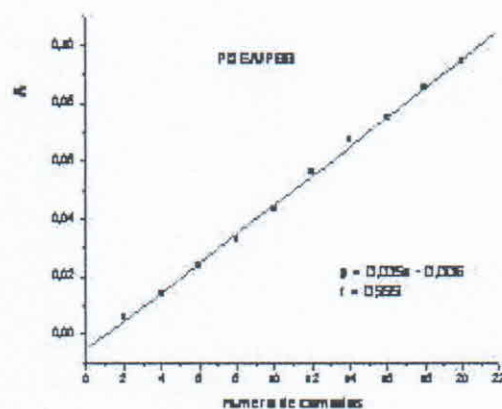
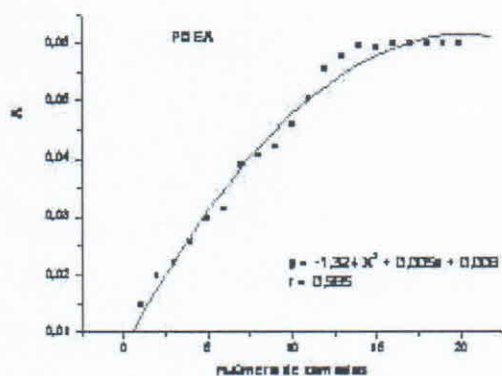


Fig. 2. Curva de crescimento do polímeros condutores.



O crescimento do filme de POEA apresentou comportamento polinomial indicando um depósito desigual do polímero conforme aumentando da formação de camadas. Considerando os sinais referentes ao depósito de POEA/PSS e POEA/PEDOT, verificamos um comportamento linear indicando uma formação de camadas com depósitos de material similares.

A diferença de resistência elétrica dos eletrodos, devido à configuração foi avaliada empregando o analisador de impedância Solartron SI 1265. A Fig. 3, apresenta os sinais de resistência pela variação da frequência em que podemos verificar uma alteração na resposta elétrica devido a configuração dos eletrodos de grafite.

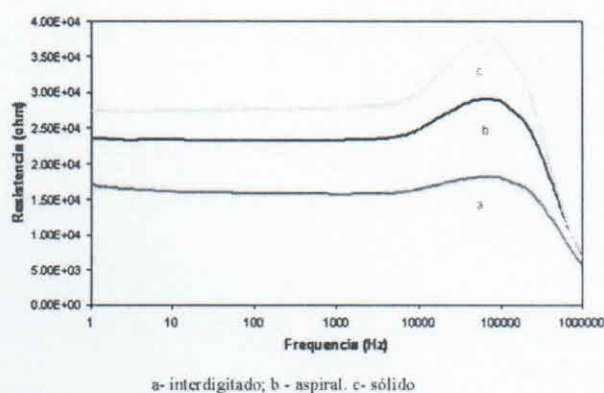


Fig. 3. Resistência dos eletrodos de grafite em água destilada.

Estes eletrodos foram avaliados em medidas de capacitância e resistência em 6 tipos de soluções, água ultrapura, água destilada, água de torneira e água com NaCl  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sendo que alguns dados encontram-se ilustrados na Fig. 4.

Nos sensores de grafite com a configuração denominada sólida, pequena diferença de resistência elétrica foi percebida com a utilização de diferentes filmes de polímeros condutor sendo muito similar ao eletrodo desprovido de filme, o que leva a conclusão que a resposta elétrica obtida é dependente apenas da configuração do sensor e as variações das resistências em diferentes meios, são devidas unicamente pela condutividade da solução. Quanto as configurações aspiral e interdigitado, percebe-se nitidamente uma diferença de resistividade quando filmes diferentes são usados, principalmente na configuração denominada aspiral. Empregando um sistema do tipo língua eletrônica em que sensores com diferentes filmes são utilizados, estas diferenças eletroquímicas caracterizarão as amostras, podendo utilizar as medidas como um “fingerprint” ou uma impressão digital.

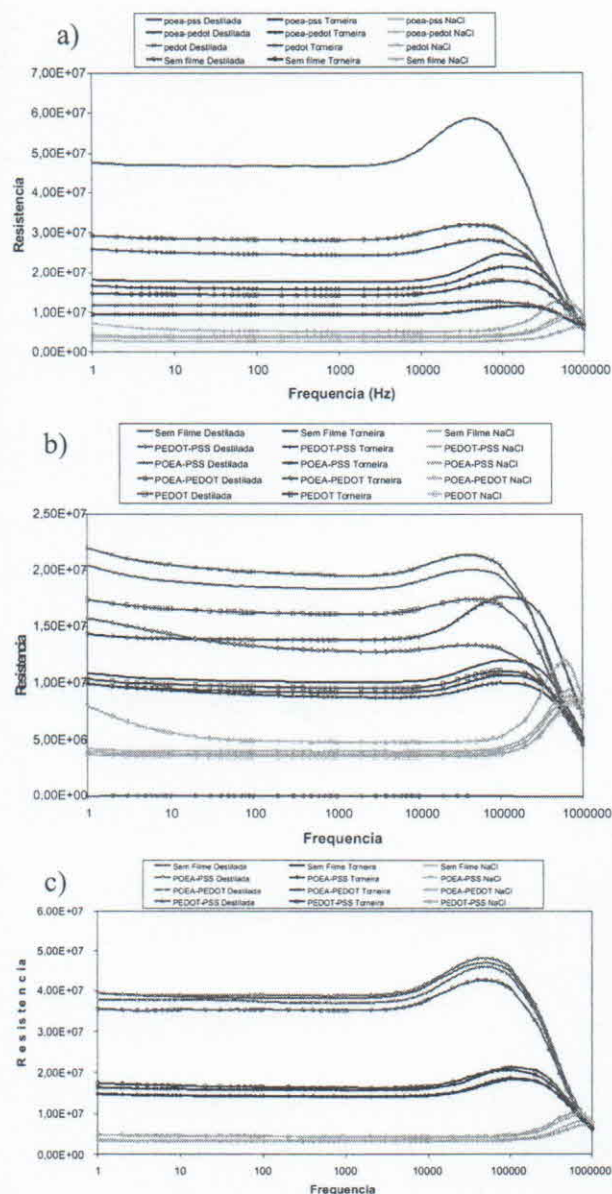


Fig. 4. Medidas de resistência elétrica dos sensores com configuração aspiral (a), interdigitado (b) e sólido (c).

## Conclusões

O desenvolvimento de sensores de grafite em suporte plástico apresenta-se promissor devido seu baixo custo e facilidade de fabricação. Seu emprego em sistemas de análise em fluxo permitirá a construção de módulos de análise baratos e com características descartáveis de qualidade adequada a sistemas de monitoramento contínuo. Os estudos parciais da interação dos filmes poliméricos com os constituintes da água fornecem indicativos da possibilidade de discriminação de diferentes tipos de amostras de água, mostrando-se adequada ao objetivo proposto.

---

## Agradecimentos

---

FAPESP, EMBRAPA, FINEP/MCT, CNPq.

---

## Referências

---

KRANTZ-RÜLCKER, C.; STENBERG, M.; WINQUIST, F.; LUNDSTRÖM, I. The oxidation of ascorbic acid by hexacyanoferrate(III) ion in acidic aqueous media: Application of the Marcus cross relation. *Analitica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 426, p. 217, 2001.

ROCHA, F. R. P.; MARTELLI, P. B.; REIS, B. F. Experimentos Didáticos Utilizando Sistema de Análises por Injeção em Fluxo, *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 119, 2000.

MARTINS, L. J. A.; COSTA, J. B. The oxidation of ascorbic acid by hexacyanoferrate(III) ion in acidic aqueous media: Application of the Marcus cross relation. *Journal of Chemical. Education*, Easton, v. 65, p. 176, 1988.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades, *Química Nova*, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388, 1996.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Synthetic Metals*, Larsanne, v. 125, n. 11, 2002.