UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Melina Paula Batista Garcia

# ESTUDO DAS VARIAÇÕES ELÉTRICAS EM FILMES ULTRAFINOS COMPONDO AS UNIDADES SENSORIAIS DE UMA "*LÍNGUA ELETRÔNICA*"

PRESIDENTE PRUDENTE - SP
2008

Melina Paula Batista Garcia

# ESTUDO DAS VARIAÇÕES ELÉTRICAS EM FILMES ULTRAFINOS COMPONDO AS UNIDADES SENSORIAIS DE UMA "*LÍNGUA ELETRÔNICA*"

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Riul Jr.

PRESIDENTE PRUDENTE - SP
2008

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO**
**UNESP – Campus de Bauru**

Garcia, Melina Paula Batista.
Estudo das variações elétricas em filmes ultrafinos compondo as unidades sensoriais de uma "língua eletrônica" / Melina Paula Batista Garcia, 2008.
88 f.

Orientador: Antonio Riul Junior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

1. Filmes ultrafinos. 2. Língua eletrônica. 3. Espectroscopia de impedância. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por Maria Thereza Pillon Ribeiro – CRB 3.869

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MELINA PAULA BATISTA GARCIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.**

Aos 29 dias do mês de agosto do ano de 2008, às 09:00 horas, no(a) Unesp / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de Sao Carlos, Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO do(a) Departamento de Fisica Quimica e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Campus Experimental / Unidade de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MELINA PAULA BATISTA GARCIA, intitulada "ESTUDO DAS VARIAÇÕES DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES ULTRAFINOS COMPONDO AS UNIDADES SENSORIAIS DE UMA "LÍNGUA ELETRONICA"". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO

Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

**DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho A Jesus Cristo sempre presente em nossas vidas, ao meu esposo Fred que com paciência e carinho suportou minhas ausências, ao meu filho Miguel que me ensinou que para viver e vencer nunca devemos parar de lutar.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela dádiva da vida**.**

Agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho. Em especial:

- Ao Prof. Antonio Riul Jr, meu orientador, pela orientação, confiança, apoio e amizade, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado. Foi uma honra poder trabalhar com um verdadeiro mestre.
- Ao Prof. Carlos José L. Constantino, que gentilmente cedeu seu laboratório, equipamentos e materiais, não esquecendo de suas "bifas" que hoje consigo enxergar como orientação e pelas horas dedicadas a leitura que trouxeram importantes contribuições ao trabalho.
- Ao Prof. Neri Alves sempre disposto a colaborar e fornecer sugestões.
- Aos colegas e amigos que me orientaram, ajudaram e muitas vezes me consolaram, Cléber, Makoto, Rebeca, Wanessa, Priscila, Felipe, Diogo e Celina, a todos obrigada!
- Aos meus pais Odilo e Laura que souberam me orientar e amar.
- Aos meus amigos, pais, "psicólogos" Santo e Ivone, vocês são maravilhosos.
- A minha sobrinha Natalia, obrigada pela força e paciência.
- Agradeço a minha família. Meu esposo Fred e meu filho Miguel, que acreditaram em mim, me apoiaram com todo amor e carinho, me ouvindo e enxugando minhas lágrimas nos momentos mais difíceis, suportando minhas ausências. Amo vocês!
- Aos professores e funcionários do DFQB, muito obrigada!
- A FAPESP pelo apoio financeiro.

***"Quando o homem explorar intensamente o pequeno átomo e o imenso espaço e disser que domina o mundo, quando conquistar as mais complexas tecnologias e disser que sabe tudo, então ele terá tempo para se voltar para dentro de si mesmo. Nesse momento descobrirá que cometeu um grande erro. Qual?"***

***(Augusto Cury)***

**SUMÁRIO**

**RESUMO**..... 5

**ABSTRACT**..... 7

**LISTA DE FIGURAS**..... 10

**TABELAS**..... 13

**1 - INTRODUÇÃO**..... 15

**2 - CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE**..... 20

**3 - TÉCNICAS UTILIZADAS**..... 24

**3.1 - Automontagem**..... 24

**3.2 - Langmuir-Blodgett**..... 25

**3.3 - Espectroscopia na região do Ultravioleta visível (UV-vis)**..... 26

**3.4 - Espectroscopia de espalhamento Raman.**..... 27

**3.5 - Espectroscopia de impedância**..... 27

**3.6 - Análise de Componentes Principais (PCA)**..... 32

**4. MATERIAIS e MÉTODOS**..... 34

**4.1 - Quitosana**..... 34

**4.2 - Ftalocianina de cobre**..... 35

**4.3 - Polipirrol**..... 36

**4.4 - Perileno**..... 37

**4.5 - Fabricação dos filmes ultrafinos e preparo das soluções**..... 37

**4.5.1 - Quitosana**..... 37

**4.5.2 - Ftalocianina de cobre**..... 38

**4.5.3 - Polipirrol**..... 39

**4.6 - Medidas realizadas**..... 40

**4.6.1 - UV-vis**..... 40

**4.6.2 - Raman**..... 41

**4.6.3 - Medidas elétricas**..... 41

**5- RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 43

**5.1 - Crescimento dos filmes ultrafinos**..... 43

**5.2 - O método estatístico da análise de componentes principais (PCA)**.... 55

**5.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman**..... 57

**5.4 - Simulações dos dados experimentais com o circuito elétrico equivalente**..... 60

**6 - CONCLUSÃO**..... 77

**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**..... 79

**REFERÊNCIAS**..... 80

**APÊNDICE**..... 87

**LISTA DE FIGURAS**

**Figura 1** - Circuito elétrico equivalente utilizado (sensor + amostra).

**Figura 2** - Curva teórica de Capacitância para o circuito equivalente esquematizado na Figura 1, simuladas no Matlab.

**Figura 3** - Curvas da capacitância versus freqüência para as variações de cada parâmetro Cb, Rb, Cd e Rd.

**Figura 4** - Esquema de fabricação de um filme automontado.

**Figura 5** - Definição de impedância.

**Figura 6** - Fórmula estrutural da quitosana.

**Figura 7** - Estrutura molecular da CuTsPc.

**Figura 8** - Fórmula química estrutural do Ppy.

**Figura 9** -. Fórmula química estrutural AzoPTCD.

**Figura 10** - (A) Dois eletrodos interdigitados de ouro. (B) Ampliação de 250 vezes da região destacada em (A). Cada dígito dourado possui 10µm de largura.

**Figura 11** - Espectro de Uv-vis de absorbância do filme LbL quitosana/PSS.

**Figura 12** - (a) Relação entre o número de camadas depositadas com a absorbância em 198 nm em um filme LbL de quitosana/PSS. (b) Gráfico da absorbância do filme LbL de quitosana contendo 5 bicamadas em função do número de lavagens.

**Figura 13** - Espectro de Uv-vis de absorbância do filme LbL PAH/ CuTsPc.

**Figura 14** - (a) Relação entre o número de camadas depositadas com a absorbância em 230 nm em um filme LbL de ftalocianina. (b) Gráfico da absorbância do filme LbL de ftalocianina contendo 5 bicamadas em função do número de lavagens.

**Figura 15** - Resposta elétrica de eletrodos sem filmes ultrafinos depositados, imersos em água ultrapura.

**Figura 16** - Medidas em água ultrapura dos eletrodos interdigitados antes e após a deposição dos filmes ultrafinos.

**Figura 17** - Curvas de capacitância em eletrodos interdigitados com filmes de polipirrol imersos em solução 1 mM.

**Figura 18** - Curvas de capacitância em eletrodos interdigitados com filmes de polipirrol imersos em solução 1 μM.

**Figura 19** - PCA das amostras de soluções 1 mM de NaCl, sacarose, ácido cítrico, cafeína e glutamato monossódico.

**Figura 20** - PCA das amostras de soluções 1 μM de NaCl, sacarose, ácido cítrico, cafeína e glutamato monossódico.

**Figura 21** - PCA das amostras de soluções 1 mM e1 μM de NaCl, sacarose, ácido cítrico, cafeína e glutamato monossódico.

**Figura 22** - Espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre puro, submerso na água e em soluções de diferentes paladares.

**Figura 23** - Espectros de espalhamento Raman do filme de perileno puro, submerso na água e em soluções de diferentes paladares.

**Figura 24** - Espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre puro, submerso em solução de NaCl em diferentes concentrações molares.

**Figura 25** - Simulação das curvas experimentais de capacitância feitas com o Z-view considerando o circuito da Figura 1

**Figura 26** - Janela do “software” Z-plot com elementos de fase constante no circuito elétrico equivalente adotado.

**Figura 27** - Simulação das curvas experimentais de capacitância considerando o circuito da Figura 26, em concentração de mM.

**Figura 28** - Simulação das curvas experimentais de capacitância considerando o circuito da Figura 26, em concentração de μM.

**LISTA DE TABELAS**

**Tabela I**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de ácido cítrico.

**Tabela II**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de sacarose.

**Tabela III**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de NaCl.

**Tabela IV**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de cafeína.

**Tabela V:** Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de glutamato monossódico.

**Tabela VI**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de ácido cítrico.

**Tabela VII**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de sacarose.

**Tabela VIII**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente

para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de NaCl.

**Tabela IX**: Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de cafeína.

**Tabela X:** Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de glutamato monossódico.

GARCIA, M.P.B. **Estudo das variações elétricas em filmes ultrafinos compondo as unidades sensoriais de uma "*língua eletrônica*"** 2008. 88 folhas. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Presidente Prudente, 2008.


**RESUMO**

Neste trabalho pesquisamos variações das propriedades elétricas de filmes ultrafinos de diferentes materiais, utilizados como unidades sensoriais de uma "*língua eletrônica*", simulando os resultados obtidos em diferentes paladares com um modelo de circuito elétrico equivalente, visando uma melhor compreensão do mecanismo de transdução envolvido. Foram utilizados filmes ultrafinos de quitosana, ftalocianina, polipirrol e perileno, que serviram de elementos transdutores do dispositivo, similar às papilas gustativas na língua humana, pois a diferença de resposta entre eles pode ser utilizada como uma impressão digital dos líquidos analisados. Esses materiais foram depositados sobre lâminas de quartzo e eletrodos interdigitados através das técnicas Langmuir-Blodgett (LB), automontagem e evaporação a vácuo. Inicialmente o trabalho foi na fabricação de filmes ultrafinos para familiarização das técnicas e equipamentos de medidas. Pôde-se verificar boa adesão dos materiais depositados sobre os eletrodos interdigitados mesmo após excessivas lavagens em água Milli-Q, permitindo sua reutilização na "*língua eletrônica*". Os eletrodos cobertos com filmes ultrafinos foram imersos em soluções 1mM e 1μM ácidas, salgadas, doces, amargas e umami utilizando medida de impedância elétrica e um modelo de circuito elétrico equivalente já existente na literatura. Analisamos a sensibilidade de resposta a uma temperatura de aproximadamente 20$^{o}$C, avaliando como os parâmetros envolvidos no circuito elétrico equivalente variam de acordo com o tipo de solução analisada, nas

concentrações 1mM e 1μM, e ainda como esses parâmetros são afetados em um mesmo material na presença de diferentes analitos. Os resultados obtidos foram também analisados pelo método estatístico de Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês "*Principal Component Analysis*") e Espectroscopia Raman.

**Palavras-chave:** Filme ultrafinos. Língua eletrônica. Espectroscopia de impedância.

**ABSTRACT**

In this work we study variations in the electrical properties of ultra-thin films of different materials, used as individual sensing units in an “electronic tongue”, simulating the results obtained in distinct tastants with an equivalent electric circuit, envisaging a better comprehension of the transducing mechanism involved. Ultra-thin films of chitosan, copper phtalocyanine, polypyrrole and perylene were used as transducers in the device, similar to the gustative papillae in the human tongue, as their electrical differences can be used as a fingerprint of the liquids analysed. The materials were deposited onto quartz plates and interdigitated electrodes through Langmuir-Blodgett (LB), layer-by-layer and vacuum evaporation techniques. Initially, we start the fabrication of the ultra-thin films to a better familiarization with equipments and techniques. There was a good adhesion of the deposited films onto the interdigitated electrodes, even after excessive washings in Milli-Q water, allowing the re-use of the “*electronic tongue*” system. The electrodes covered with ultra-thin films were have been soaked in 1mM and 1 μM solutions of acidic, sweet, sour and bitter substances, using impedance spectroscopy as the measured technique and an equivalent circuit model already existent in the literature. The sensitivity of response at 20$^{o}$C was evaluated investigating seeking of how the involved parameters in the equivalent electric circuit varied according to the sort of solution analysed at mM and μM concentrations, and how they are affected by each material due to the presence of distinct analytes. The obtained results were also analysed by Principal Component Analysis and Raman Spectroscopy.

**Key-words:** Ultra-thin films. Electronic tongue. Impedance spectroscopy.

## 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho, apresentaremos estudos de um sistema de "*língua eletrônica*", definido por um conjunto de unidades sensoriais não seletivas atuando em sistemas líquidos diversos, capaz de identificar e diferenciar sabores, a presença de contaminantes em água e analisar a qualidade de cafés, vinhos e bebidas em geral (TOKO, 1998; RIUL, 2002; RIUL, 2003;FERREIRA, 2003; BORATO, 2004).

Até o momento não há informações completas dos processos envolvidos na detecção e identificação de sabores pelo cérebro, que faz com que o paladar seja o menos conhecido dos sentidos humanos (CAICEDO, 2001; BALL, 2002). Sabe-se que a língua humana possui células receptoras que quando em contato com alimentos ou bebidas emitem uma avalanche de estímulos nervosos ao cérebro, posteriormente transformados em padrões que permitem a identificação (CAICEDO, 2001). Essa habilidade de processar uma grande quantidade de informação em padrões específicos de reconhecimento sem qualquer tipo de interação específica é denominado de seletividade global.

A "*língua eletrônica*" é análoga à língua humana através da seletividade global, ou seja, a identificação individual da composição química de uma amostra não é tão importante quanto o reconhecimento de um padrão global de respostas fornecido por um conjunto de sensores não específicos (TOKO, 1998). O dispositivo utiliza diversas unidades sensoriais e a partir da combinação das respostas individuais de cada uma consegue-se uma "impressão digital" das amostras analisadas, permitindo a identificação de sabores ou contaminantes em sistemas líquidos (TOKO, 1998; DI NATALE, 1997). A aplicabilidade desse sistema é vasta e

muitos setores podem usufruir dessa tecnologia. Como exemplos, citamos as indústrias farmacêutica, de alimentos, combustíveis e bebidas. Adicionalmente, serve como ferramenta de auxílio na degustação de bebidas, permitindo medidas contínuas com maior precisão, pois não há perda da estabilidade e sensibilidade do sensor após longos períodos de exposição, ao contrário do que ocorre com a língua humana (RIUL, 2002).

As medidas potenciométricas foram pioneiras nesse tipo de aplicação com Toko et al que utilizaram diferentes membranas lipídicas dispersas em uma matriz de PVC como unidades sensoriais (TOKO, 1998). Resumidamente, existem três terminais: um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência deve ter potencial conhecido e constante, além de ser insensível à composição da solução estudada. Esse tipo de dispositivo é capaz de identificar diferentes tipos de cervejas, café, água mineral, leite, vinho e outras bebidas (TOKO, 1998). Ainda sobre as medidas potenciométricas existe outro grupo de pesquisa que utiliza essa técnica, só que com vidros semicondutores de baixa seletividade como unidades sensoriais (vidros calcogenetos), (LEGIN, 2002; LVOVA, 2002; PAOLESSE, 2003; TURNER, 2003), também para detecção de diferentes paladares e análise de bebidas, como vários tipos de vinagres e sucos de frutas (LVOVA, 2006).

Um trabalho recente utilizando uma "*língua eletrônica*" potenciométrica detectou as diferentes concentrações de açúcares, ácidos e minerais encontrados em diferentes espécies de tomates (BEULLENS, 2008), e também diferenciou sabores do suco de damasco quando estes ficam armazenados (KANTOR, 2008). Podemos ainda destacar as pesquisas realizadas por Calvo et al envolvendo "*língua eletrônica*" em um sistema potenciométrico com oito unidades sensoriais para

determinação de misturas ternárias de terras raras com $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$ e $Sr^{+2}$ (CALVO, 2007), e de misturas quaternárias de $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$, $Na^{+}$ e $K^{+}$ em amostras de água, tendo uma resposta melhorada quando comparado às outras "*línguas eletrônicas*". (CALVO, 2008).

Há também "*línguas eletrônicas*" baseadas em voltametria cíclica pulsada, inicialmente apresentadas por Winquist et al (WINQUIST, 2001), que utilizaram diferentes metais nobres como unidades sensoriais. Essa técnica de medida também possui três terminais, e o que a diferencia da potenciométrica é a corrente elétrica não nula. Possui um eletrodo de referência que é mantido em um determinado potencial de referência durante toda a medida, aplicando uma tensão positiva pulsada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. A continuação das medidas se dá pela aplicação dos pulsos de tensão, que são repetidos com amplitude decrescente até que se atinja no eletrodo de trabalho uma tensão negativa, com uma amplitude igual ao valor máximo usado no início da medida. A aplicação desse tipo de "*língua eletrônica*" tem sido na análise de sucos cítricos, leite e no monitoramento de água potável (HOLMIM, 2001; WINQUIST,2001). Ainda sobre o monitoramento da água podemos citar um estudo realizado por Scozzari et al que utilizaram o sistema baseado em voltametria para análise da qualidade da água (SCOZZARI, 2007). Ainda sobre o mesmo sistema é possível encontrar resultados na distinção de sucos da mesma fruta, mas com marcas diferentes (MATINA, 2007), também na descoberta de adulterações de vinhos (PARRA, 2006) e capacidade de diferenciação de vinhos tintos elaborados com variedades distintas de uvas (PARRA, 2006).

Apesar da maioria das "*línguas eletrônicas*" encontradas na literatura utilizar potenciometria ou voltametria cíclica como métodos de detecção (TOKO, 1998;

LEGIN, 2002; WINQUIST, 2001; PARRA, 2006), além das diferenças envolvidas entre as unidades sensoriais dos diferentes grupos, esses dispositivos possuem praticamente a mesma habilidade na separação de amostras (IVARSSON, 2001). Encontramos também na literatura trabalhos interessantes na evolução desses sistemas através de medidas da injeção controlada de líquidos (FIA, do inglês "*Flow Injection Analysis*") e análise seqüencial de injeção (SIA, do inglês "*Sequential Injection Analysis*") (GUTÉS, 2007).

Outro sistema de "*língua eletrônica*" baseado em espectroscopia de impedância é utilizado por pesquisadores brasileiros (RIUL, 2002) e consiste basicamente na investigação de interações entre os analitos presentes em soluções com filmes ultrafinos de diversos materiais depositados sobre eletrodos interdigitados de ouro, que formam as unidades sensoriais do dispositivo. Devido às diferentes características elétricas apresentadas pelos filmes ultrafinos utilizados, cada unidade sensorial responde de maneira única aos diversos sistemas líquidos analisados. Mede-se a impedância elétrica das unidades sensoriais imersas em um líquido e da combinação dos valores de resposta elétrica obtidos pode-se determinar qual o tipo de substância analisada (RIUL, 2002; RIUL, 2003; SANTOS, 2003, OLIVEIRA, 1990).

As vantagens da "*língua eletrônica*" brasileira é que dispensa o uso do eletrodo de referência, problemático na miniaturização de sistemas, detectando ainda substâncias que não formam eletrólitos em baixas concentrações molares, que também é um problema nas medidas potenciométricas, que operam essencialmente em função da carga líquida presente em membranas depositadas sobre os eletrodos. Diferencia ainda substâncias com paladares semelhantes, como, por exemplo, NaCl e KCl em uma mesma concentração molar, e também diferentes

tipos de café, vinho, água e outros tipos de bebidas comerciais, além de possuir a capacidade de reconhecer padrões de paladar abaixo do limite de detecção biológico, conforme demonstrado por Riul Jr. et al (RIUL, 2002; RIUL, 2003; SANTOS, 2003). Estudos recentes comprovam a eficácia desse sistema na detecção de contaminantes em soluções aquosas como $Cu^{2+}$ em diferentes concentrações molares (MARTINS, 2008), e ainda distinguir amostras de cloro, $Pb^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Cd^{+2}$ em diferentes concentrações (SILVA, 2007).

Neste trabalho utilizamos essa versão brasileira de "*língua eletrônica*" para avaliar como diferentes analitos (sacarose, NaCl, cafeína, ácido acético e Glutamato), em diferentes concentrações molares, alteram as propriedades elétricas das unidades sensoriais utilizadas. Para isto, realizamos a simulação computacional dos resultados experimentais empregando um circuito elétrico equivalente. O objetivo principal é verificar como os diferentes parâmetros envolvidos nesse circuito elétrico variam em função de alterações na concentração molar dos analitos utilizados.

## 2 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE

O circuito elétrico equivalente que estamos estudando, representado na Figura 1, foi apresentado por Taylor e MacDonald (TAYLOR, 1987), sendo constituído por um eletrodo metálico coberto com um material fracamente condutor, imerso em um eletrólito.

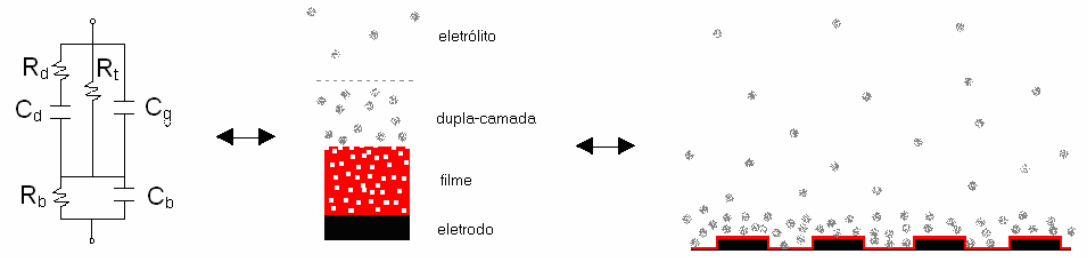



**Figura 1** - Circuito elétrico equivalente utilizado (sensor + amostra).

O circuito elétrico equivalente acima foi idealizado para um sistema de placas planas paralelas com um filme ultrafino depositado sobre uma delas (TAYLOR, 1987). Através da Teoria das Transformações Conformacionais (T.T.C.) (HONG, 2005; OLTHUIS, 1995; HOFMANN, 1996) verifica-se que é possível associar essa configuração de placas planas paralelas àquela utilizada por nós de eletrodos interdigitados. A simplificação oferecida por este método permite encontrar uma expressão matemática para a constante de cela resistiva "$\kappa^{R}_{Cela}$", que permite a determinação da condutância específica de uma solução através de uma cela feita em determinada geometria, que neste trabalho foram os eletrodos interdigitados. (DANTAS, 2008; OLTHUIS, 1995; HOFMANN, 1996), conforme a equação 1.

$$\kappa^{R}_{Cela} = \frac{2}{(N-1).L} \qquad (1)$$

$\kappa^{R}_{Cela}$ – constante de cela;

N – número de dígitos;

L – comprimento dos dígitos.

Portanto, podemos estabelecer uma analogia entre os eletrodos interdigitados utilizados e o sensor de placas planas paralelas de maneira satisfatória às condições necessárias para aplicação do modelo adotado nos estudos relacionados a este trabalho.

Neste circuito elétrico equivalente a presença do filme que recobre os eletrodos é representada por $C_b$ e $R_b$. Esses dois componentes estão em série com a impedância do eletrólito, que é composta por três componentes: a capacitância geométrica do arranjo de eletrodos utilizados imersos em um eletrólito ($C_g$); da dupla camada elétrica ($C_d$) que surge devido à adsorção espontânea de íons sobre a interface eletrodo/eletrólito, que é carregada através da condutância da solução ($R_t$); e da condutância total do eletrólito representada por ($R_d + R_t$), sendo $R_d$ a resistência da dupla camada elétrica. $R_t$ neste caso permite a transferência de carga através da interface filme/eletrólito (TAYLOR, 1987).

Na Figura 2 é possível visualizarmos a curva teórica de capacitância (C) feita no MATLAB para o circuito equivalente esquematizado na Figura 1.

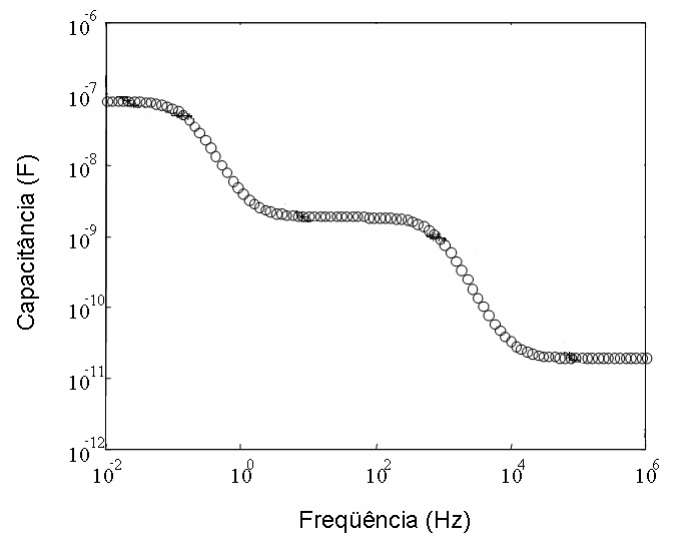
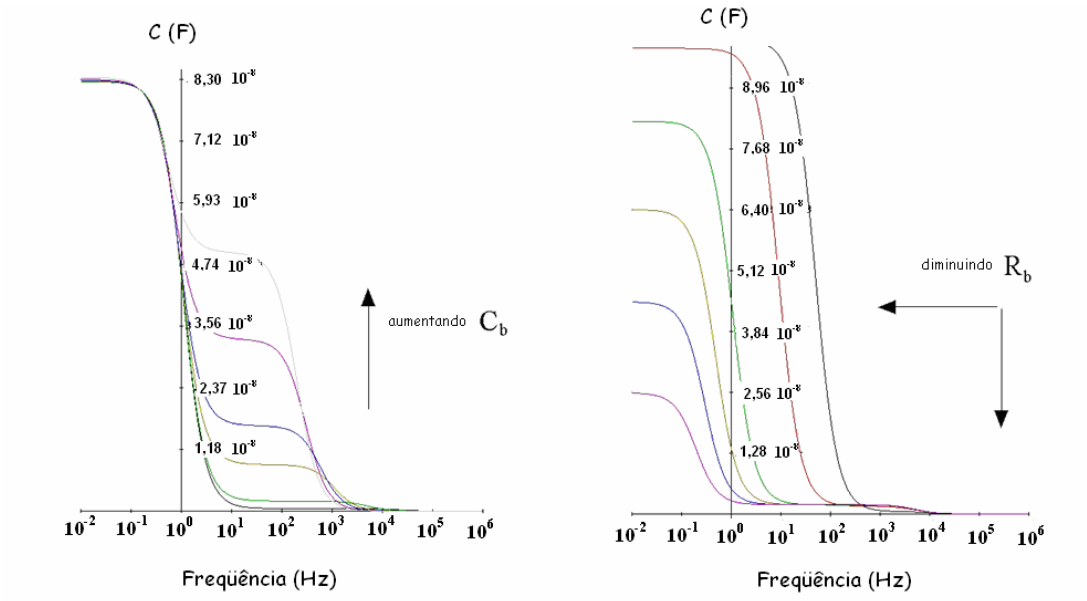



**Figura 2** - Curva teórica de capacitância para o circuito equivalente esquematizado na Figura 1, simuladas no Matlab.(TAYLOR,1987).

A região de baixas freqüências (< 50 Hz) é influenciada pelos efeitos de dupla camada elétrica, enquanto que os efeitos do filme cobrindo os eletrodos aparecem na região entre $10^2$ Hz e $10^4$ Hz. Em freqüências acima de $10^5$ Hz a impedância do sistema é influenciada essencialmente pela capacitância geométrica da configuração de eletrodos adotada (TAYLOR, 1987).

Para avaliarmos o efeito dos parâmetros descritos acima na Figura 2 realizamos algumas simulações no software DERIVE (versão 2.0), alterando valores em um parâmetro enquanto todos os outros eram mantidos fixos, com o intuito de checarmos qual região da curva apresentada na Figura 2 é alterada. Para ilustrar, apresentamos na Figura 3 a seguir algumas dessas simulações.



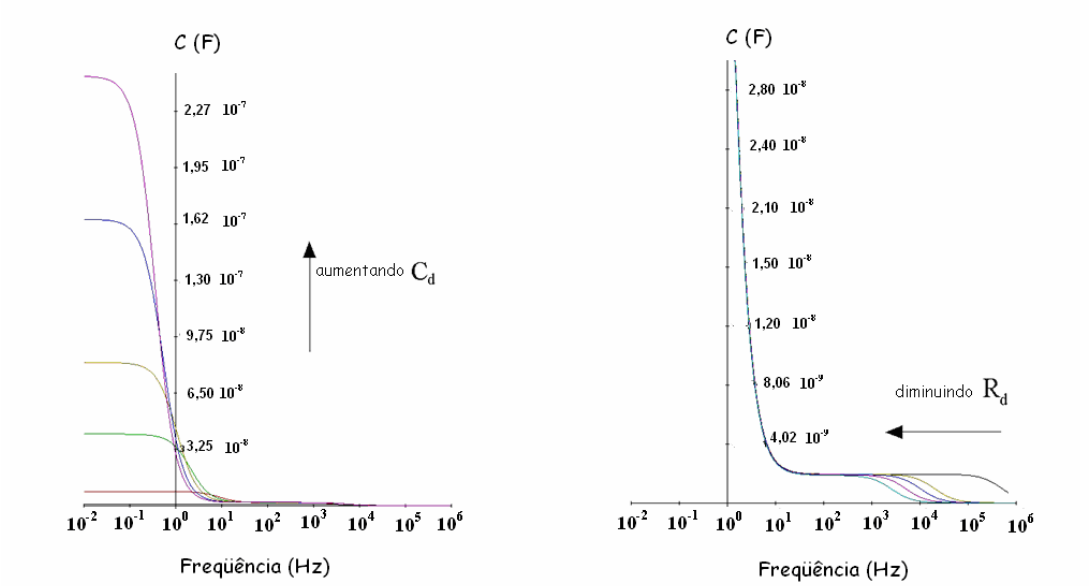



**Figura 3** - Curvas da capacitância versus freqüência para as variações de cada parâmetro. Foram fixados todos os parâmetros do circuito exceto aquele indicado em cada gráfico.

Os resultados da simulação indicam claramente que os parâmetros envolvidos no circuito elétrico equivalente realmente afetam as regiões indicadas, corroborando as predições do modelo adotado. Ressaltamos que vários modelos de circuitos elétricos equivalentes podem fornecer ótimos ajustes para uma mesma curva experimental, e que o adotado acima não possui nenhuma característica universal, mas se adéqua bem aos sistemas em estudo.

## 3. TÉCNICAS UTILIZADAS

### 3.1 – Automontagem

Inicialmente proposto por Iler em 1966 (ILER,1966), o método de preparação de filmes automontados deve-se às interações eletrostáticas com adsorção alternada de partículas coloidais com cargas opostas. Duas décadas mais tarde, Sagiv e colaboradores propuseram um sistema de multicamadas baseado em interações químicas, geralmente ligações covalentes, entre as camadas depositadas, utilizando o termo "*self-assembly*". Entretanto, é um método limitado, pois requer a síntese de moléculas com funcionalidades específicas a serem utilizadas na construção das camadas depositadas.

Já na década de 90 Decher e colaboradores (DECHER, 1991) basearam-se na técnica de Iler, porém empregando moléculas contendo grupos iônicos como compostos anfifílicos e polieletrólitos, sendo bem mais simples e geralmente denominada pelo termo LbL (do inglês "*electrostatic layer-by-layer*") (PATERNO, 2001). O método consiste na imersão de um substrato previamente limpo e hidrofilizado, em uma solução catiônica por um breve período de tempo, seguida de uma lavagem para retirar o excesso do material, secagem e imersão em uma solução aniônica, formando assim uma bicamada (PATERNO, 2001). A repetição desse processo leva à formação de filmes ultrafinos em multicamadas com controle de espessura em escala molecular, como ilustrado na Figura 4.

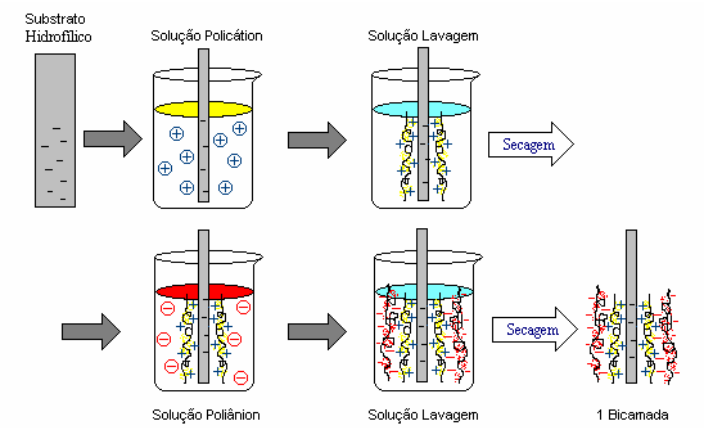



**Figura 4** - Esquema de fabricação de um filme automontado.

A deposição de multicamadas a partir de béqueres contendo as soluções de policátion e poliânion pode ser realizada manual ou mecanicamente. Encontra-se na literatura relatos que a deposição automática permite a formação de filmes mais uniformes e livres de defeitos (CLARK, 1998). A técnica de automontagem tem como vantagens a simplicidade dos materiais envolvidos para a formação de multicamadas serem facilmente solúveis em água e o substrato poder ter qualquer geometria (DECHER, 1991; PATERNO, 2001; CLARK, 1998).

### 3.2 - Langmuir-Blodgett

Antes da era cristã já era conhecido o fenômeno de impressão através de uma película muito fina e resistente, formada pelo rápido espalhamento de uma gota de óleo sobre a superfície da água, através de uma antiga técnica japonesa chamada *sumi-nagashi* (OLIVEIRA, 1990). Um grande avanço ocorreu em 1917 quando Irving Langmuir reuniu dados experimentais e teóricos descrevendo importantes características e propriedades desses filmes criados na interface ar/água, criando uma técnica para estudá-los. Mais tarde, na década de 30, sua

assistente de trabalho Katherine Blodgett aperfeiçoou a metodologia permitindo que monocamadas fossem sucessivamente depositadas sobre um mesmo substrato sólido. Em homenagem aos dois cientistas, a técnica é denominada de Langmuir-Blodgett (LB).

A formação de camadas monomoleculares insolúveis sobre a superfície da água é possível porque certos compostos possuem moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem uma parte polar e a outra apolar bem definida, como os ácidos graxos, álcoois, ésteres e fosfolipídios de cadeias longas (PETTY,1996; FERREIRA, 2005). Para que ocorra a formação de monocamadas sobre a superfície da água primeiramente é preparada uma solução do material a ser estudado com um solvente orgânico volátil, que é então espalhada sobre a água com uma micro-seringa ou micropipeta. A monocamada formada sobre a superfície líquida após a evaporação do solvente é denominada "filme de Langmuir". A transferência dessa monocamada sobre um substrato sólido resulta na formação de um "filme Langmuir-Blodgett", caracterizado pelo alto controle de sua espessura, organização estrutural e uniformidade superficial (PETTY,1989; PETTY,1996). Uma variedade de substratos pode ser usada, sendo mais comuns lâminas de vidro, de quartzo ou de materiais semicondutores.

### 3.3 - Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

O espectro de absorção UV-vis tem origem na interação da luz com os elétrons das camadas mais externas dos átomos da amostra. Tais elétrons absorvem radiação eletromagnética em certos comprimentos de onda, de maneira que podemos obter uma curva de absorbância em função do comprimento de onda da luz incidente, característica do material em estudo.

### 3.4 - Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman tem origem em 1928 quando C.V. Raman publicou um artigo descrevendo a observação experimental do espalhamento inelástico da luz visível (MILLEN, 2005). Assim como a espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular (MILLEN, 2005). Como os processos físicos envolvidos em cada uma dessas duas técnicas são diferentes, com regras de seleção distintas, as informações fornecidas por elas não são as mesmas, mas complementares.

Como os modos vibracionais são determinados através da regra de seleção, estes podem ser observados via absorção no infravermelho e não o ser no espalhamento Raman (SALA, 1996). A análise se baseia na incidência de luz monocromática de determinada freqüência sobre o material a ser estudado, dispersada ao incidir sobre o mesmo, cuja maior parte da luz espalhada também apresenta a mesma freqüência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é dispersada inelasticamente devido as rápidas mudanças de freqüência, em razão à interação da luz com a matéria, sendo uma característica intrínseca do material analizado e independente da freqüência da luz incidente (CARRASCO, 2005). Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessário fazer uma preparação especial no material. Adicionalmente, é não destrutiva, não havendo alteração na superfície analisada.

### 3.5 - Espectroscopia de impedância

A impedância elétrica é definida como a capacidade de um dispositivo apresentar oposição à passagem de corrente. Em muitos materiais a impedância varia com a freqüência da tensão aplicada e a varredura em uma ampla faixa de freqüências é uma das mais importantes ferramentas de análise de dispositivos e materiais (MACDONALD, 2005). Pelas características apresentadas pelo material é possível associar a ele modelos de circuitos elétricos equivalentes, utilizados para compreender o comportamento elétrico do dispositivo. Em nosso trabalho é uma importante ferramenta para estudarmos possíveis interações existentes entre os materiais utilizados (quitosana, ftalocianina, polipirrol e perileno) e sistemas líquidos, dispensando o uso do eletrodo de referência (RIUL,2003; TAYLOR, 1987), permitindo relacionar os resultados observados a algumas propriedades do material estudado.

A impedância elétrica (Z) é uma grandeza medida em ohms, definida pela razão entre a tensão elétrica alternada, *V*, e a corrente elétrica, *I*, que passa através do dispositivo através da relação $Z = \frac{V}{I}$. Ela pode ser representada por uma grandeza complexa, pois seu valor depende da relação da fase e amplitude dos sinais de corrente e tensão, geralmente expressos como $V = V_0 e^{j(\omega t+\alpha)}$ e $I = I_0 e^{j(\omega t+\beta)}$. Adicionalmente, o valor da impedância depende em geral da freqüência da tensão aplicada, o que implica em uma parte real e imaginária, definidas como resistência e reatância, respectivamente (HALLIDAY, 1996; OKADA, 2006). As grandezas de impedância podem ser descritas da forma:

$$Z = R + j\,X \qquad (2)$$

Sendo

$$X = X_L - X_C \qquad (3)$$

Com

$X_L = \omega . L$ (4)

($X_L$ = reatância indutiva, sendo L = indutância)

$X_C = \frac{1}{\omega C}$ (5)

($X_C$ = reatância capacitiva e C = capacitância)

$\omega = 2\pi f$ (6)

($\omega$ = freqüência angular).

A Figura 5 (a) ilustra um sistema que define a impedância complexa Z a partir da corrente I que passa através de um corpo de prova submetido à uma tensão alternada V, e na Figura 5 (b) temos a representação da impedância no plano complexo.

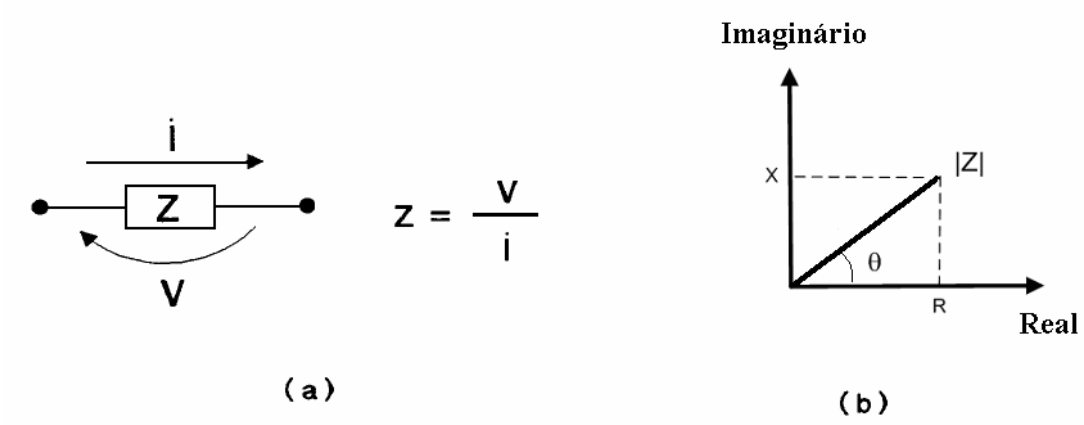



**Figura 5** - Definição de impedância (GOMES, 2003).

Em um resistor ideal a corrente está em fase com a tensão, representado neste caso como *Z = R,* sendo *R* o valor da resistência elétrica. Em um capacitor ideal a corrente está defasada +90º em relação à diferença de potencial (corrente adiantada), e a impedância nesse caso iguala-se à reatância capacitiva, sendo expressa por (HALLIDAY,1996).

$$Z_C = \frac{1}{j\,\omega C} \tag{7}$$

sendo *C* o valor da capacitância elétrica.

Para um indutor ideal a corrente está defasada -90º em relação à tensão (corrente atrasada), e sua impedância iguala-se à reatância indutiva, sendo calculada através da equação (HALLIDAY,1996):

$$Z_L = j\,\omega L \tag{8}$$

na qual *L* é o valor da indutância elétrica do indutor.

É conveniente lembrarmos que um capacitor ou um indutor ideal não apresentam dissipação de energia quando submetidos, por exemplo, a uma tensão senoidal. A impedância de dispositivos reais como a de um capacitor ou indutor pode apresentar efeitos que destroem suas características ideais, como, por exemplo, fugas de corrente elétrica no capacitor e resistência interna no indutor (CABRAL, 2006). A presença desses efeitos produz uma diferença de fase entre a corrente e a tensão diferente de $\pm 90^{o}$, fazendo com que em um capacitor real, por exemplo, sua impedância não seja dada somente pela reatância capacitiva, mas também por uma parte dissipativa.

Especificamente ao nosso trabalho, em que um filme ultrafino representa um dielétrico sobre o eletrodo que forma um capacitor, a impedância complexa está diretamente relacionada às propriedades dielétricas dos materiais que utilizamos como unidades sensoriais. Como a medida de impedância no sistema que trabalhamos pode apresentar características resistivas, capacitivas ou indutivas, ou ainda uma combinação destas, optamos pela medida da capacitância da unidade sensorial na análise dos resultados, por ser também um parâmetro direto de comparação com elementos do circuito elétrico equivalente adotado.

Sabemos que o estudo de interfaces é complexo e que ao invés de uma conduta puramente capacitiva a interface apresenta uma significante dispersão de freqüência. Geralmente, o alargamento da curva de relaxação dielétrica devido à presença de perturbações provocadas por não homogeneidades do sistema, como rugosidade e outros efeitos da qualidade dos eletrodos, é feita através de um elemento de fase constante (CPE, do inglês "*Constant Phase Element*") (MACDONALD, 2005).

A impedância do elemento *CPE* é expressa da forma $Z = \left(C(j\omega)^p\right)^{-1}$, na qual definimos C como a capacitância, representada por *CPE*-T, e P o parâmetro de fase, representado por *CPE*-P. Esse parâmetro P é mais comumente encontrado na literatura relacionado ao expoente $\alpha$ do termo $(i.\omega)^{\alpha}$ da resposta dielétrica universal descrita por Jonsher (MILLANY, 1980). Se o valor de *CPE*-P for igual a 1 tem-se um capacitor ideal (a corrente está adiantada 90º em relação à tensão), se for *CPE*-P = -1 tem-se um indutor (a corrente está atrasada 90º em relação à tensão) e se *CPE*-P = 0 tem-se o comportamento de um resistor (diferença de fase nula), como descrito anteriormente.

O programa que utilizamos para simulação dos dados (Z-View, da Solartron Analytical) permite escolher o ângulo de fase *CPE*-P no intervalo de -1 < *CPE*-P < 1 ou deixá-lo como parâmetro variável para se obter o melhor ajuste nas curvas analisadas que apresentaremos mais a frente. Como no sistema que estudamos os efeitos indutivos eram praticamente desprezíveis, minimizados pelo uso de cabos coaxiais curtos, os efeitos capacitivos eram predominantes, fazendo com que limitássemos *CPE* ao intervalo 0 < *CPE*-P < 1 em nossa análise. Apenas para ilustrar, o comportamento indutivo em nosso sistema geralmente é observado

experimentalmente através de valores negativos de capacitância em baixas freqüências.

### 3.6 - Análise de Componentes Principais (PCA)

O PCA (PCA, do inglês "*Principal Component Analysis*") é um rigoroso método estatístico (BEEBE, 1998) caracterizado pela geração de um novo sistema de eixos através da combinação linear das variáveis iniciais, chamadas de Componentes Principais (PC, do inglês "*Principal Component*") (FIGUEIREDO, 2008), buscando sempre a máxima variabilidade dos resultados e mínima perda de informações permitindo uma diferenciação das amostras. Esse método indica se as amostras são ou não semelhantes, qual das variáveis contribui mais para a diferenciação entre as amostras e ainda como as amostras estão correlacionadas entre si.

As combinações lineares são realizadas para que os dados apresentados possuam o menor número possível de fatores descritivos, reduzindo a dimensão do conjunto analisado (FIGUEIREDO, 2008). Fazendo do PCA um método muito utilizado para facilitar a interpretação, projeção, descrição e extração de características de conjuntos multivariados e nos dados obtidos para Redes Neurais Artificiais. (FIGUEIREDO, 2008).

Os dados do PCA são representados na forma de matriz, onde as linhas representam as amostras analisadas e as colunas as variáveis (no nosso caso as unidades sensoriais), e a quantidade de cada componente principal é a mesma ao número de variáveis utilizadas, lembrando que os novos eixos formados (PC1 e PC2) são ortogonais entre si (BARROSO, 2003).

A Primeira Componente Principal (PC1) é o eixo que contém a maior quantidade de informações relacionadas à variabilidade dos dados, a Segunda Componente Principal (PC2) aquele que contém a segunda maior quantidade de informações sobre os dados, e assim por diante. A percentagem atrelada a cada Componente Principal está relacionada à quantidade de informações extraídas por cada PC. De uma maneira geral o PCA permite uma melhor extração de informações e visualização da correlação que existe entre as amostras (BARROSO, 2003).

Podemos verificar que o PCA é de grande importância para nosso trabalho, pois este tem sido amplamente utilizado na análise sensorial de "*línguas eletrônicas"*, como por exemplo na distinção dos padrões de paladar (doce, salgado, azedo e amargo), na análise de bebidas comerciais como café, água mineral, cerveja, vinho, chá e efeitos de supressão (TOKO, 1996; WINQUIST, 2000; LVOVA, 2002; LEGIN, 2003; RIUL, 2003; RIUL, 2004). E em outros estudos, como na identificação de poluentes (NATALE, 1997) na qualidade de leites e sucos (WINQUIST, 1997; LEGIN, 1997).

## 4. MATERIAIS e MÉTODOS

### 4.1 – Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo natural biodegradável e não tóxico com elevada capacidade de complexação com metais, pesticidas, fenóis, proteínas e corantes (KAMIÑSKI, 1997), composto principalmente por um aminopolissacarídeo formado por unidades repetitivas de β-(1→4)2-α amino-2-deoxi-D-glicose. Foi descoberta em 1859 pelo professor C. Rouget, ao colocar em ebulição uma solução de hidróxido de potássio com quitina. É, portanto, um derivado da quitina composto de grupos amina protonáveis, solúvel em meios polares a pHs baixos (CLAESSON, 1992). Essa versatilidade da quitosana permite sua conformação em formas tão variadas quanto sua aplicabilidade: fibras, glóbulos, membranas, etc. (CRAVEIRO, 1999). Na Figura 6 há uma representação esquemática de sua fórmula estrutural.

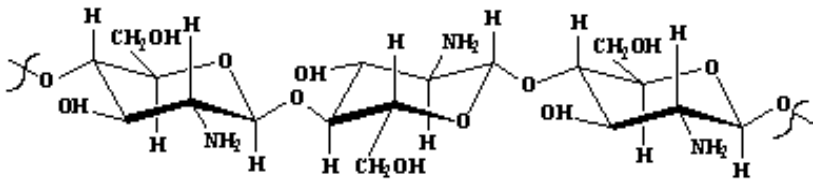


**Figura 6** - Fórmula estrutural da quitosana.

Sua capacidade de complexação com diversos íons metálicos a torna muito útil na quelação, processo em que certas substâncias químicas podem remover íons metálicos (alumínio, cobre, chumbo, etc.) de vários sistemas. Tal fato possibilita sua utilização em processos de remoção de íons de prata, cádmio, mercúrio, chumbo, níquel e cromo que se esteja em níveis críticos de tolerância permitidos pela legislação vigente (CRAVEIRO, 1999).

## 4.2 - Ftalocianina de cobre

As ftalocianinas destacam-se entre os materiais semicondutores orgânicos por possuírem como características gerais uma estrutura molecular plana, centro-simétrica, exibindo várias formas polimórficas (LEZNOFF, 1989). Em nossos estudos utilizamos a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc), ilustrada na Figura 7.

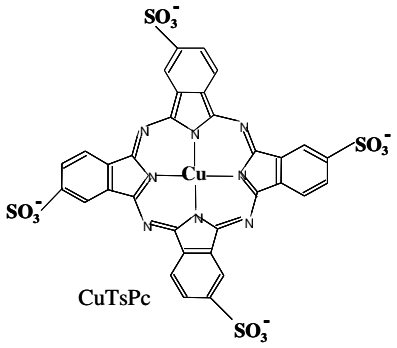



**Figura 7** - Estrutura molecular CuTsPc .

A ftalocianina é um material que absorve radiação na região do visível, tem como característica alta estabilidade química e térmica, além de exibir propriedades como semicondutividade, fotocondutividade, atividades fotoquímica e fotossintética, eletrocromismo e luminescência (LEZNOFF, 1989; SAJA, 2005; DINI, 2004; KEMPA, 1988). Na indústria, as ftalocianinas têm se destacado como pigmentos para a área têxtil, de plásticos e superfícies metálicas, e devido às propriedades físicas e químicas é possível o estudo e aplicações tecnológicas envolvendo dispositivos eletrônicos em fotocopiadoras, displays eletrocrômicos, células de combustível, terapias fotodinâmicas e dispositivos emissores de luz (TANG, 1987; GEIGER, 1993). Para nosso estudo, o que mais interessa é a utilização de filmes ultrafinos em sensores (PETTY, 1989; GAFFO, 2004; COOPER, 1995; ZUCOLOTTO, 2006) através de medidas de impedância elétrica, já que as ftalocianinas têm sido

utilizadas na detecção de diversos analitos (ZHOU, 1996; KATZ,2004; BOUVET, 2006), que vão desde moléculas pequenas em fase gasosa até biopolímeros em solução (KOMOLOV,2001).

### 4.3 – Polipirrol

Os polímeros condutores possuem propriedades interessantes devido à conjugação na cadeia polimérica (alternância entre ligações simples e duplas), resultando em materiais com propriedades mecânicas dos polímeros convencionais aliadas às propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores (SKOTHEIM, 1998). Uma das vantagens na utilização desses materiais é um aumento de sensibilidade em alguns sensores, podendo ainda, em alguns casos, suprimir o efeito de reações interferentes, servindo como matriz de suporte para a imobilização de moléculas indicadoras (LVOV,2000).

O polipirrol (Ppy), cuja estrutura é apresentada na Figura 8, possui a condutividade variável em função da concentração de íons $H^+$ na subfase, ou seja, em subfase ácida o polipirrol se mantém na forma condutora (MELLO,1999). Isto pode ser interessante na "*língua eletrônica*", pois pode representar uma grande variação de resposta elétrica na detecção de diferentes analitos em diferentes concentrações e pHs. Nesse trabalho foram utilizados dois tipos de filmes de polipirrol: um preparado pela técnica Langmuir-Blodgett, denominado de Ppy(LB), e outro pela técnica de automontagem, denominado de Ppy(LbL).

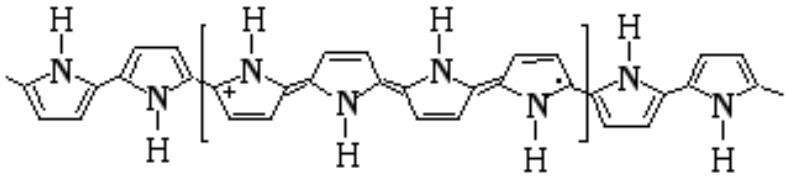


**Figura 8** - Fórmula química estrutural do Ppy.

### 4.4 - Perileno

Os perilenos destacam-se por suas propriedades ópticas, elétricas e boa estabilidade química ambiental, favorecendo sua aplicação na forma de filmes finos em sensores. Em escala molecular, os grupos laterais aos cromóforos de perileno, que podem ser observados na Figura 9, interferem positivamente nas propriedades físicas e químicas, como o transporte de carga (elétrons e lacunas) nos dispositivos fabricados, além de possuírem facilidade na orientação molecular, podendo favorecer a transdução de sinal, principalmente com materiais não-eletrólitos. O perileno escolhido para esse projeto foi o bis-benzimidazo (AzoPTCD), sintetizado pelo Dr. J. Duff (Xerox – Canadá), e gentilmente fornecido pelo Prof. Carlos José L. Constantino do Depto de Física, Química e Biologia (DFQB) da UNESP de Presidente Prudente. Sua estrutura está esquematizada na Figura 9.

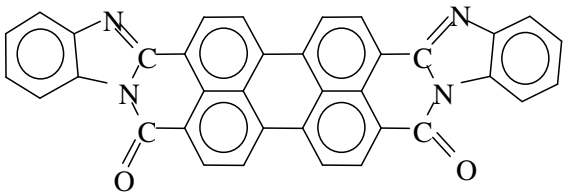



**Figura 9 -** Fórmula química estrutural do AzoPTCD.

### 4.5 - Fabricação dos filmes ultrafinos e preparo das soluções

#### 4.5.1 – Quitosana

A quitosana foi extraída da casca de camarões pelo Dr. David S. dos Santos Jr (*Universite de Montreal, Ecole Polytecnique*, Canadá), que mantém colaboração com nosso grupo de pesquisa. O filme de quitosana usado neste projeto foi fabricado através da técnica de automontagem e a alternância das camadas foi

realizada com o ácido poli(estirenossulfonado de sódio) (PSS), um polieletrólito convencional que atua como poliânion.

A quitosana foi processada com ácido acético, sob agitação contínua durante 24 horas. O PSS foi diluído diretamente em água ultrapura e seu pH foi controlado com a adição de ácido clorídrico. É interessante ressaltar que todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, obtida de um sistema Milli-Q (Quantum$^{TM}$-EX) da Millipore. A cinética de crescimento dos filmes foi monitorada por espectroscopia UV-vis. Todas as soluções utilizadas para a fabricação dos filmes automontados tinham pH = 3, pois a quitosana possui uma forte carga positiva e estrutura menos enovelada em pHs baixos (pH < 4), devido à mudança no seu grau de acetilação (CLAESSON, 1992).

Todos os filmes produzidos e analisados foram adsorvidos sobre lâminas de quartzo, previamente limpas em uma solução contendo 5 partes de água Milli-Q, 1 parte de hidróxido de amônio ($NH_4OH$) e 1 parte de peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$), aquecida a $80^0$ C durante 10 minutos. Após esse processo de hidrofilização, as lâminas foram retiradas e enxaguadas abundantemente em água destilada. Os filmes foram fabricados no DFQB tanto manualmente quanto em um sistema *self-assembly* da Nima Technology, modelo DC-Multi-8. Ressaltamos que a limpeza das lâminas descrita acima, além do acompanhamento da cinética de crescimento dos filmes ultrafinos por espectroscopia UV-vis, se deu para todos os materiais que trabalhamos.

### 4.5.2 – Ftalocianina de cobre

A CuTsPc estudada foi adquirida da Aldrich e gentilmente fornecida pelo Prof. Carlos J.L. Constantino (DFQB, UNESP de Presidente Prudente). A fabricação dos filmes automontados ocorreu através de bicamadas formadas com poli(alilamina

hidroclorídrica) (PAH), um polieletrólito catiônico comumente usado em filmes LbL. 5mg de PAH foram dissolvidos em um balão de 10mL com água ultrapura, permanecendo 30 minutos no ultrassom. O mesmo processo se repetiu na preparação da solução de ftalocianina, no qual 5mg do material foram dissolvidos em um balão de 10mL, completado com água Milli-Q, permanecendo no ultrassom por 30 minutos.

A alternância das camadas foi realizada primeiramente por 3 minutos na solução de PAH, retirada e levada por 1 minuto na solução de lavagem (água Milli-Q) através do sistema Nima descrito anteriormente. A secagem foi realizada ao ar livre sem a utilização de ventiladores ou jatos moderados de ar. Após a secagem a lâmina foi imersa na solução de ftalocianina por um período de 3 minutos e depois levada novamente à solução de lavagem, obtendo a primeira bicamada. Esse processo é repetido até se obter o número de bicamadas desejáveis. No caso das ftalocianinas as lâminas de quartzo também passaram pelo processo de hidrofilização anteriormente descrito, sendo depois caracterizadas por UV-vis.

### 4.5.3 – Polipirrol

O Ppy fabricado pela técnica LB foi sintetizado e gentilmente fornecido pela Dra. Sarita V. Mello (Colgate, New Jersey - EUA), sendo processado com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), *m*-cresol e clorofórmio. Tal mistura foi deixada 2 horas no ultrassom, permanecendo posteriormente sob agitação contínua durante 24 horas em temperatura ambiente. Ao final desse processo a solução foi filtrada e o volume de 5mL foi completado com clorofórmio, gerando uma solução com concentração final de aproximadamente 0,2 mg/mL (BOUVET, 2006). Por não ser

solúvel em água, o filme de polipirrol foi depositado pela técnica Langmuir-Blodgett, em uma cuba de Langmuir, modelo KSV 2000, situada no DFQB.

O Ppy(LbL) foi adquirido da Aldrich. Inicialmente, preparamos uma solução 0,5M de NaCl como base para as soluções de Ppy e PAH (ZHENG, 2004). Misturando 10mg do Ppy(LbL) em 10mL da solução salina citada acima temos a solução aniônica. Para solução catiônica de PAH repetimos o mesmo procedimento. Todas as soluções têm pH = 5,9 (pH da água Milli-Q).

As deposições foram realizadas no sistema NIMA imergindo o substrato de quartzo na solução de PAH durante 15 minutos (ZHENG, 2004). Posteriormente, é imerso por 2 minutos na solução de lavagem (água Milli-Q) sob agitação moderada, sendo secado ao ar livre sem a utilização de ventiladores ou jatos de ar. Seqüencialmente, foi imerso na solução de Ppy(LbL), onde permaneceu por 15 minutos e posteriormente lavado por mais 2 minutos e novamente seco ao ar livre, formando assim a primeira bicamada depositada (ZHENG, 2004). O processo foi repetido até se obter o número de bicamadas desejado.

### 4.6 - Medidas realizadas

#### 4.6.1 - UV-vis

O crescimento dos filmes automontados e LB foi acompanhado através dos espectros de absorção UV-vis utilizando um espectrofotômetro Cary 50 Conc (Varian) situado no DFQB. Após o crescimento dos filmes realizamos um procedimento de lavagem que consiste na imersão do filme por 30 minutos em água ultrapura, sob agitação moderada. O motivo dessa lavagem é verificar se há ou não perda de material para a solução com o uso contínuo do sensor, já que o mesmo é lavado entre uma medida e outra.

### 4.6.2 – Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada em um aparelho da marca Renishaw, modelo in via, laser em 514nm, situado no DFQB. O objetivo principal foi investigar possíveis interações entre os filmes ultrafinos com analitos nas soluções (ácido cítrico, cafeína, glutamato monossódico, sacarose e NaCl). Foram caracterizados os filmes de ftalocianina tetrasulfonada de cobre, Ppy(LB) e perileno. Não utilizamos o filme de quitosana pela ausência de sinal deste no espalhamento Raman. As medidas foram realizadas com os filmes em ar, posteriormente submersos em água Milli-Q e nas soluções citadas acima nas concentrações 1mM e 1M.

### 4.6.3 - Medidas elétricas

Realizamos medidas de impedância elétrica com um analisador da SOLARTRON, modelo 1260A após a deposição dos materiais sobre eletrodos interdigitados de ouro contendo 50 pares de trilhas, espaçados 10 μm entre si, com largura de 10 μm e altura de 100 nm conforme mostra a Figura 10, fabricados pelo Prof. Antonio Riul Jr, no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (Campinas, SP).

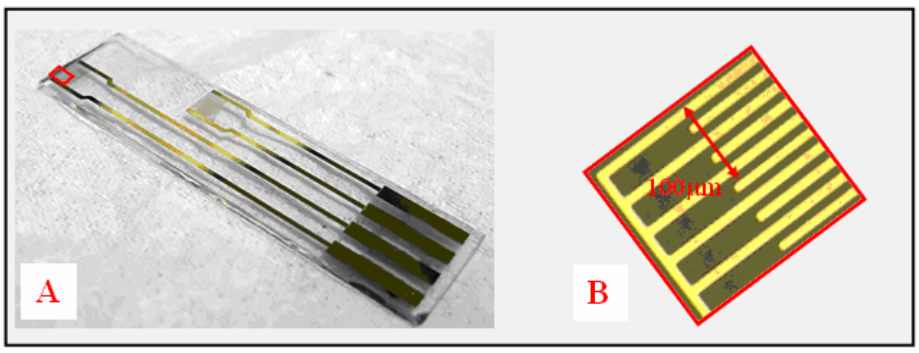


**Figura 10** – (A) Dois eletrodos interdigitados de ouro. (B) Ampliação de 250 vezes da região destacada em (A). Cada dígito dourado possui 10μm de largura. (DANTAS, 2006).

Todas as medidas de impedância foram feitas no intervalo de freqüência de 1Hz-1MHz com as unidades sensoriais imersas nos sistemas líquidos pelo menos 20 minutos antes de darmos início à aquisição de dados. Esse tempo de espera é necessário para estabilização do sinal medido devido à formação de dupla-camada elétrica na interface solução/eletrodo (TAYLOR, 1987, MACDONALD, 2005; DANTAS, 2006; RIUL, 2003,). Em todos os casos estudados a temperatura das soluções foi mantida constante (~ 20 ºC) através de um controlador de temperatura da Marconi, modelo MA-184, e os dados foram adquiridos 20 minutos após a imersão dos eletrodos na água devido à formação da dupla-camada elétrica (TAYLOR, 1987; DANTAS, 2006).

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Crescimento dos filmes ultrafinos

Inicialmente, verificamos a cinética de crescimento dos filmes ultrafinos através de medidas UV-vis. A Figura 11 ilustra o crescimento do filme de quitosana alternada com PSS, e a Figura 12 a uniformidade da deposição realizada. Representamos o máximo da absorbância em 198nm em função do número de camadas depositadas. Podemos observar um crescimento linear da quitosana em função do número de camadas adsorvidas, e que o filme fabricado permanece sobre a lâmina mesmo após o procedimento de lavagem adotado, que consiste na imersão do filme por 30 minutos sob agitação moderada em água ultrapura. O motivo dessa lavagem é verificar se há ou não perda de material, permitindo sua re-utilização na "*língua eletrônica*".

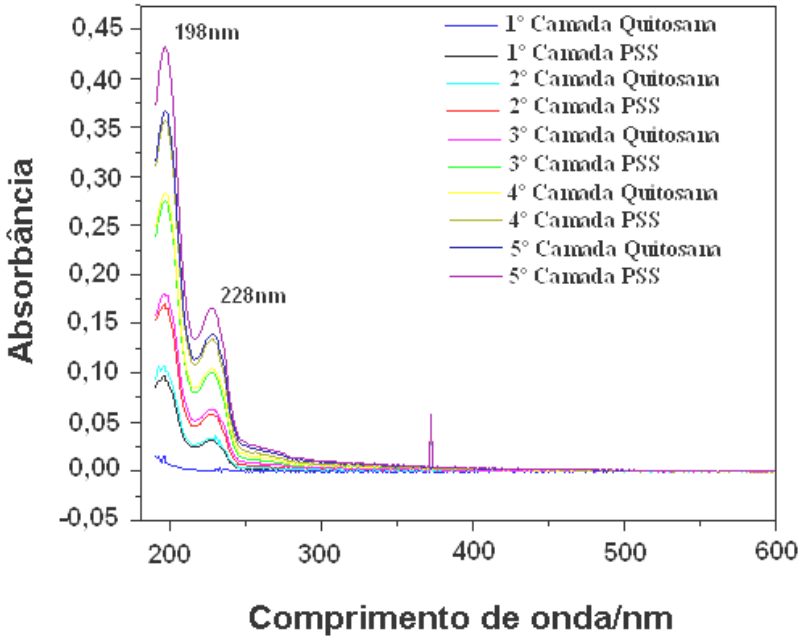



**Figura 11** - Espectro de Uv-vis de crescimento do filme LbL quitosana/PSS.

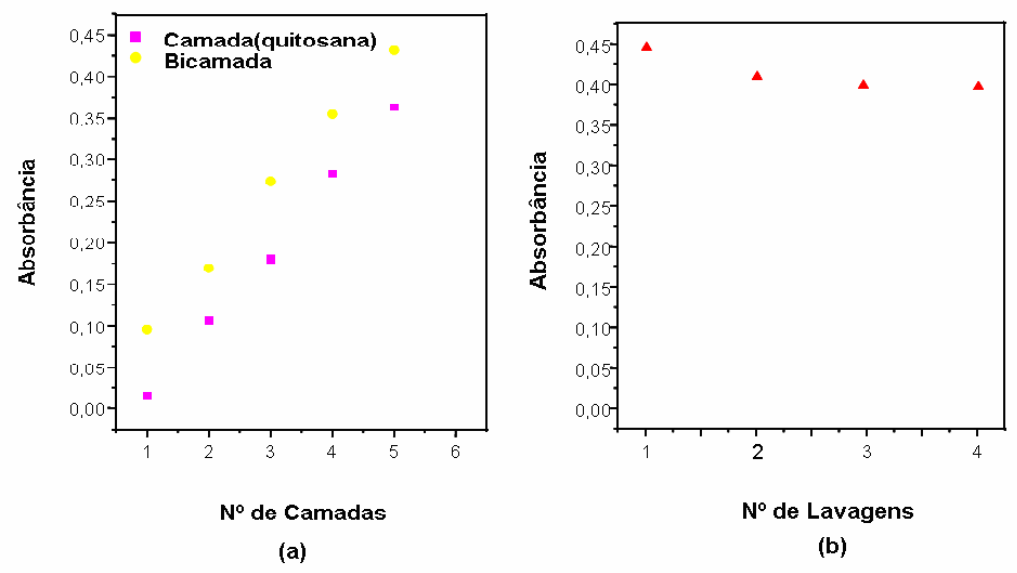



**Figura 12** - (a) Relação entre o número de camadas depositadas com a absorbância em 198nm em um filme LbL de quitosana/PSS. (b) Gráfico da absorbância do filme LbL de quitosana contendo 5 bicamadas em função do número de lavagens.

Analogamente, também observamos um crescimento linear no filme automontado de ftalocianina, como ilustrado na Figura 13.

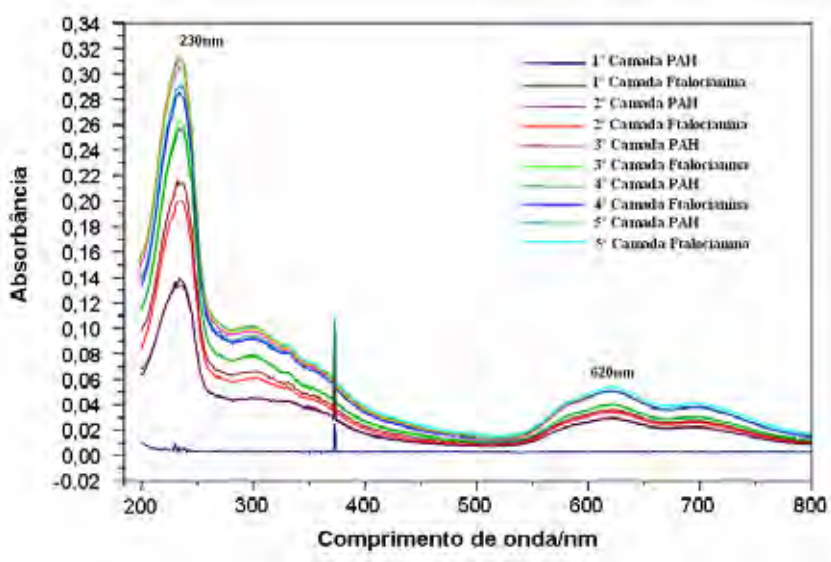



**Figura 13** - Espectro de Uv-vis de crescimento do filme LbL PAH/ftalocianina.

Repetindo o procedimento utilizado para quitosana verificamos a uniformidade da deposição, representamos o máximo da absorbância em 230nm em função do número de camadas depositadas, ilustrado na Figura 14.

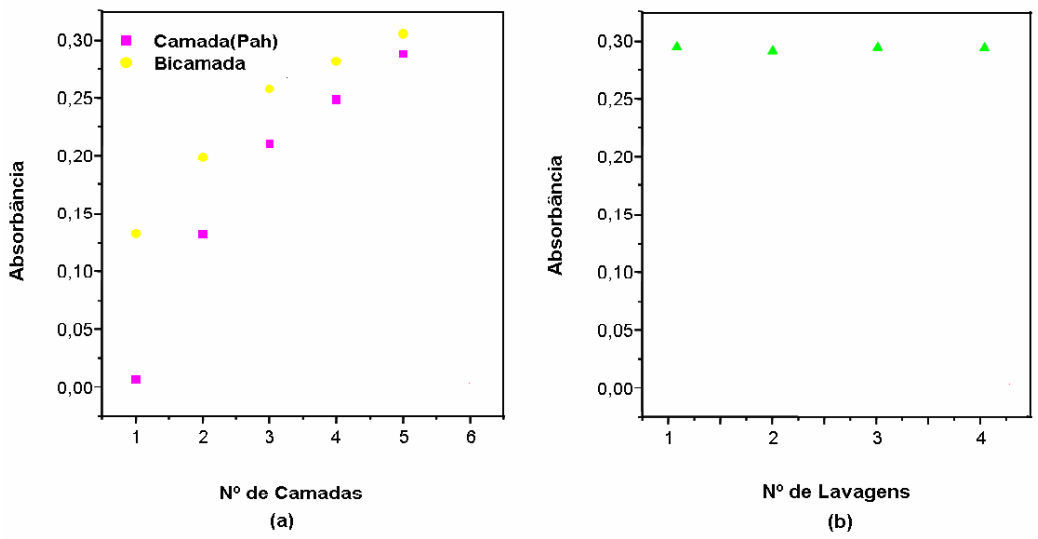



**Figura 14** - (a) Relação entre o número de camadas depositadas com a absorbância em 230nm em um filme LbL de ftalocianina. (b) Gráfico da absorbância do filme LbL de ftalocianina contendo 5 bicamadas em função do número de lavagens.

Em relação ao filme de Ppy LB obtido pelo aluno de mestrado Cléber Dantas e o filme de perileno obtido por Diogo Volpati em ambos os filmes obteve-se as mesmas características dos filmes de quitosana e ftalocianiona verificou-se a uniformidade de deposição dos filmes e um crescimento praticamente linear.

Após dominarmos as técnicas de fabricação dos filmes ultrafinos, verificamos o comportamento elétrico dos eletrodos interdigitados antes de iniciarmos a deposição dos filmes ultrafinos, para certificar que o conjunto de eletrodos escolhidos possuia características semelhantes, em virtude da dificuldade de fabricação de eletrodos idênticos, evitando que qualquer variação proveniente da geometria dos eletrodos pudesse afetar significativamente os resultados estudados.

Por esse motivo, tomamos um cuidado inicial na escolha do conjunto de eletrodos (com características similares) antes de iniciarmos as simulações, como observado na Figura 19 a seguir.

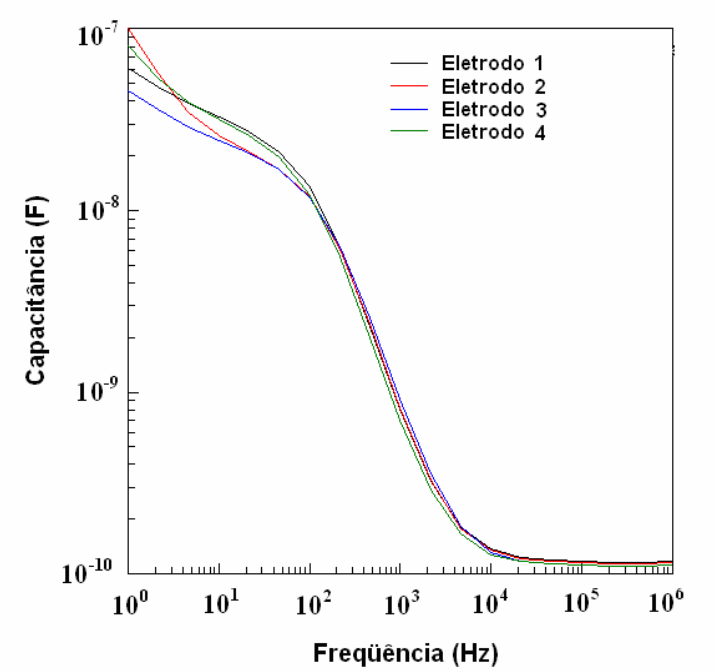



**Figura 19** - Resposta elétrica de eletrodos sem filmes ultrafinos depositados, imersos em água ultrapura.

Posteriormente, depositamos os filmes ultrafinos sobre esses mesmos eletrodos. Para efeito comparativo, apresentamos na Figura 20 as respostas elétricas dos eletrodos da Figura 19 imersos em água ultrapura, antes e após a deposição dos filmes ultrafinos sobre a região dos dígitos. Depositamos através da técnica LbL 3 bicamadas de quitosana em um deles, 3 bicamadas de ftalocianina em outro, e pela técnica LB 5 camadas de polipirrol em um terceiro, e por último o filme evaporado de perileno.

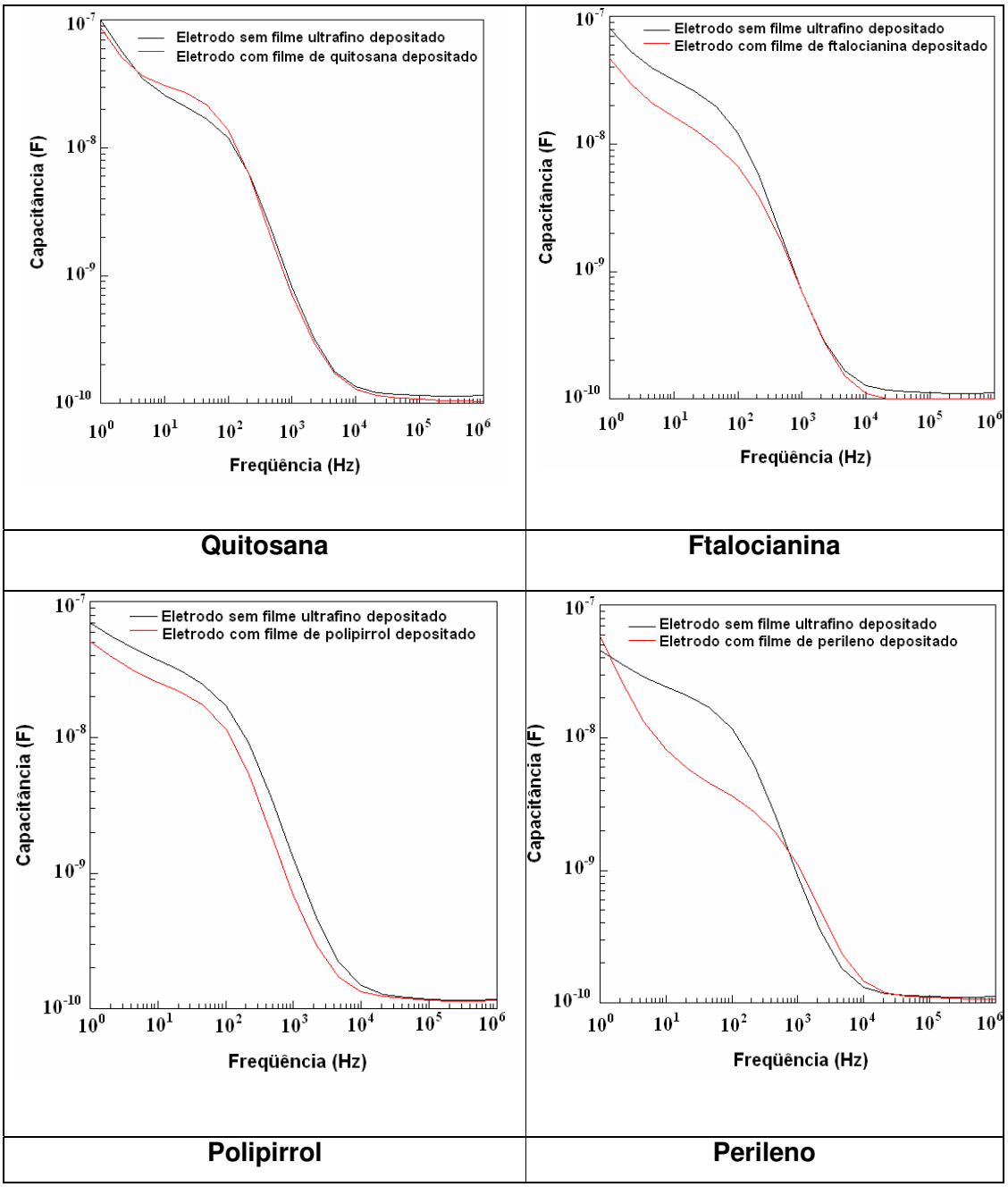



**Figura 20** - Medidas em água ultrapura dos eletrodos interdigitados antes e após a deposição dos filmes ultrafinos.

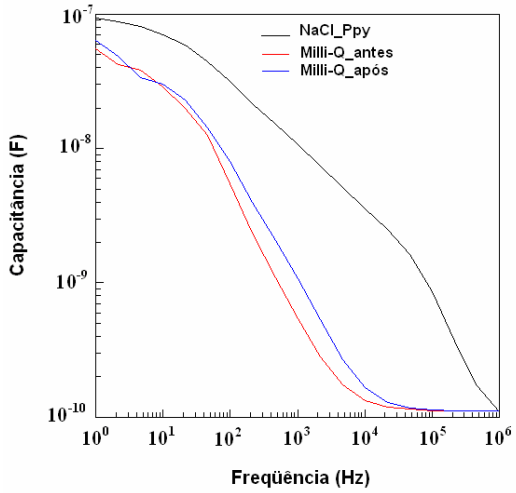
Apesar das baixas espessuras envolvidas, percebe-se a influência dos filmes sobre os eletrodos, além das diferenças entre si, e é exatamente essa diferença de

resposta entre os materiais utilizados como unidades sensoriais que possibilita o reconhecimento dos diferentes sistemas líquidos (RIUL, 2002).

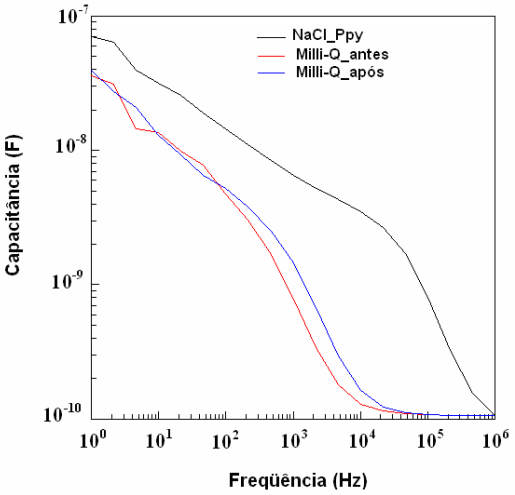
Após as medidas em água Milli-Q os eletrodos foram imersos em soluções 1mM e 1μM de cloreto de sódio (salgado), sacarose (doce), ácido cítrico (azedo), glutamato monossódico (umami) e cafeína (amargo). Para cada solução foram realizadas cinco medidas independentes, ou seja, a partir da solução preparada foram retiradas cinco frações deste conteúdo e para cada fração foram realizadas cinco medidas por eletrodo. Portanto, para cada solução estudada obtêm-se 25 medidas por eletrodo, necessárias para garantir uma melhor representação da tendência observada em cada paladar para o conjunto de eletrodos selecionado, evitando que uma possível contaminação do sistema levasse a conclusões errôneas.

Além de utilizarmos medidas independentes, antes de iniciarmos a aquisição dos dados esperamos um intervalo de 20 minutos para a estabilização das medidas devido ao efeito da dupla-camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito (TAYLOR, 1987; DANTAS, 2006). Finalizamos com a lavagem desses eletrodos sob agitação moderada durante 30 minutos em água ultrapura, repetindo a medida em água Milli-Q. Podemos visualizar esse processo na Figura 21. Como mencionado anteriormente, no estudo da fabricação de filmes ultrafinos trabalhamos com quatro materiais: quitosana, ftalocianina, perileno e o polipirrol. Mostrar todos os resultados obtidos para cada filme tornaria a apresentação do trabalho demasiadamente extensa, de modo que, por conveniência, escolhemos o polipirrol para ilustrar as medidas elétricas realizadas.

## Solução 1 mM de NaCl

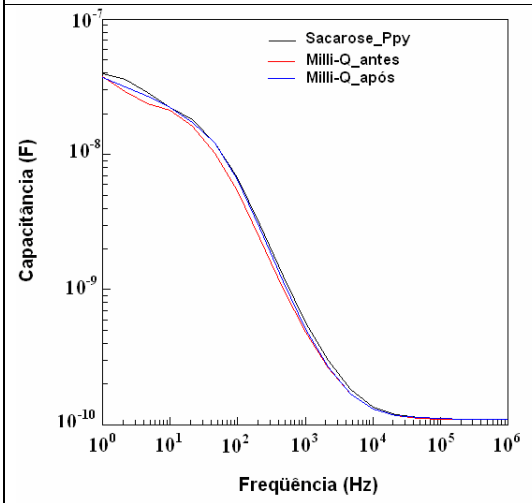



**Ppy(LbL)**

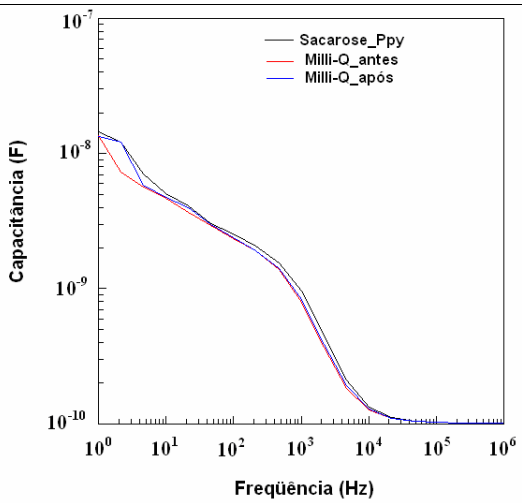



**Ppy(LB)**

## Solução 1 mM de sacarose

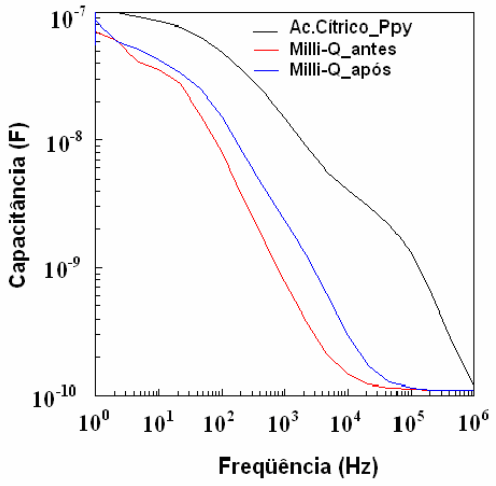


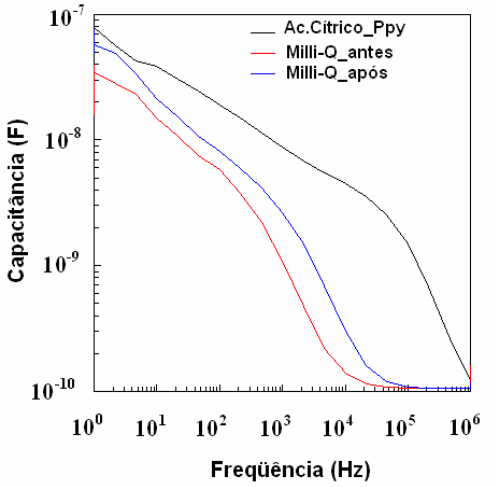

**Ppy(LbL)**




**Ppy(LB)**

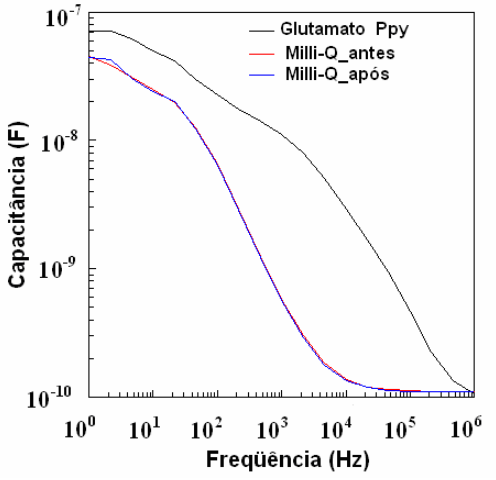
## Solução de 1 mM de ácido cítrico

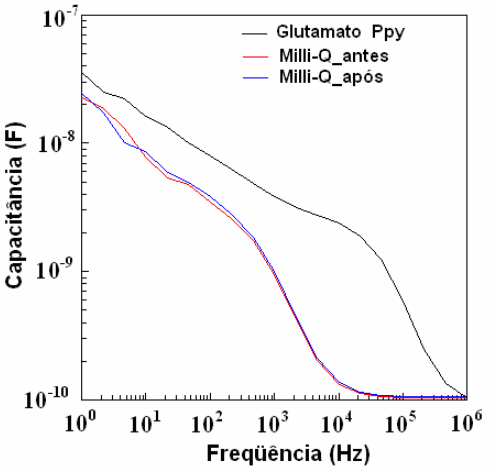



| Ppy(LbL) | Ppy(LB) |
|---|---|

## Solução 1 mM de glutamato monossódico




| Ppy(LbL) | Ppy(LB) |
|---|---|

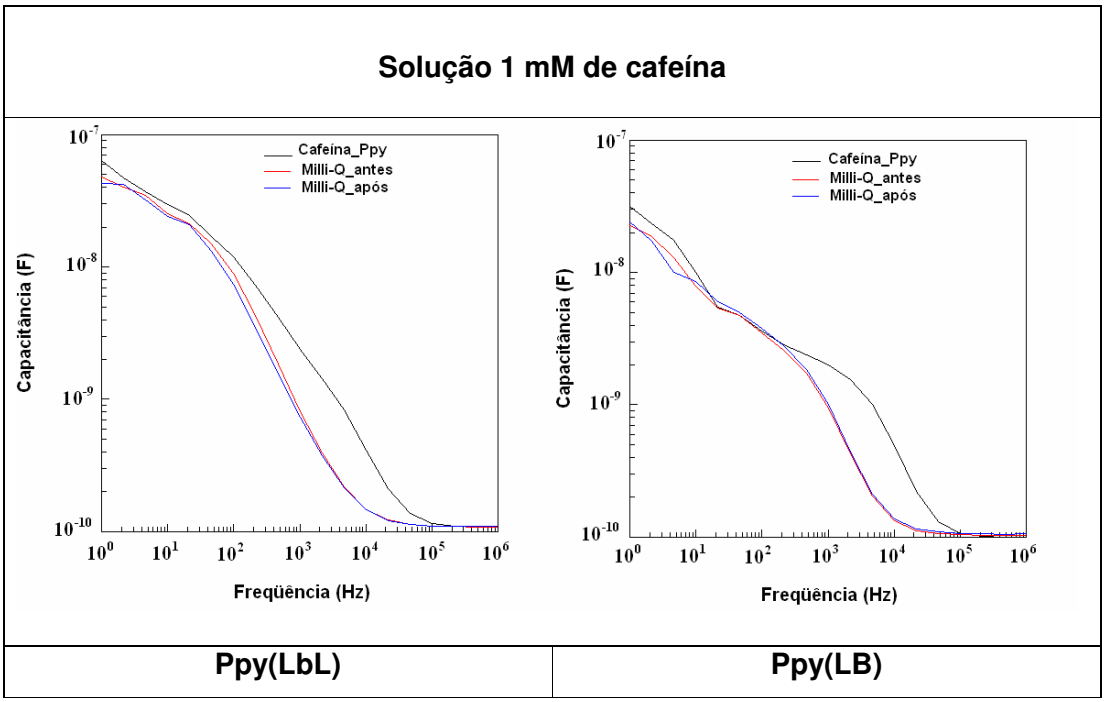
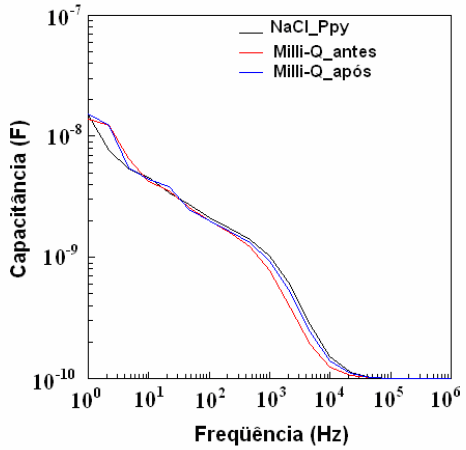


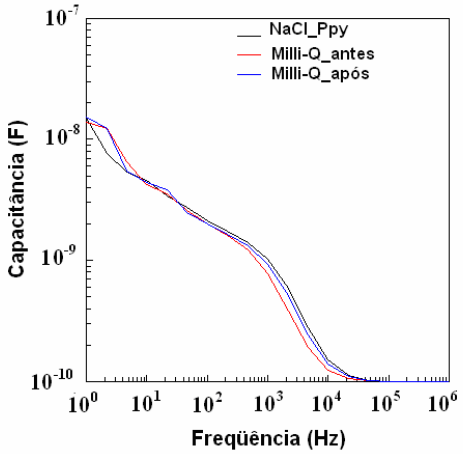

**Figura 21** - Curvas de capacitância em função da freqüência em eletrodos interdigitados com filmes de polipirrol imersos em solução 1mM.

Através da Figura 21 podemos observar que, apesar do grau de diluição envolvido, estando abaixo do limite de sensibilidade humano para alguns desses analitos (10 mM para sacarose e NaCl, por exemplo), conseguimos diferenciar água das soluções contendo NaCl, sacarose, ácido cítrico, glutamato monossódico e cafeína. Além disso, podemos observar que as medidas realizadas em água antes e após a medida nas soluções estão próximas entre si, e distantes da curva do analito, com exceção da sacarose. Isso indica que a lavagem evita algum tipo de contaminação dos eletrodos com as substâncias presentes nas soluções de medidas. Lembramos que um ser humano não seria capaz de identificar os diferentes analitos nesse grau de diluição (RIUL, 2002).

## Solução 1 µM de NaCl

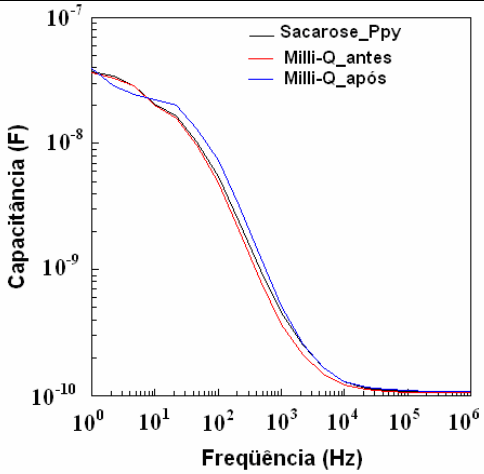



**Ppy(LbL)**

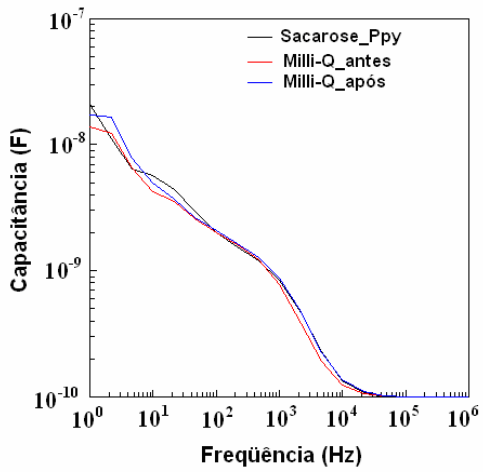



**Ppy(LB)**

## Solução 1 µM de sacarose

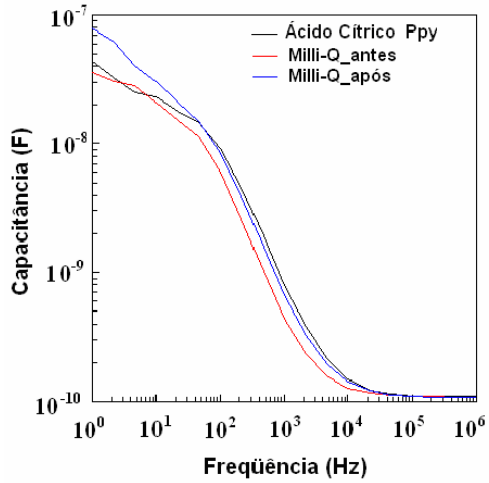


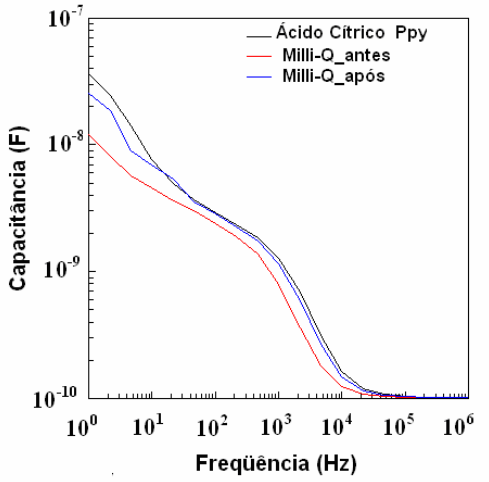

**Ppy(LbL)**




**Ppy(LB)**

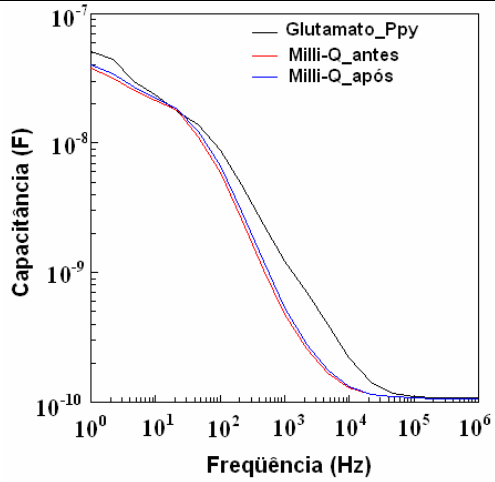
## Solução de 1 µM de ácido cítrico

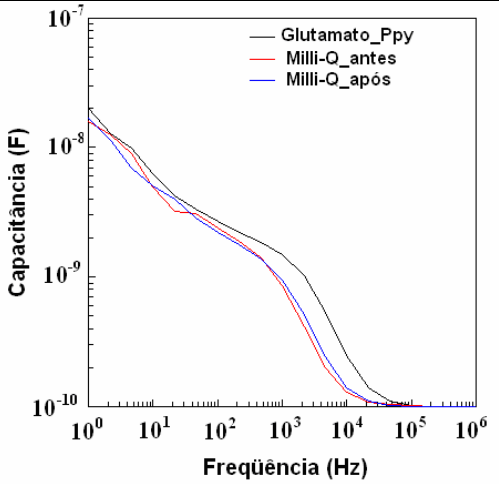



| Ppy(LbL) | Ppy(LB) |
|---|---|

## Solução 1 µM de glutamato monossódico




| Ppy(LbL) | Ppy(LB) |
|---|---|

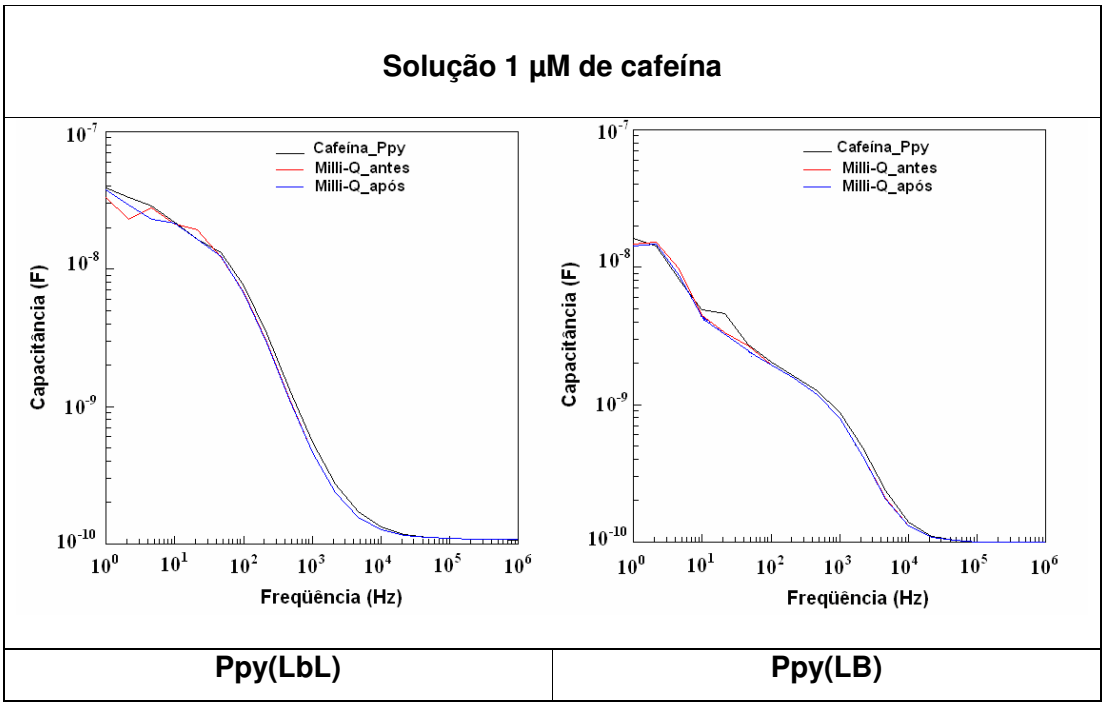



**Figura 22** – Curvas de capacitância em função de freqüência para eletrodos interdigitados com filmes de polipirrol imersos em solução 1 µM.

Podemos observar na Figura 22 que as soluções com concentração de 1 µM apresentam uma melhor sensibilidade de respostas nas soluções eletrolíticas. Apesar das soluções de cafeína e sacarose aparentemente não apresentarem boa sensibilidade de respostas nessa concentração, o conjunto de eletrodos como um todo consegue identificar facilmente cada analito estudado, como ilustrado pela análise estatística (PCA) a seguir.

## 5.2 - O método estatístico da análise de componentes principais (PCA)

Vale ressaltar que o uso do PCA neste trabalho ocorreu por este ser um método amplamente utilizado em sensores do tipo "*língua eletrônica*", (DI NATALE, 1997), favorecendo bastante o reconhecimento de padrões (KATSUBE, 2005), avaliação de bebidas, (KATAOKA, 2005), classificação de vinhos, (WU, 2005), detecção e diferenciação simultânea de íons metálicos em solução (LEGIN, 2005), contaminantes (SILVA, 2007) e detecção de diferentes paladares (TOKO, 1998; Riul, 2002).

O PCA foi feito a partir das medidas elétricas realizadas no Solartron. Montamos uma tabela com os dados adquiridos em cinco substâncias diferentes com um conjunto de seis eletrodos em 1kHz, por ser a faixa de freqüência em que os filmes interagem mais com o meio líquido no qual estão imersos, apresentando-a ao programa MATLAB, que possui um *toolbox* específico para a análise PCA. As Figuras 23, 24 e 25 ilustram o resultado da análise *PCA* para cinco os paladares analisados.

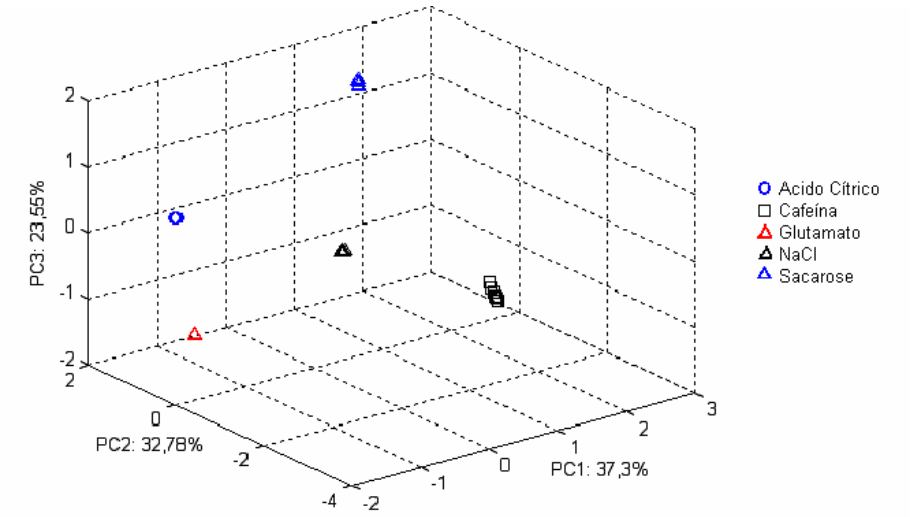



**Figura 23 -** PCA das amostras de soluções 1 mM de NaCl, sacarose, ácido cítrico, cafeína e glutamato monossódico.

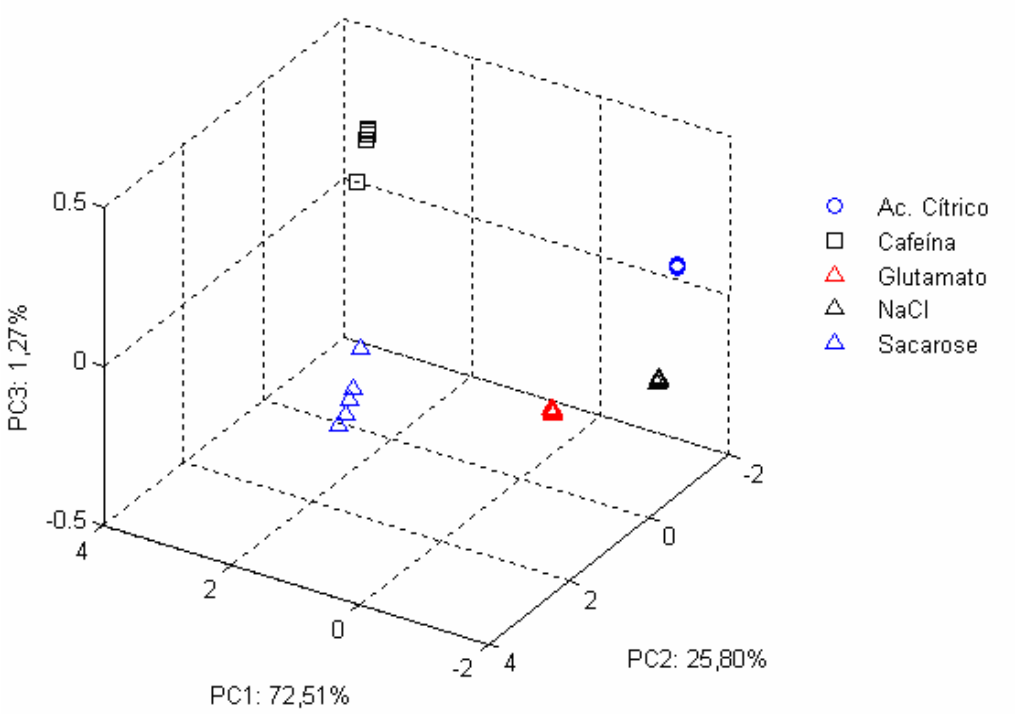



**Figura 24 -** PCA das amostras de soluções 1 µM de NaCl, sacarose, ácido cítrico, cafeína e glutamato monossódico.

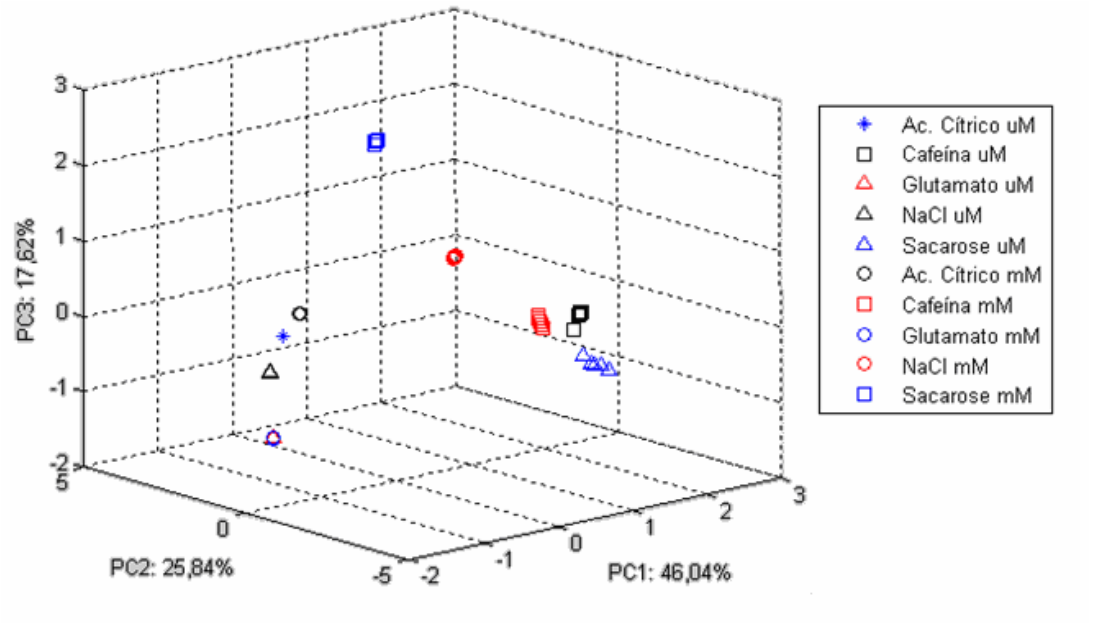



**Figura 25 -** PCA das amostras de soluções 1 mM e1 µM de NaCl, sacarose, ácido cítrico, cafeína e glutamato monossódico.

A distribuição dos pontos nos gráficos apresentados anteriormente se deve, principalmente, às diferenças de resposta elétrica existentes entre os líquidos analisados, ressaltando a facilidade que o conjunto possui para identificação de substâncias em diferentes concentrações molares. Isso é um resultado imediato da diferença de resposta elétrica que existe entre as unidades sensoriais do dispositivo, mencionada anteriormente. Os resultados indicam claramente a habilidade de separação de paladares do dispositivo em baixas concentrações molares, ao contrário do que poderíamos esperar se os resultados da Figura. 22 fossem analisados separadamente.

Esse tipo de análise estatística facilita visualmente a correlação entre as amostras analisadas, evidenciando semelhanças e diferenças que certamente favorecem comparações diretas. Apesar de simples, esses gráficos ilustram também algumas dificuldades que tivemos. Por exemplo, cada símbolo da Figura. 23 representa uma série de medidas independentes realizada em cada eletrodo, que em média implica em um dia inteiro de medidas. Adicionalmente, esse tempo elevado de medidas serviu para observarmos a reprodutibilidade dos dados apresentados.

### 5.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman

Como mencionado anteriormente, utilizamos a espectroscopia de espalhamento Raman com o objetivo de investigar possíveis interações entre os filmes ultrafinos com analitos nas soluções (água Milli-Q, ácido cítrico, cafeína, glutamato monossódico, sacarose e NaCl). As medidas foram realizadas com os filmes em ar, posteriormente submersos em água Milli-Q e nas soluções estudadas

nas concentrações (1 mM e 1 M). Os espectros estão apresentados nas Figuras 26,27 e 28 a seguir.

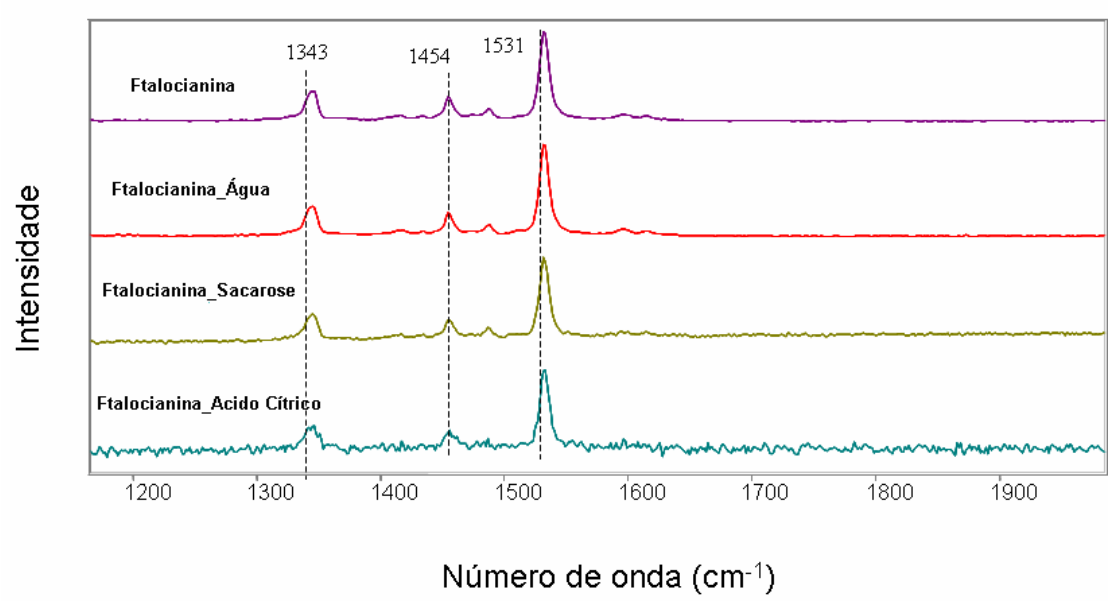



**Figura 26 -** Espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre puro, submerso na água e em soluções de diferentes paladares.

Podemos observar que não ocorre interferência significativa nos espectros de espalhamento Raman do filme de CuTsPc devido à imersão nas soluções de água, sacarose e ácido cítrico, sendo que esses resultados se repetiram nas demais soluções estudadas neste trabalho, mantendo as bandas características correspondentes ao filme de ftalocianina de cobre em ar. Em 1531 $cm^{-1}$ há o estiramento das vibrações do anel benzênico, em 1454 $cm^{-1}$ a vibração assimétrica $CH_3$ dos grupos carbono-hidrogênio e em 1343 $cm^{-1}$ as vibrações simétricas do $CH_3$ (BALA, 2005).

O filme evaporado de perileno também não apresentou interferência em suas bandas características, como pode ser observado na Figura 27. Em 1564 $cm^{-1}$ temos

o estiramento do anel (cromóforo), em 1374 $cm^{-1}$ a deformação angular no plano e também a deformação axial do anel (cromóforo), e em 1291 $cm^{-1}$ a deformação angular e axial do anel (cromóforo) (VOLPATI, 2008).

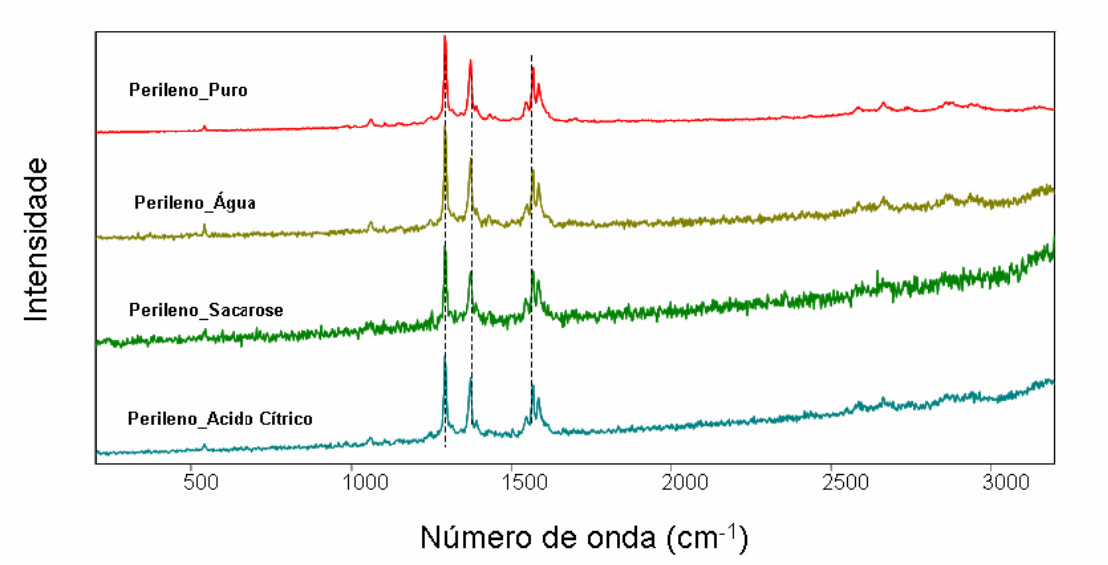



**Figura 27 -** Espectros de espalhamento Raman do filme de perileno puro, submerso na água e em soluções de diferentes paladares.

Podemos observar que não houve deslocamentos e variações nas intensidades das principais bandas características dos materiais, descartando qualquer tipo de interação química e física entre filmes e analitos em solução (ácido cítrico, cafeína, glutamato monossódico, sacarose e NaCl), mesmo quando aumentamos a concentração das soluções, como observado na Figura 28, permitindo a reutilização de eletrodos em várias soluções.

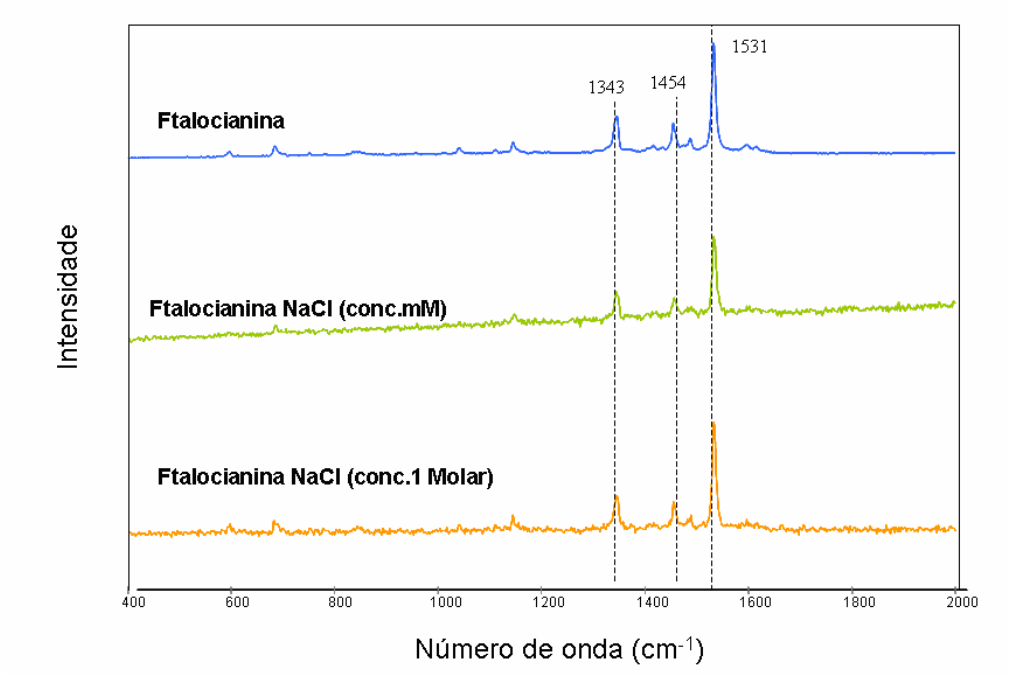


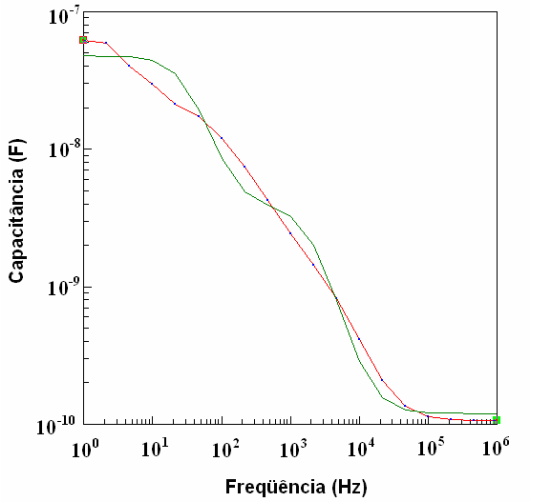
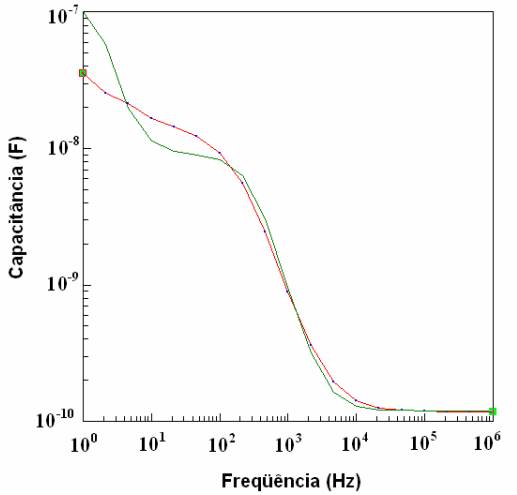
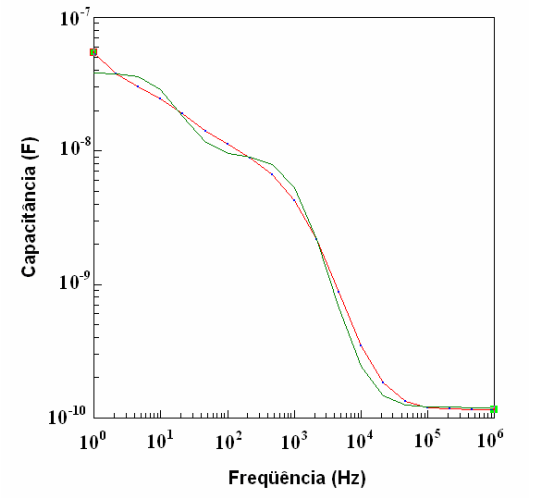
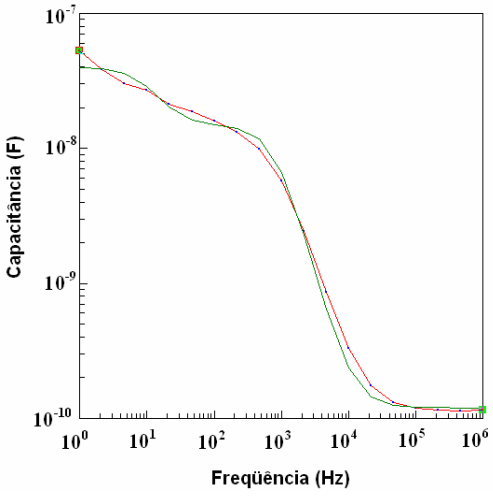

**Figura 28 -** Espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre puro, submerso em solução de NaCl em diferentes concentrações molares.

Outro ponto importante que vale a pena ressaltar é que sabemos da existência de interações físicas em nossos sistemas, através das variações elétricas observadas nas Figuras. 20, 21 e 22, mas que passam despercebidas nesse tipo de análise.

### 5.4 – Simulações dos dados experimentais com o circuito elétrico equivalente

Após a aquisição de dados, iniciamos algumas simulações no *software* Z-View com o circuito elétrico equivalente descrito na seção 2. O Z-View apresenta a vantagem de uma melhor interface com o usuário em relação ao MATLAB, pois oferece um recurso de pré-fixar ou deixar livre os valores dos parâmetros do circuito elétrico equivalente durante o ajuste das curvas experimentais e teóricas.

Os resultados ilustrados na Figura 29 referem-se a simulações baseadas no circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 1, feitas no Z-View, considerando todos os elementos como ideais. As simulações foram realizadas com as curvas que melhor representam as 5 medidas independentes realizadas em cada eletrodo com os filmes depositados na solução de cafeína.

| | |
|---|---|
|  |  |
| **Ppy(LbL)** Valores utilizados: $C_g$ = 1,2.$10^{-10}$ F, $R_t$ = 90.488 Ω, $C_d$ = 4,36.$10^{-9}$ F, $R_d$ = 20.110 Ω, $C_b$ = 4,07.$10^{-8}$ F, $R_b$ = 2,043.$10^6$ Ω | **Ppy(LB)** Valores utilizados: $C_g$ = 1,2.$10^{-10}$ F , $R_t$ = 441.820 Ω, $C_d$ = 2,6510$^{-9}$ F, $R_d$ = 17.070 Ω, $C_b$ = 1,94.$10^{-8}$ F, $R_b$ = 4,95.$10^6$ Ω |
|  |  |
| **Ftalocianina** Valores utilizados: $C_g$ = 1,2.$10^{-10}$ F, $R_t$ = 219.520 Ω, $C_d$ = 1,12.$10^{-8}$ F, $R_d$ = 15.408 Ω | **Quitosana** Valores utilizados: $C_g$ = 1,2.$10^{-10}$ F, $R_t$ = 223.350 Ω, $C_d$ = 2,17.$10^{-8}$ F, $R_d$ = 12.445 Ω, $C_b$ = 4,25.$10^{-8}$ F, $R_b$ = 5,97.$10^6$ Ω |

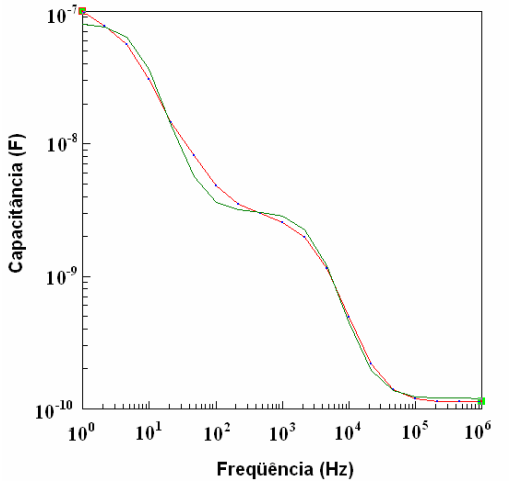
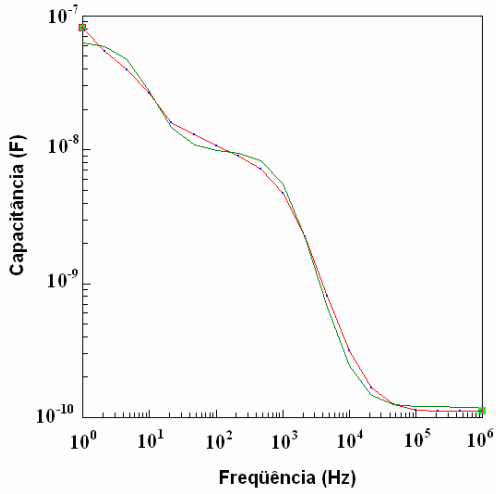
| | |
|---|---|
| $C_b$ = 4,12.10$^{-8}$ F, $R_b$ = 6,22.10$^{+6}$ Ω | |
|  |  |
| **Perileno** Valores utilizados: $C_g$ = 1,2.10$^{-10}$ F, $R_t$ = 207.710 Ω, $C_d$ = 3,01.10$^{-9}$ F, $R_d$ = 15.432 Ω, $C_b$ = 9,12.10$^{-8}$ F, $R_b$ = 3,35.10$^{6}$ Ω | **Eletrodo puro** Valores utilizados: $C_g$ = 1,2 10$^{-10}$ F, $R_t$ = 290.760 Ω, $C_d$ = 1,08.10$^{-8}$ F, $R_d$ = 14.745 Ω, $C_b$ = 0 , $R_b$ = 0. |

**Figura 29** - Simulação das curvas experimentais de capacitância feitas com o Z-view considerando o circuito da Figura 1. As curvas em vermelho se referem aos valores experimentais de capacitância, e as curvas em verde foram obtidas através da simulação pelo circuito elétrico equivalente.

Podemos observar que a utilização do circuito elétrico equivalente simples para os ajustes das curvas não é satisfatório, haja vista a não homogeneidade do sistema, como, por exemplo, a rugosidade imposta à superfície dos eletrodos devido à deposição dos filmes ultrafinos, precisando ser substituído por uma combinação de elementos.(MACDONALD, 2005). Portanto, tomando como base o modelo proposto (TAYLOR, 1987), substituímos os capacitores ideais, representados pela letra C, por elementos capacitivos com variação de fase, representados por *CPE*, que é um elemento de distribuição usado para compensar esta não-homogeneidade do sistema (NGAI, 1979; MACDONALD, 2005). Como exemplo, uma superfície áspera ou porosa pode ser representada por um elemento de fase constante *CPE* (MACDONALD, 2005).

No circuito elétrico representado na Figura 30 é possível notar que os três capacitores foram substituídos por elementos de fase. Novamente, os ajustes dos resultados experimentais usando o circuito elétrico equivalente com elementos não ideais foram realizados através do *software* Z-view.

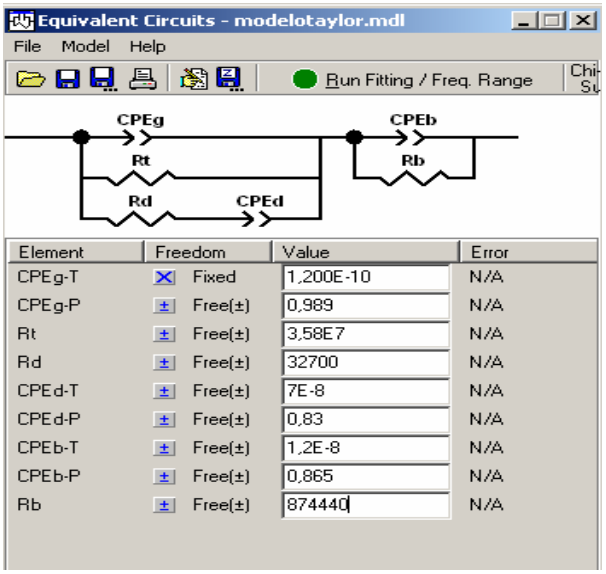
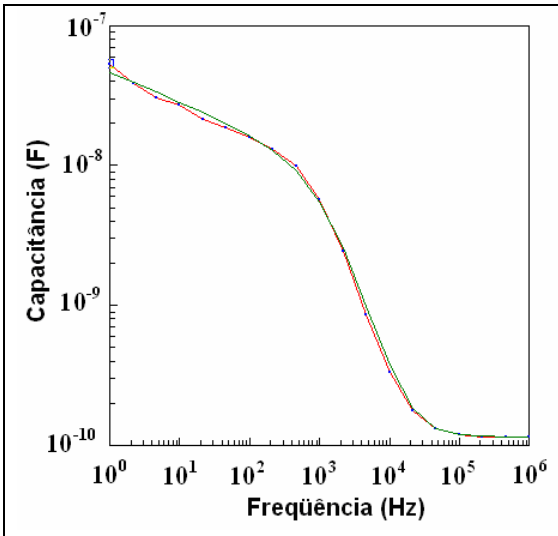
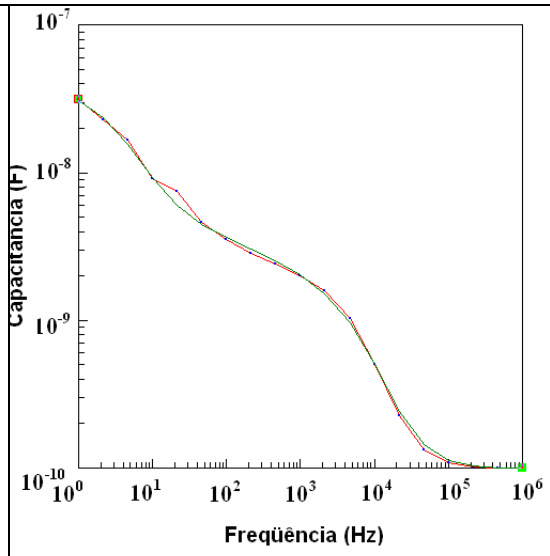
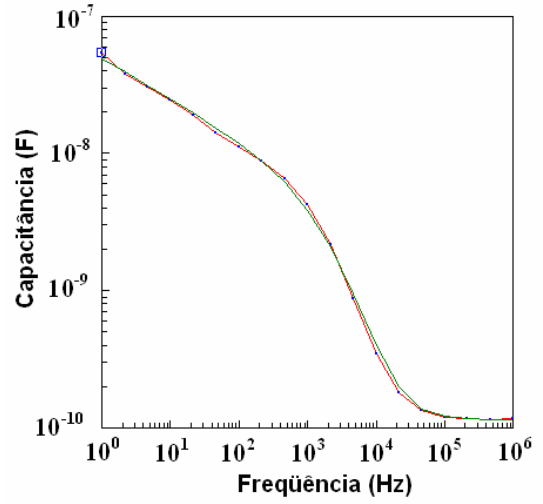
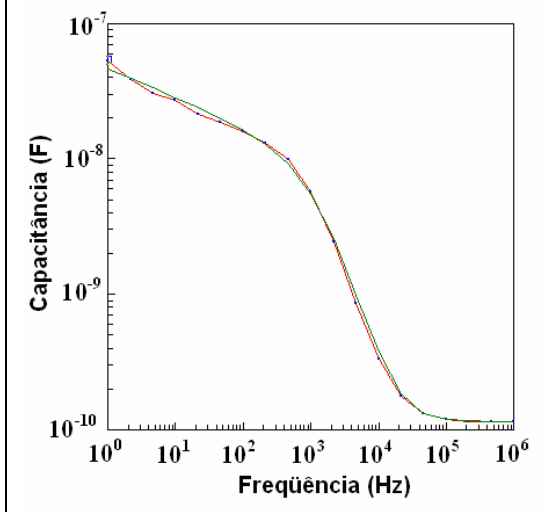
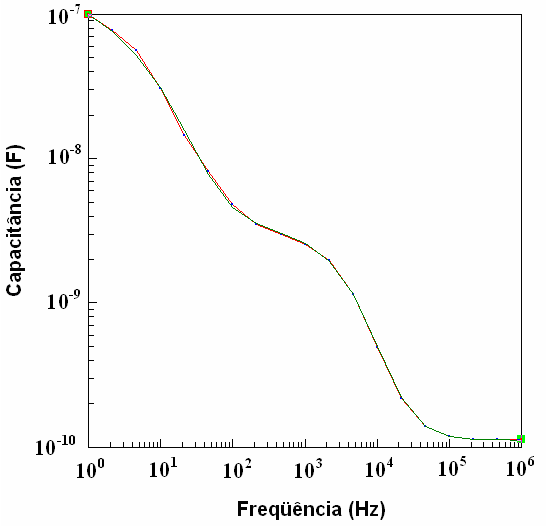


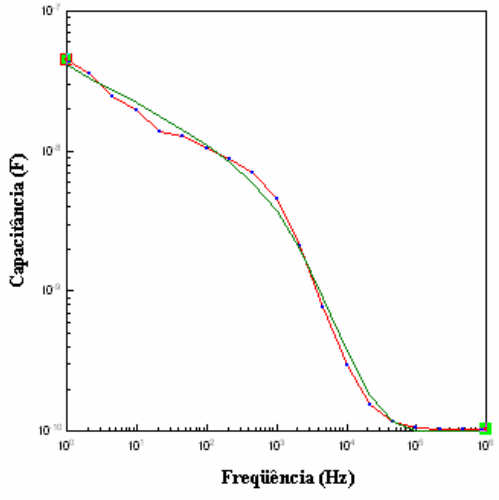

**Figura 30** - Janela do "software" Z-view com elementos de fase constante no circuito elétrico equivalente adotado.

Nesse circuito, o elemento $CPE_b$ representa a capacitância do filme que recobre os eletrodos e $R_b$ sua resistência. Mantivemos o parâmetro da capacitância $CPE_g$ fixo devido ao design similar dos eletrodos, que em princípio são todos iguais. Para a representação do efeito da formação da dupla camada temos os elementos $CPE_d$ e $R_d$. Para finalizar, há ainda a resistência $R_t$ no circuito equivalente, que representa a transferência de carga elétrica através da superfície filme/solução.

Podemos observar na Figura 31 e 32 que há um excelente ajuste dos resultados experimentais com o modelo de circuito elétrico equivalente adotado considerando elementos de fase constante, para os diferentes sensores imersos em solução NaCl de concentração de mM e µM.

| | |
|---|---|
|  |  |
| **Ppy(LbL)** Valores utilizados: $CPE_g$-T = $1{,}2.10^{-10}$ F; $CPE_g$-P = 0,99; $R_t$ = $2{,}17.10^{7}$ Ω; $R_d$ = 12.667 Ω; $CPE_d$-T = $1{,}04.10^{-7}$ F; CPEd-P = 0,73; $CPE_b$-T = $3{,}66.10^{-8}$ F; $CPE_b$-P = 0,79; $R_b$ =22.002 Ω | **Ppy(LB)** Valores utilizados: $CPE_g$-T = $1{,}2.10^{-10}$ F; $CPE_g$-P = 0,98 $R_t$ = 929.560 Ω; $R_d$ = 14.086 Ω; $CPE_d$-T = $1{,}60.10^{-8}$ F; CPEd-P = 0,79; $CPE_b$-T = $5{,}12.10^{-8}$ F ; $CPE_b$-P = 0,87; $R_b$ = $1{,}43.10^{7}$ Ω |
|  |  |
| **Ftalocianina** Valores utilizados: $CPE_g$-T = $1{,}2.10^{-10}$ F; $CPE_g$-P = 1 $R_t$ = $1{,}97.10^{8}$ Ω $R_d$ = 11.303 Ω; $CPE_d$-T = $4{,}75.10^{-7}$ F; CPEd-P = 0,73; $CPE_b$-T = $1{,}14.10^{-7}$ F; $CPE_b$-P = 0,70; $R_b$ = $2{,}27.10^{13}$ Ω | **Quitosana** Valores utilizados: $CPE_g$-T = $1{,}2.10^{-10}$ F; $CPE_g$-P = 1 $R_t$ = $1{,}02.10^{7}$ Ω $R_d$ = 10.029 Ω; $CPE_d$-T = $1{,}18.10^{-6}$ F; CPEd-P = 0,82; $CPE_b$-T = $7{,}70.10^{-8}$ F; $CPE_b$-P = 0,78; $R_b$ = $3{,}03.10^{10}$ Ω |

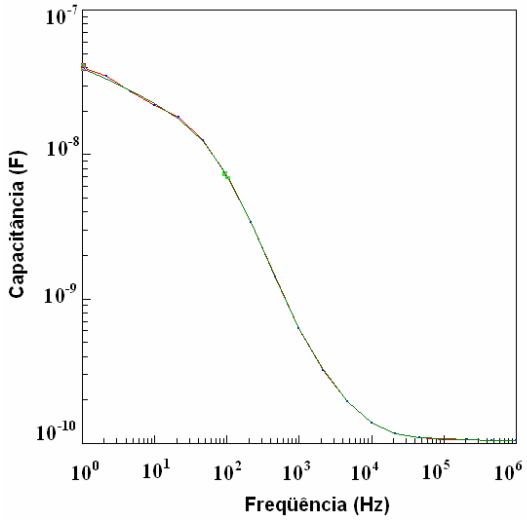


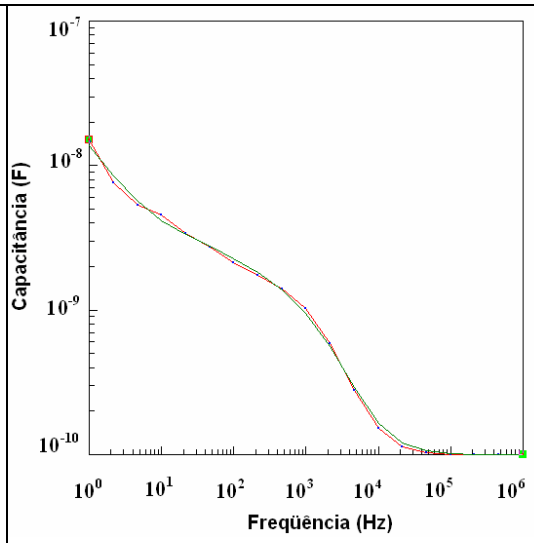

**Perileno** Valores utilizados: $CPE_g$-T = $1{,}2.10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,99 $R_t$ = $2{,}19.10^{7}$ Ω; $R_d$ = 12.387 Ω; $CPE_d$-T = $1{,}92.10^{-7}$ F; CPEd-P = 0,75; $CPE_b$-T = $7{,}8.10^{-9}$ F ; $CPE_b$-P = 0,92; $R_b$ = 156.490 Ω

**Puro** Valores utilizados: $CPE_g$-T = $1{,}2.10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,97 $R_t$ = $4{,}79.10^{7}$ Ω; $R_d$ = 12.704 Ω; $CPE_d$-T = $7{,}36.10^{-8}$ F; CPEd-P = 0,73; $CPE_b$-T = 0; $CPE_b$-P = 0; $R_b$ = 0

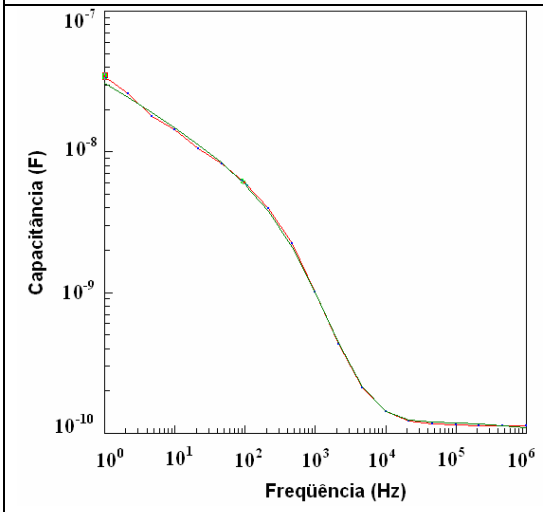
**Figura 31** - Simulação das curvas experimentais de capacitância considerando o circuito da Figura 21, em concentração de mM. As curvas em vermelho referem-se aos valores de capacitância experimentais e as curvas verdes às obtidas através da simulação usando o circuito elétrico equivalente com elementos de fase constante



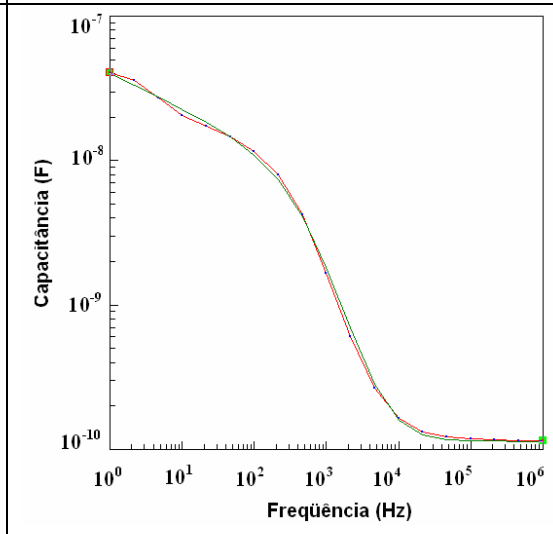

**Ppy(LbL)** Valores utilizados: $CPE_g$-T = 1,2.$10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,99 $R_t$ = 2,38.$10^6$ Ω $R_d$ = 69.493 Ω; $CPE_d$-T = 2,52.$10^{-7}$ F; CPEd-P = 0,61; $CPE_b$-T = 5,79.$10^{-8}$ F ; $CPE_b$-P = 0,92; $R_b$ = 1,51.$10^7$ Ω



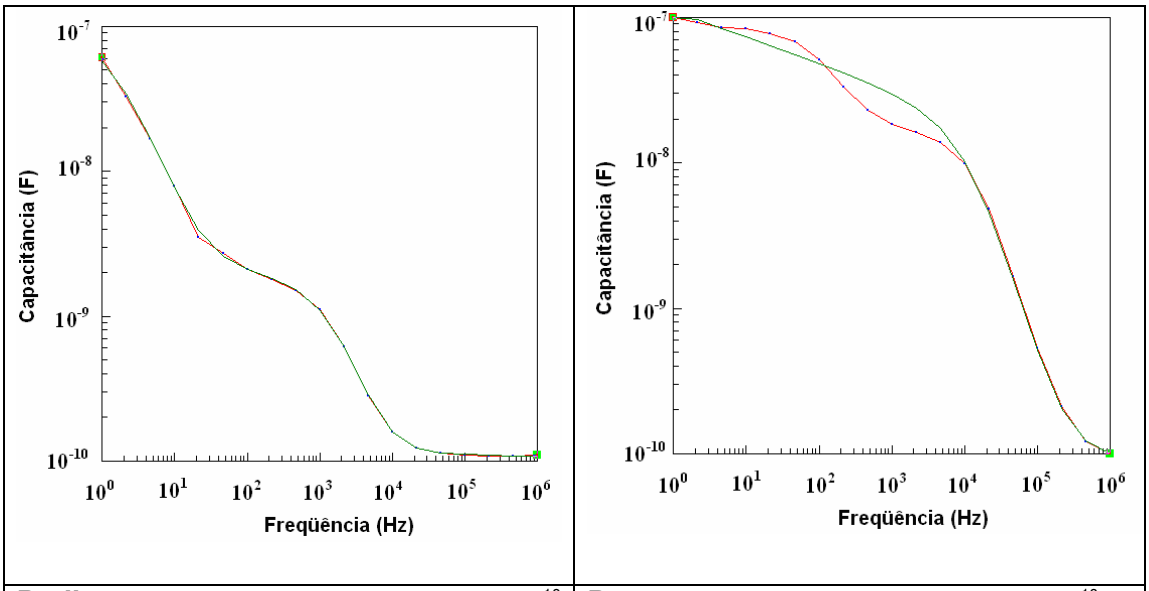

**Ppy(LB)** Valores utilizados: $CPE_g$-T = 1,2.$10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,99 $R_t$ = 1,80.$10^6$ Ω; $R_d$ = 65.064 Ω; $CPE_d$-T = 1,40.$10^{-8}$ F; CPEd-P = 0,77; $CPE_b$-T = 4,34.$10^{-8}$ F; $CPE_b$-P = 0,76; $R_b$ = 3,36.$10^8$ Ω




**Ftalocianina** Valores utilizados: $CPE_g$-T = 1,2.$10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 1; $R_t$ = 249.420 Ω; $R_d$ = 70.031 Ω; $CPE_d$-T = 8,25.$10^{-8}$ F; CPEd-P = 0,99; $CPE_b$-T = 6,59.$10^{-8}$ F; $CPE_b$-P = 0,70; $R_b$ = 7,26.$10^8$ Ω




**Quitosana** Valores utilizados: $CPE_g$-T = 1,2.$10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,99 $R_t$ = 1,05.$10^6$ Ω; $R_d$ = 37.199 Ω; $CPE_d$-T = 9,29.$10^{-8}$ F; CPEd-P = 0,90; $CPE_b$-T = 7,60.$10^{-8}$ F; $CPE_b$-P = 0,78; $R_b$ = 1,20.$10^8$ Ω




| | |
|---|---|
| **Perileno** Valores utilizados: $CPE_g$-T = 1,2.$10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,98 $R_t$ = 1,89.$10^7$ Ω; $R_d$ = 10.989 Ω; $CPE_d$-T = 1,62.$10^{-6}$ F; CPEd-P = 0,81; $CPE_b$-T = 6,3.$10^{-8}$ F; $CPE_b$-P = 0,95; $R_b$ = 121.480 Ω | **Puro** Valores utilizados: $CPE_g$-T = 1,2.$10^{-10}$ F**;** $CPE_g$-P = 0,99 $R_t$ = 3,88.$10^7$ Ω; $R_d$ = 15514 Ω; $CPE_d$-T = 6,98 $10^{-8}$ F; CPEd-P = 0,87; $CPE_b$-T =0; $CPE_b$-P = 0; $R_b$ = 0 |

**Figura 32** - Simulação das curvas experimentais de capacitância considerando o circuito da Figura 21, em concentração de µM. As curvas em vermelho referem-se aos valores de capacitância experimentais e as curvas verdes às obtidas através da simulação usando o circuito elétrico equivalente com elementos de fase constante.

Resultados similares a estes também foram obtidos com as demais curvas nas diferentes soluções estudadas. As Tabelas 1 a 10 a seguir resumem os resultados obtidos para a simulação das curvas experimentais nas concentrações mM e µM, respectivamente. Na coluna da esquerda são representados os parâmetros do circuito elétrico equivalente (Figura 30) e nas demais colunas os materiais utilizados e os resultados obtidos para cada solução.

**Tabela 1** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de ácido cítrico.

| ***ácido cítrico*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,90 | 0,90 | 0,96 | 0,96 | 0,91 | 0,96 |
| **$R_t$ (Ω)** | 13493 | 502370 | 3210 | 31070 | 985600 | $2{,}13\ 10^{7}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 359,9 | 370,4 | 441,8 | 386,7 | 365,1 | 364 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $3{,}65\ 10^{-7}$ | $1{,}30\ 10^{-7}$ | $4{,}53\ 10^{-8}$ | $2{,}79\ 10^{-7}$ | $1\ 10^{-7}$ | $6{,}62\ 10^{-8}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,63 | 0,71 | 0,99 | 0,77 | 0,91 | 0,81 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $1{,}28\ 10^{-7}$ | $8{,}01\ 10^{-8}$ | $1{,}58\ 10^{-7}$ | $8{,}03\ 10^{-8}$ | $4{,}17\ 10^{-8}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,93 | 0,99 | 0,79 | 0,99 | 0,81 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | 273200 | $1{,}51\ 10^{7}$ | $4{,}56\ 10^{7}$ | $7{,}99\ 10^{6}$ | 5725 | 0 |

**Tabela 2** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de sacarose.

| ***Sacarose*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,99 | 0,99 | 1 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| **$R_t$ (Ω)** | 88010 | 2,43 106 | $4{,}11\ 10^{7}$ | $1{,}32\ 10^{7}$ | 787290 | $6{,}16\ 10^{6}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 213980 | 70759 | 62513 | 36951 | 72114 | 56174 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $2{,}73\ 10^{-8}$ | $1{,}30\ 10^{-8}$ | $6{,}05\ 10^{-8}$ | $7{,}12\ 10^{-8}$ | $6\ 10^{-9}$ | $4{,}55\ 10^{-8}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,76 | 0,81 | 0,84 | 0,78 | 0,91 | 0,76 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $6{,}08\ 10^{-8}$ | $2{,}99\ 10^{-8}$ | $1{,}14\ 10^{-7}$ | $6{,}47\ 10^{-8}$ | $1{,}63\ 10^{-7}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,80 | 0,83 | 0,70 | 0,99 | 0,71 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | $2{,}53\ 10^{7}$ | $2{,}81\ 10^{7}$ | $1{,}20\ 10^{6}$ | 626660 | $7{,}92\ 10^{7}$ | 0 |

**Tabela 3** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de NaCl.

| ***NaCl*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,94 | 0,97 | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,97 |
| **$R_t$ (Ω)** | $4,45\ 10^{6}$ | $9,12\ 10^{6}$ | 751400 | 13093 | 8289 | 59960 |
| **$R_d$ (Ω)** | 446,5 | 653,6 | 733,8 | 624 | 822,1 | 595,3 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $9,42\ 10^{-8}$ | $9,84\ 10^{-8}$ | $1,49\ 10^{-7}$ | $1,57\ 10^{-7}$ | $9,63\ 10^{-9}$ | $1,81\ 10^{-7}$ |
| **$CPE_d$-P** | 1 | 0,75 | 0,76 | 0,87 | 0,91 | 0,79 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $6,11\ 10^{-7}$ | $5,79\ 10^{-8}$ | $1,42\ 10^{-7}$ | $1,13\ 10^{-7}$ | $1,47\ 10^{-7}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,68 | 0,86 | 0,88 | 0,86 | 0,88 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | 120900 | 38412 | 5156 | $3,94\ 10^{7}$ | $2,58\ 10^{7}$ | 0 |

**Tabela 4** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de cafeína.

| ***Cafeína*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,99 | 0,98 | 1 | 1 | 0,99 | 0,97 |
| **$R_t$ (Ω)** | $2,17\ 10^{7}$ | 929560 | $1,97\ 10^{8}$ | $1,02\ 10^{7}$ | $2,19\ 10^{7}$ | $4,79\ 10^{7}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 12667 | 14086 | 11303 | 10029 | 12387 | 12704 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $1,04\ 10^{-7}$ | $1,60\ 10^{-8}$ | $4,75\ 10^{-7}$ | $1,18\ 10^{-6}$ | $1,92\ 10^{-7}$ | $7,36\ 10^{-8}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,73 | 0,79 | 0,73 | 0,82 | 0,75 | 0,73 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $3,66\ 10^{-8}$ | $5,12\ 10^{-8}$ | $1,14\ 10^{-7}$ | $7,70\ 10^{-8}$ | $7,8\ 10^{-9}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,79 | 0,87 | 0,70 | 0,78 | 0,92 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | 22002 | $1,43\ 10^{7}$ | $2,27\ 10^{13}$ | $3,03\ 10^{10}$ | 156490 | 0 |

**Tabela 5** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 mM de glutamato monossódico.

| ***glutamato*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,98 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,98 |
| **$R_t$ (Ω)** | $9,93\ 10^{6}$ | 26584 | 22190 | 410000 | 15477 | $6,79\ 10^{7}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 1135 | 988,1 | 1113 | 999 | 1227 | 1074 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $3,25\ 10^{-7}$ | $1,33\ 10^{-8}$ | $5,32\ 10^{-8}$ | $8,99\ 10^{-8}$ | $6,49\ 10^{-9}$ | $1,29\ 10^{-7}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,64 | 0,99 | 0,90 | 0,84 | 0,93 | 0,76 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $2,88\ 10^{-7}$ | $5,48\ 10^{-8}$ | $9,02\ 10^{-8}$ | $1,23\ 10^{-7}$ | $1,2710^{-7}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,91 | 0,74 | 0,80 | 0,91 | 0,83 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | 962100 | $1,64\ 10^{7}$ | $4,07\ 10^{7}$ | 15230 | $1,40\ 10^{7}$ | 0 |

**Tabela 6** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de ácido cítrico.

| ***ácido cítrico*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ | $1,2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0.99 | 0,99 | 1 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| **$R_t$ (Ω)** | $2,05\ 10^{7}$ | $1,39\ 10^{7}$ | 630420 | $1,37\ 10^{7}$ | $3,8\ 10^{7}$ | $6,62\ 10^{6}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 40714 | 41889 | 46366 | 26830 | 38974 | 39395 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $5,99\ 10^{-8}$ | $9,31\ 10^{-8}$ | $7,90\ 10^{-8}$ | $1,30\ 10^{-7}$ | $1,83\ 10^{-7}$ | $5,82\ 10^{-8}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,79 | 0,72 | 0,89 | 0,74 | 0,69 | 0,75 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $9,99\ 10^{-9}$ | $1,14\ 10^{-8}$ | $7,55\ 10^{-8}$ | $6,87\ 10^{-8}$ | $9,03\ 10^{-9}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,83 | 0,84 | 0,72 | 0,94 | 0,88 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | 17729 | 803920 | $1,02\ 10^{8}$ | 252610 | 285450 | 0 |

**Tabela 7** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de sacarose.

| ***Sacarose*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,99 | 0,98 | 1 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| **$R_t$ (Ω)** | 112380 | $2{,}62\ 10^{6}$ | 77790 | 89560 | 956840 | 18034 |
| **$R_d$ (Ω)** | 226300 | 67531 | 440390 | 60926 | 74087 | 57918 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $6{,}99\ 10^{-9}$ | $2{,}04\ 10^{-8}$ | $8{,}59\ 10^{-8}$ | $3{,}47\ 10^{-8}$ | $4{,}83\ 10^{-9}$ | $5{,}5210^{-8}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,66 | 0,71 | 0,99 | 1 | 0,88 | 0,76 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $5{,}76\ 10^{-8}$ | $6{,}48\ 10^{-8}$ | $4{,}92\ 10^{-8}$ | $6{,}20\ 10^{-8}$ | $1{,}85\ 10^{-7}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,80 | 0,76 | 0,72 | 0,78 | 0,73 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | $2{,}39\ 10^{7}$ | $8{,}52\ 10^{7}$ | $1{,}39\ 10^{8}$ | $4{,}65\ 10^{7}$ | $2{,}50\ 10^{7}$ | 0 |

**Tabela 8** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, Ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de NaCl.

| ***NaCl*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,99 | 0,98 | 1 | 1 | 0,99 | 0,98 |
| **$R_t$ (Ω)** | 78405 | $3{,}91\ 10^{6}$ | 49291 | $9{,}28\ 10^{6}$ | 664290 | 4351 |
| **$R_d$ (Ω)** | 196530 | 54872 | $2{,}67\ 10^{6}$ | 28771 | 60648 | 589,4 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $1{,}86\ 10^{-9}$ | $1{,}23\ 10^{-8}$ | $1{,}56\ 10^{-7}$ | $5{,}21\ 10^{-6}$ | $3{,}79\ 10^{-9}$ | $1{,}59\ 10^{-7}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,78 | 0,78 | 0,99 | 0,77 | 0,91 | 0,82 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $6{,}20\ 10^{-8}$ | $5{,}28\ 10^{-8}$ | $6{,}20\ 10^{-8}$ | $6{,}65\ 10^{-8}$ | $1{,}57\ 10^{-7}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,79 | 0,77 | 0,69 | 0,76 | 0,72 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | $3{,}82\ 10^{7}$ | $2{,}49\ 10^{7}$ | $1{,}59\ 10^{7}$ | $8{,}39\ 10^{8}$ | $1{,}05\ 10^{8}$ | 0 |

**Tabela 9** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de cafeína.

| ***Cafeína*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,99 | 0,99 | 1 | 0,99 | 0,98 | 0,99 |
| **$R_t$ (Ω)** | $2{,}38\ 10^{6}$ | $1{,}80\ 10^{6}$ | 249420 | $1{,}05\ 10^{6}$ | $1{,}89\ 10^{7}$ | $3{,}88\ 10^{7}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 69493 | 65964 | 70031 | 37199 | 10989 | 15514 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $2{,}52\ 10^{-7}$ | $1{,}40\ 10^{-8}$ | $8{,}25\ 10^{-8}$ | $9{,}29\ 10^{-8}$ | $1{,}62\ 10^{-6}$ | $6{,}98\ 10^{-8}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,61 | 0,77 | 0,99 | 0,90 | 0,81 | 0,87 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $5{,}79\ 10^{-8}$ | $4{,}34\ 10^{-8}$ | $6{,}59\ 10^{-8}$ | $7{,}60\ 10^{-8}$ | $6{,}3\ 10^{-8}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,92 | 0,76 | 0,70 | 0,78 | 0,95 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | $1{,}51\ 10^{7}$ | $3{,}36\ 10^{10}$ | $7{,}26\ 10^{8}$ | $1{,}20\ 10^{8}$ | 121480 | 0 |

**Tabela 10** - Valores dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente para as unidades sensoriais de quitosana, ftalocianina, polipirrol, perileno e eletrodo puro, em solução de 1 µM de glutamato monossódico.

| ***glutamato*** | **Ppy(LbL)** | **Ppy(LB)** | **Ftalocianina** | **Quitosana** | **Perileno** | **Puro** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CPE_g$-T (F)** | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ | $1{,}2\ 10^{-10}$ |
| **$CPE_g$-P** | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,98 |
| **$R_t$ (Ω)** | 59086 | $1{,}18\ 10^{6}$ | 42723 | $2{,}02\ 10^{6}$ | 381790 | $5{,}93\ 10^{7}$ |
| **$R_d$ (Ω)** | 83844 | 26836 | 84337 | 21050 | 29497 | 1074 |
| **$CPE_d$-T (F)** | $1{,}73\ 10^{-9}$ | $1{,}12\ 10^{-8}$ | $3{,}41\ 10^{-8}$ | $6{,}85\ 10^{-8}$ | $4{,}38\ 10^{-9}$ | $1{,}29\ 10^{-7}$ |
| **$CPE_d$-P** | 0,87221 | 0,85 | 0,99 | 0,7952 | 0,91 | 0,76 |
| **$CPE_b$-T (F)** | $7{,}51\ 10^{-8}$ | $4{,}93\ 10^{-8}$ | $7{,}06\ 10^{-8}$ | $6{,}56\ 10^{-8}$ | $1{,}50\ 10^{-7}$ | 0 |
| **$CPE_b$-P** | 0,75 | 0,72 | 0,68 | 0,99 | 0,72 | 0 |
| **$R_b$ (Ω)** | $7{,}73\ 10^{7}$ | $2{,}09\ 10^{7}$ | $1{,}55\ 10^{9}$ | $7{,}5\ 10^{7}$ | $1{,}18\ 10^{8}$ | 0 |

Em relação ao parâmetro *$CPE_g$*-P, os valores encontrados foram muito próximos de 1, que era um resultado esperado, pois anteriormente à deposição dos filmes ultrafinos os eletrodos apresentavam design e configuração bastante semelhantes (Figura 19). Apesar de pequenas variações que poderiam ocorrer naturalmente durante a fabricação dos eletrodos, como larguras diferentes dos

dígitos, optamos em manter esse parâmetro fixo para facilitar as simulações realizadas. Além do mais, os CPEs não são utilizados em freqüências muito baixas ou muito altas, levando a resultados sem qualquer significado físico (MACDONALD, 2005).

Através dos dados das Tabelas 1 a 10 podemos observar que os valores encontrados para a região de dupla-camada elétrica apresentam 0,63 < $CPE_d$-$P$ < 1,00, enquanto que para os filmes ultrafinos cobrindo a região dos eletrodos 0,68 < $CPE_b$-$P$ < 1,00, considerando o intervalo total de µM a mM. Acreditamos que a variação maior observada para $CPE_d$-$P$ é devida à adsorção de íons na interface eletrodo/solução durante a formação da dupla-camada elétrica, mesmo em não eletrólitos como a sacarose, que seria interpretado como uma "não homogenidade" maior do sistema. Por exemplo, Íons hidratados não podem se aproximar indefinidamente da superfície dos eletrodos durante a formação da dupla-camada, distância esta determinada pelo tamanho do íon hidratado. Verificamos também que a dinâmica molecular de formação da dupla camada é alterada também pela deposição dos filmes sobre os eletrodos, evidenciado pelos diferentes valores de $R_d$ e $C_d$ em uma mesma solução.

Tentamos uma correlação dos dados apresentados nas tabelas através da análise de componentes principais, mas apenas um grande embaralhamento de dados foi visualizado. Entretanto, de uma maneira um pouco generalizada, alguns pontos podem ser evidenciados, como:

(i) $R_t$ possui valores menores para a solução mM. Este resultado é facilmente explicado para os eletrólitos (NaCl e ácido cítrico) devido à maior quantidade de íons em solução. Conseqüentemente, nas soluções com concentração da ordem de mM

teremos uma maior permeação de íons na estrutura supramolecular dos filmes LB e LbL, diminuindo os valores de $R_t$.

(ii) no caso dos eletrólitos fortes (NaCl e ácido cítrico), o aumento de íons em solução implica na redução da espessura da dupla-camada elétrica, correspondendo a um aumento de $C_d$, como observado nas simulações. Uma vez que mais íons estão presentes na interface eletrodo/solução é esperada uma diminuição da resistência $R_d$, também corroborado pelas simulações;

(iii) os valores de $R_d$ para NaCl e ácido cítrico em ambas concentrações molares são menores que os observados para as outras soluções (cafeína, glutamato e sacarose). Acreditamos que a hidratação e tamanho das moléculas e íons envolvidos na formação da dupla-camada elétrica estejam intimamente relacionados a este fato. Por exemplo, o NaCl possui íons menores que o glutamato, que também é um sal, porém orgânico, fazendo com que ocorra uma maior aproximação dos íons $Na^+$ da interface metálica dos eletrodos, diminuindo consequentemente $R_d$;

(iii) os valores de $C_b$ variam mais para a solução mM que em μM. É também um resultado esperado, pois em concentrações mais baixas teremos uma menor quantidade de íons interagindo com os filmes na interface filme/solução, resultando em valores mais baixos de $C_b$ para as concentrações molares mais baixas;

As resistências $R_d$ e $R_b$ apresentam uma diminuição de valor nas soluções de NaCl, ácido cítrico e glutamato monossódico quando comparadas às soluções de sacarose e cafeína, uma vez que mais íons estarão presentes em solução devido à diferença de solubilidade entre essas moléculas. Possivelmente, as forças intermoleculares atuando na interface dos filmes ultrafinos aumentem com a concentração iônica, ocasionando redução da espessura da dupla camada elétrica, e, se houver permeação de íons nas estruturas supramoleculares dos filmes,

certamente teremos a redução nos valores de $R_b$. Para ilustrar, a sacarose é o único não eletrólito e teve um aumento acentuado dessas resistências ($R_d$ e $R_b$) ao compararmos com os resultados das soluções eletrolíticas. Nas soluções de cafeína os valores de $R_d$ e $R_b$ variaram intermediariamente entre as soluções eletrolíticas e não eletrolíticas.

Podemos observar que ao variarmos as concentrações nos eletrólitos, ocorre na maioria dos casos um aumento nas capacitâncias de dupla camada e do filme, que em média apresentam valores mais altos para o filme de polipirrol do que para os outros materiais. Acreditamos que isso ocorra pelo fato do Ppy ser um polímero condutor e ter fortes variações redox em meios básicos e ácidos. Outro fato interessante são as diferenças observadas entre os filmes LB e LbL de Ppy em uma mesma solução, eletrolítica ou não. Curiosamente, o Prof. Carlos J.L. Constantino (DFQB, UNESP de Presidente Prudente) tem verificado que para um mesmo material filmes LbL possuem mais sítios ativos para possíveis interações que filmes LB, o que explicaria facilmente nossos resultados. É interessante observarmos como a maneira que o material é estruturado nesses filmes ultrafinos interfere fortemente na resposta elétrica estudada.

Se compararmos as variações entre os valores máximos e mínimos atingidos por $CPE_d$-$T$ para cada material verificaremos que as maiores variações ocorrem para o eletrodo puro, seguido do polipirrol (tanto LB quanto LbL), ftalocianina e perileno. Lembramos que com exceção do eletrodo puro, cuja simulação é difícil pelo fato de eliminarmos $C_b$ e $R_b$ (forte indicativo de possíveis adequações ao modelo de circuito elétrico equivalente que estamos testando), todos os mínimos ocorrem para a sacarose (não eletrólito). Em relação a $R_d$, em todos os materiais os mínimos estão associados aos eletrólitos fortes e os máximos aos não eletrólitos, seguidos pelos

eletrólitos fracos. O fato das menores variações ocorrerem para a quitosana e o perileno, que, em princípio, teriam o comportamento mais dielétrico, e os mínimos estarem associados à sacarose (não eletrólito) nos leva à conclusão de que realmente a natureza do material cobrindo a interface do eletrodo afeta fortemente a formação da dupla-camada elétrica na interface eletrodo/solução, que infelizmente não pode ser controlada em nossos métodos de medida atuais.

Nas soluções μM observamos valores mais baixos para o parâmetro $CPE_b$-$P$ da ftalocianina em relação aos demais materiais. Curiosamente, resultados recentes de microscopia de força atômica destes filmes (STELUTI, 2008) indicaram uma maior rugosidade exatamente para o filme LbL de ftalocianina, que implicaria naturalmente em valores mais baixos de $CPE_b$-$P$. Em mM acreditamos que a quantidade maior de material em solução causaria a ocorrência de vários efeitos interfaciais simultaneamente na interface eletrodo/solução, mascarando possíveis imperfeições da superfície dos eletrodos, o que explicaria os desvios observados da conduta para as soluções com concentração de mM.

Apenas como considerações finais, gostaríamos de lembrar que a conduta dielétrica de alguns sistemas (soluções analisadas eletrolíticas, por exemplo) é dominada por uma ação cooperativa de interações ocorrendo na interface eletrodo/solução, como migração e redistribuição de cargas, além de alterações até mesmo da organização molecular de moléculas da água nas proximidades da interface eletrodo/solução em relação ao volume, que dificultam bastante muitas das ponderações simplificadas que levantamos.

## 6 – CONCLUSÃO

Os filmes ultrafinos de quitosana, ftalocianina, perileno e polipirrol apresentam crescimento linear em função do número de camadas adsorvidas, e, mesmo após o procedimento de lavagem adotado permanecem sobre o substrato, estando, portanto, aptos à re-utilização na "*língua eletrônica*". Observamos que, apesar do alto grau de diluição envolvido nas soluções μM, os sensores recobertos com os filmes ultrafinos apresentam maior sensibilidade nas variações elétricas quando imersos nos diferentes analitos que eletrodos puros, confirmando a importância da seletividade cruzada nesse tipo de sensor.

O circuito elétrico equivalente proposto por Taylor e MacDonald mostrou ser adequado nas simulações por nós realizadas, desde que seja levada em consideração a não homogeneidade do sistema, que é compensada substituindo os capacitores e resistores ideais por elementos de fase constante (CPE). A inclusão desses parâmetros é essencial para evitar as discordâncias observadas nas curvas experimentais e teóricas, e com isto conseguimos observar com um melhor ajuste entre os resultados teóricos e experimentais. Notamos ainda que apesar da semelhança de resposta em alguns materiais entre soluções de água pura e soluções μM, o conjunto de eletrodos utilizados apresenta uma sensibilidade de resposta, diferenciando facilmente todas as soluções analisadas.

Através de $R_d$ distinguiram-se com maior facilidade as soluções eletrolíticas das não eletrolíticas, ou seja, esse componente do circuito varia facilmente com a condutividade da solução. Embora não tenhamos controle na formação da dupla-camada elétrica estabelecida na interface eletrodo/eletrólito, as simulações indicam a importância desse parâmetro na resposta global do dispositivo, o que enfatiza os

cuidados necessários em relação ao tempo de espera inicial antes da aquisição de dados nesse tipo de sensor.

Uma complementação dos dados foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e PCA. A análise Raman indicou que não há interação física entre os filmes e os analitos em solução, observação corroborada através das medidas elétricas em água antes e após a exposição dos filmes às soluções doces, salgadas, azedas, amargas e umami.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Temos como sugestão para trabalhos futuros:

(i) tentar novas correlações para as diferenças observadas nas tabelas apresentadas em função das propriedades e características físicas e químicas intrínsecas dos materiais que formam os filmes e dos analitos dispersos em solução;

(ii) avaliar os resultados obtidos através de outros recursos computacionais, para tentar alguma visualização de uma possível correlação existente entre os parâmetros do circuito elétrico equivalente adotado com os analitos estudados;

(iii) tentar possíveis alterações na estrutura do circuito elétrico equivalente, visando um melhor ajuste para os eletrodos sem a presença dos filmes ultrafinos recobrindo os eletrodos interdigitados.

## REFERÊNCIAS


ATKINS, P;PAULA J. **Physical Chemistry**, Oxford University Press, vol.3, 2002.

BALA, W. **Temperature dependence of FT-IR absorption and Raman scattering of copper phthalocyanine thin layers deposited on silicon substrate.** Journal of Molecular Structure, v. 782, p.177–182, 2006.

BALL, P. **Electronic Tongue Has Good Taste.** Nature, Jan/2002

BARROSO, R.L.P. **Artes**, apostila do minicurso realizado na 10º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica, Depto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Lavras (2003).

BEEBE, K.R. et al***. "*Chemometrics: A Pratical Guide*",*** John Wiley and Sons, New York, 1998.

BEULLENS, K.et al. **Analysis of tomato taste using two types of electronic tongues.** Sensors and Actuators B. v. 131, p. 10-17, 2008.

BORATO, C.E. et al. **Exploiting the versatility of taste sensors based on impedance spectroscopy.** INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY, v.32, p21-30, 2004.

BOUVET, M. **Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 384, p. 366-373 , 2006.

CABRAL, F.P.A. **"Desenvolvimento de instrumentação para uso em Língua Eletrônica ",**Tese de doutorado apresentada no Instituto de Química de São Carlos / USP, 2006.

CARRASCO, V.E.E. "**Estudo por espectroscopia Raman de efeitos de localização das excitações elementares em super redes e em ligas dopadas**"Tese de doutorado apresentada ao programa de pós graduação em física de São Carlos/ USP, 2005.

CLAESSON, M.; NINHAM, B.W. **pH-Dependent Interactions between Adsorbed Chitosan Layers**. Langmuir v. 8, p. 1406-1412, 1992.

CLARK, L.; HAMMOND, P.T. **Engineering the Microfabrication of Layer-by-Layer Thin Films.** Advanced Materials, v. 10, issue 18, p. 1515-1519, 1998.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO A. C.; QUEIROZ D. C. **Quitosana: A fibra do futuro**, cap.3. ed. PADETEC, Ce, 1999.

CALVO D, DEL VALLE M. **Simultaneous titration of ternary alkaline–earth mixtures employing a potentiometric electronic tongue**. Microchemical Journal v. 87, Issue 1, p. 27-34, October 2007.

CALVO, D. et al. **Use of pulse transient response as input information for an automated SIA electronic tongue.** Sensors and Actuators B.v. 131 p. 77-84 February
2008.

CAICEDO, A.; ROPER, S.D. **Taste receptor cells that discriminate between bitter stimuli.** Science**,** v. 291, p. 1557-1560, 2001.

COOPER, M. et al. **Formation of polypeptide-dye multilayers by electrostatic self-assembly technique**. Langmuir, v.11, p. 2713-2718,1995.

DANTAS, C.A.R. **"Diferenciação de paladares por meio de uma Língua eletrônica".** *Trabalho de Conclusão de Curso* apresentado ao Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT/Unesp de Pres. Prudente, (2006).

DECHER, G. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.** Science, v. 277, nº 5330, p. 1232-1237, 1997.

DINI, D.; HANACK, M. "**Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples".** Journal of Porphyrins and Phthalocyanines vol. 8, issue 07, p. 915, 2004.

DI NATALE, C. et al. **Electronic-nose modelling and data analysis using a self-organizing map**. Sensors and Actuators B, v.44, p. 1236-1243, 1997.

FERREIRA, M. et al. **High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex.** Anal. Chem., v. 75, nº 4, p. 953-955, 2003.

FERREIRA, M. et al. **Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de langmuir e langmuir-blodgett (lb).** Química Nova, v. 28, nº 3, p. 502-510, 2005.

GAFFO, L. et al. **Surface-enhanced Raman scattering and micro-Raman imaging of Langmuir-Blodgett films of rhodium phthalocyanine,** Spectrochimica Acta A, v.60, p. 321-327,2004.

GAMRY INSTRUMENTS: **"Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer",** 2007. Disponível em .<*http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm*>, acessado em 17de junho de 2008.

GEIGER, F. et al. **Electroluminescence from oligothiophene-based light-emitting devices**. Advanced Materials v. 5, issue 12, p. 922-925, 1993.

GOMES, K. Q. "**Caracterização Estrutural e elétrica de óxidos semicondutores do tipo espinélio**", Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos /USP, (2003).

HALLIDAY, D. RESNICK, R. e WALKER, J. **Fundamentos de Física**; Vol.3;1996 Ed. LTC

HOLMIM, S. et al. **A hybrid electronic tongue**. Analytica Chimica Acta, v. 406, issue 2, p. 147-157, 2000.

ILER, R. **Multilayers of colloidal particles**. Journal of colloid and interface science, v.21, p.569, 1966

IVARSSON, Y.K. **Comparison of a voltammetric electronic tongue and a lipid membrane taste sensor.** Analytica Chimica Acta, v.449, p. 59-68, 2001

KANTOR, D.B. et al. **Electronic tongue for sensing taste changes with apricots during storage.** Sensors and Actuators B. v. 131, p.43-47, 2008.

KAMIÑSKI, W.; MODRZEJEWSKA. Z. **Application of Chitosan Membranes in Separation of Heavy Metal Ions, Separation**. Science and Technology, v.32, p. 2659-2668, 1997.

KATAOKA, M. et al. **Evaluation of the taste and smell of bottled nutritive drinks.** International Journal of Pharmaceutics, v. 305, p.13-21, 2005.

KATSUBE, T. et al. **Sensor fusion for taste sensor and odor sensor**.Chemical Senses, v. 30, p. 1260-1261, 2005.

KEMPA, A.; DOBROWOLSKI, J. **Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms**. Canadian Journal of Chemistry. v. 66, p. 2553, 1988.

KOMOLOV, A.S. et al. **Photo and gas sensitivity of thin Cu-phthalocyanine films studied by spectroscopy of unoccupied electron states.** Synthetic Metals, v.123, p. 359-363, 2001.

LASERNA, J.J. **"Modern Techniques in Raman Spectroscopy"**; Toronto; John Wiley & Sons; 1996.

LEGIN, A. et al. **Electronic tongue for quality assessment of ethanol, vodka and eau-de-vie.** ANALYTICA CHIMICA ACTA , v.534, p. 129-135, 2005.

LVOV., Y. "**Protein arquitecture: Interfacing molecular assemblies and immobilization biotechnology"** ed. Marcel Dekker, New York (2000).

LEZNOFF, C.C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines**: **Properties and Applications**, v. 1, VCH Publishers, New York, 1989.

LVOVA, L. et al. **All-solid-state electronic tongue and its application for beverage analysis.** Analytica Chimica Acta v. 468, issue 2, p. 303-314, 2002.

LEGIN, A. et al. **Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception**. Analytica Chimica Acta, v. 484, issue 1, p. 33-44, 2003.

LVOVA, L. et al. **Electronic tongue based on an array of metallic potentiometric sensors.** Talanta. v. 70, p. 833-839, 2006.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy, Segunda Edição,2005.

MARTINA, V. et al. **Development of an electronic tongue based on a PEDOT modified voltammetric sensor.** v.387, p. 101-2110, 2007.

MARTINS, G.F. et al. **Ultrathin films of lignins as a potential transducer in sensing applications involving heavy metal ions.** Sensors and Actuators B, v. 129, p. 525-530, 2008

MELLO, S.V. **"Filmes ultrafinos e Langmuir-Blodgett e automontados de polímeros condutores"**, Tese de doutorado apresentada no Instituto de Química de São Carlos / USP, 1999.

MILLANY, H.M; JONSHER, A.K. **Thin Solid Films**, v.68, p.257-273, 1980.

MILLEN, R.P. **Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados.** Quim. Nova, v.28, p. 289-295, 2005.

MIYANAGA, Y. et al. **Quantitative Prediction of the Bitterness Suppression of Elemental Diets by Various Flavors Using a Taste Sensor.** Pharmaceutical research, v.20, p. 1932-1938, 2003.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids.** (Second Edition), Chapter 5, 79, 1989.

OKADA, K. ; SEKINO, T. Impedance Measurement Handbook. Agilent Technologies, 2006. s.l.

OLIVEIRA, O.N. JR, et al. **O largo potencial dos filmes ultrafinos**, vol.12, nº 67, Ciência Hoje, p.18,1990.

PAOLESEE, R, et al. **Porphyrin-based array of cross-selective electrodes for analysis of liquid samples.** Sensors and Actuactors B, v. 95, p. 400-405, 2003.

PARRA, A. et al. **Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines.** Sensors and Actuators B. v. 118, p.448-453, 2006.

PARRA, V. et al. E-**tongue based on a hybrid array of voltammetric sensors based on phthalocyanines, perylene derivatives and conducting polymers: Discrimination capability towards red wines elaborated with different varieties of grapes.** Sensors and Actuators B*,* v.115, p. 54–61, 2006.

PETTY, M. et al. **Thin Solid Films**. v.179, p.387, 1989.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, O. N. JR. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações.** Química Nova, v. 24, nº 2, p. 228-235, 2001.

PETTY, M.C. **Langmuir-Blodgett films an introduction***,* 1º edição**,** Cambridge University Press, 1996.

RIUL, A. JR. et al. **Electronic Tongue** – Science Mimicking Nature. In: First World Congress on Synthetic Receptors, 2003, Lisboa. **Anais**, Lisboa, 2003.
RIUL, A. JR. **A ciência imitando o corpo humano**. Revista Physicae*,* v. 3, p. 39-45, 2002.

RIUL, A. JR.et al **Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer,** Langmuir, n.18, p.239, 2002.

RIUL, A. JR, et al. **Nano-assembled films for taste sensor application.** Artificial Organs, v. 27, nº 5, p. 469-472, 2003.

RIUL, A. JR. et al. **Electronic Tongue** – Science Mimicking Nature. In: First World Congress on Synthetic Receptors, 2003, Lisboa. **Anais**, Lisboa, 2003.

SALA O. "**Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho",** São Paulo; Editora da Universidade Estadual Paulista; 1996.

SKOTHEIM, T.; ELSENBAUMER, R.; REYNOLDS, J.R. **"Handbook of Conducting Polymers"**, Marcel Dekker: New York, 1998.

SAJA, J.A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L. **Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines**. Advances in Colloid and Interface Science v. 116, p. 1-11, 2005.

SANTOS, D.S. JR. et al. **A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application**. Macromolecular Bioscience, **v**ol. 3, p. 591-595, 2003.

SCOZZARI, A. et al. **IEEE Transactions on instrumentation and measurement,** vol. 56, n.6, 2007

SILVA, B.A. et al. **Nanostructured films employed as sensing units in an "Electronic Tongue"System.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v.7, p. 510-514, 2007

STELUTI, W.M.D.M.F. **Utilização de uma "*língua eletrônica*" para classificação de amostras de açúcar em uma usina**. 2008. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Presidente Prudente, 2008.

TOKO,K. **Electronic Tongue**, Biosensors and Bioelectronics, n.3, p.701,1998.

TOKO, K. **A taste sensor**. Measurement Science and Technology, Bristol, v.9, n.12, p.1919-1936, Dec.1998

TOKO K. et al. **Taste Sensing FET (TSFET).**Transactions of IEE Japan. n.118, p.1,1998.

TURNER, C.; RUDNITSKAYA, A.; LEGIN, A. **Monitoring batch fermentations with an electronic tongue**. Journal of Biotechnology v. 103, nº 1, p. 87-91, 2003.

TANG, C.W; VANSLYKE, S. **Organic electroluminescent diodes**. Appl. Phys. Lett. v. 51, p. 913-915, 1987.

TAYLOR, D.M. and MACDONALD, G. **AC Admittance of the metal/insulator/electrolyte interface.** J.Phys., D:Appl.Phys, v.20, p. 1277, 1987.

VOLPATI, D. et al. **Molecular and Morphological Characterization of Bis Benzimidazo Perylene Films and Surface-Enhanced Phenomena.** J. Phys. Chem. B**,** v**.**112, p.3894-3902, 2008.

WINQUIST, F. et al. **Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review**. Analytica Chimica Acta, v. 426, issue 2, p. 217 - 226, 2001.

WU, J. et al. **Classification of Chinese Yellow Wines by Chemometric Analysis of Cyclic Voltammogram of Copper Electrodes.** Sensors, v.5, p. 529-536, (2005).

*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.

ZHENG, S.P; CHENG, T.; QIANG, H. **"Self-assembly and characterization of polypyrrole and polyallylamine multilayer films and hollow**, Chem. Mater. 2004, v.16, p. 3677-3681, 2004.

ZHOU R. et al. **Applied Organometallic.** Chemistry, v.10, p.557, 1996

ZUCOLOTTO, V. et al. **Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications,** Sensors and Actuators B v.113, p.809, 2006.

FIGUEIREDO, M. **Análise de Componentes Principais.**
Disponível em: <http://www.din.uem.br/ia/pca/index.htm> Acesso em 02 de out. 2008.

## APÊNDICE

### Cálculo da constante de cela

Um eletrodo com “N” dedos interdigitados de largura “w”, espaçamento “s” e comprimento “L”, pode ser associado à “N-1” capacitores de placas paralelas através de um método matemático conhecido como Teoria de Transformações Conformacionais (TTC). A simplificação obtida com este método nos permite encontrar uma equação para a constante de cela resistiva “ $\kappa_{Cela}^{R}$ ”:

$$\kappa_{Cela}^{R} = \frac{1}{(N-1).L}\,\frac{2K(k)}{K(k')} \qquad \text{(i)}$$

na qual,

- K é uma integral elíptica de 1ª ordem: $K(k) = \int_0^1 [(1-t).(1-k^2t^2)]^{-(1/2)}\,dt$ (ii)
- o módulo k é um número associado às dimensões do sensor:

$$k = \begin{cases} \dfrac{s}{s+w}, \text{ se } N = 2. \\ \\ \cos\left(\dfrac{\pi}{2}\dfrac{w}{w+s}\right), \text{ se } N > 2. \end{cases} \qquad \text{(iii)}$$

- k’ é chamado de módulo complementar: $k' = \sqrt{1-k^2}$ (iv)

Podemos notar que o cálculo da constante de cela envolve uma integral elíptica, cuja solução numérica pode ser obtida usando o software DATAPLOT™, por exemplo. Como não dispomos deste software, utilizamos o “método do trapézio” para fazer o cálculo aproximado. Tal método consiste em seccionar o intervalo de integração em “n” partições, calcular a área do trapézio associado à cada partição e, finalmente, somar as áreas. A soma destas áreas converge na integral quando o número de partições tende ao infinito.

Ainda que seja mais acessível o método do trapézio requer o uso de algum software como o MATLAB ou linguagem PASCAL, por exemplo; contudo, no caso particular onde o eletrodo possui dígitos com as dimensões “s” e “w” iguais (espaçamento igual à largura), podemos “escapar” do cálculo da integral da seguinte maneira:

Se “s = w” então, como utilizamos vários dígitos, ou seja, N>2, da equação (iii) obtemos: $\mathrm{k}=\cos\left(\frac{\pi}{2}\frac{\mathrm{w}}{\mathrm{w}+\mathrm{w}}\right)=\cos\left(\frac{\pi}{2}\frac{1}{2}\right)=\frac{\sqrt{2}}{2}$.

Substituindo o resultado anterior na equação (iv), encontramos $\mathrm{k}'=\frac{\sqrt{2}}{2}$.

Como k=k’ $\Rightarrow$ K(k)=K(k’). Finalmente, podemos simplificar a equação (i):

$\kappa_{\mathrm{Cela}}^{\mathrm{R}}=\frac{2}{(\mathrm{N}-1).\mathrm{L}}$ , (válida somente se s = w) (v)

Portanto, quando “s = w”, a constante de cela pode ser facilmente encontrada utilizando a equação (v).