



# Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:  
Luiz Henrique Capparelli Martins  
Cezar Ribeiro de Oliveira  
Humberto de Mello Brandão  
Marlene de Barros Coelho  
Daniel Souza Cordeiro  
Marta Niza Martins



## SENSORES DE QUÍMICOS DE PANI/PSS: REPRODUTIBILIDADE DAS SUAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E SENSIBILIDADE

\*G.S. Braga<sup>1,2</sup>, F.J. Fonseca<sup>2</sup>, L.H.C. Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>EMBRAPA Instrumentação. <sup>2</sup>Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

\*gbraga@lme.usp.br

**Classificação:** Sensores e Biossensores.

### Resumo

Os sensores químicos usados neste trabalho são compostos por microeletrodos interdigitados de ouro recoberto com um filme polimérico automontado de polianilina (PANI) e poli(estireno-sulfonato de sódio) (PSS). Oito sensores foram fabricados a fim de se estudar a reprodutibilidade de suas propriedades elétricas e sua sensibilidade. Duas soluções de PANI, de mesma concentração e pH, foram usadas para fabricar os sensores: 6 com a primeira e 3 com a segunda. Os sensores foram interrogados em regime de corrente contínua para determinar sua condutividade elétrica, a qual era muito semelhante independentemente do lote de fabricação ( $1,77 \cdot 10^{-2} \pm 3,51 \cdot 10^{-3}$  S/cm). Adicionalmente, sua sensibilidade (medidas de capacitância) quando imersos alternadamente em água destilada e NaCl 1M, foram monitoradas. Durante a realização de 240 ciclos de imersões, a capacitância de todos os sensores reduziu na mesma proporção, independentemente do lote de fabricação. Os resultados obtidos até o momento indicam que é possível fabricar sensores químicos de PANI/PSS com alto grau de reprodutibilidade de suas propriedades elétricas e de sua sensibilidade e, o uso promissor desses filmes em larga-escala.

**Palavras-chave:** Sensores químicos; Automontagem; Polianilina; Condutividade elétrica e Medidas de capacitância.

### PANI/PSS CHEMICAL SENSORS: ELECTRICAL AND SENSING PROPERTIES REPRODUCIBILITY

#### Abstract

Chemical sensors used in this paper are composed of gold interdigitated microelectrodes coated with a polyaniline (PANI)/sodium sulfonated polystyrene (PSS) polymeric film deposited via the layer-by-layer technique. Eight sensors were fabricated to study their electrical and sensing properties reproducibility. Two PANI solutions with the same concentration and pH were used to fabricate the sensors: six sensors were prepared with the first solution and 3 sensors with the second. Sensors were interrogated in constant current regimen to determine their electrical conductivity, which was very similar regardless batch deposition ( $1,77 \cdot 10^{-2} \pm 3,51 \cdot 10^{-3}$  S/cm). Additionally, their sensing (capacitance measurements) when immersed, alternatively, in distilled water and NaCl 1M was monitored. During the execution of 240 immersion cycles, the capacitance of all sensors decreased in the same proportion, regardless batch deposition. Results so far indicate that it is possible to fabricate PANI/PSS chemical sensors with high reproducibility regarding their electrical and sensing properties and mostly important, the promising use of PANI/PSS chemical sensors in large-scale.

**Keywords:** Chemical sensors; Layer-by-layer; Polyaniline; Electrical conductivity and Capacitance measurements.

## 1 INTRODUÇÃO

Sensores químicos não-específicos, que são empregados na língua eletrônica (LE) [1], são usados na análise de diversos tipos de líquidos como soja [2], água [3], suco de frutas [4], vinhos [4], combustível [5], entre outros. Nesses estudos demonstrou-se o grande potencial de usá-los na indústria, principalmente no monitoramento da qualidade da água [3]. Contudo para que esses sensores possam ser usados em aplicações industriais é necessário que possam ser produzidos em larga escala com alto grau de repetibilidade e reprodutibilidade, possibilitando a substituição de sensores defeituosos ou antigos, assim como a multiplicação de sistemas já operantes. Em uma contribuição anterior, demonstramos que era possível produzir filmes com alto grau de repetibilidade e reprodutibilidade de suas propriedades morfológicas, principalmente para filmes de polianilina (PANI) e poli(estireno-sulfonato de sódio) (PSS) [6]. Contudo não foram encontrados estudos sobre a repetibilidade e reprodutibilidade das pro-

priedades elétricas desses sensores, assim como de sua sensibilidade. Assim neste estudo propõe-se a análise sistemática de sensores químicos de PANI/PSS, avaliando a repetibilidade e reprodutibilidade das propriedades elétricas e morfológicas dos sensores desde sua fabricação até seu desgaste com o uso, assim como a sua sensibilidade durante a execução de diversos ciclos de imersões em água destilada e uma solução salina (NaCl 1M).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Polianilina (PANI, Mw 10,000 g mol<sup>-1</sup>) e poli(estireno-sulfonato de sódio) (PSS, Mw 70,000 g mol<sup>-1</sup>) foram comprados da Aldrich Co (EUA) e usados como recebidos. Todos os outros produtos químicos usados para limpar os microeletrodos e na preparação dos sensores eram de grau analítico e foram usados como recebidos. Água ultrapura (resistividade 18 MW cm) usada na fabricação dos sensores foi obtida com um sistema de purificação Milli-Q.

### 2.2 Fabricação dos sensores

Os microeletrodos de ouro usados na fabricação dos sensores contém 50 pares de dígitos com 10µm de espaçamento, 10µm de largura e 5mm de comprimento [1]. Eles foram recobertos com um filme polimérico ultrafino de PANI/PSS depositados pela técnica de automontagem via atração eletrostática [7] com o auxílio de um sistema de deposição automatizado (Haubenteuer, V Company do Brasil), descrito anteriormente [6]. Para as deposições, soluções aquosas de PANI e PSS foram preparadas com a mesma concentração (1 g.L<sup>-1</sup>) e pH (2,7). Os sensores fabricados possuem 10 bicamadas. Todas as deposições foram feitas em temperatura ambiente (25°C).

### 2.3 Amostras de água

Amostras de água destilada e NaCl (1 M) preparadas com água destilada foram usadas no estudo da sensibilidade dos sensores químicos. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas e armazenadas na geladeira até o uso.

### 2.4 Sistema de medições

Os sensores químicos foram interrogados em regime de corrente contínua e alternada. No primeiro o objetivo foi determinar a condutividade elétrica dos filmes de PANI/PSS, através das curvas de corrente em função da tensão elétrica para cada um dos sensores. Para tanto se usou o potenciostato da Autolab PGSTAT302N, acoplado a um computador com o *software* Nova 1.8. O potencial de varredura foi de -1 a 1V, com passo de 0,05 V e uma taxa de varredura de 0,1 V/s. Para se calcular a condutividade dos filmes, mostrados na Tabela 1, foi usada a Equação 1. Os valores de resistência são obtidos diretamente das curvas IxV, enquanto que os valores de espessura são mostrados na Tabela 1.

$$\sigma = \frac{A}{R \times B \times C \times 1.10^{-7}} \quad (1)$$

Onde:

A = Espessura dos dígitos (10µm);

B = Comprimento dos dígitos (496990 µm);

C = Espessura (nm)

No segundo o objetivo foi verificar a sensibilidade dos sensores químicos com a repetição de diversos ciclos de imersão (água destilada – NaCl). Para isso os sensores foram montados na forma de um arranjo e conectados a um medidor de impedâncias (SOLARTRON SI 1260) através de um multiplexador de 10 canais, que possibilita a interrogação de todos os sensores seqüencialmente. As medições e aquisição dos dados foi feita por um computador através de uma plataforma desenvolvida no *software* LabView. As medições foram feitas a temperatura ambiente (25°C), em 1 kHz e com 50 mV de amplitude do sinal. Adicionalmente, as medições eram iniciadas após o acondicionamento dos sensores nas amostras por 1 minuto (para estabilização). Entre cada ciclo, os sensores eram limpos com a imersão em água ultrapura, com agitação, por 5 minutos. Cada medição durava em média 5 minutos, o que corres-

ponde a 50 medições sequenciais para cada sensor. A média dessas 50 medições era calculada e o valor obtido foi usado na interpretação dos resultados.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

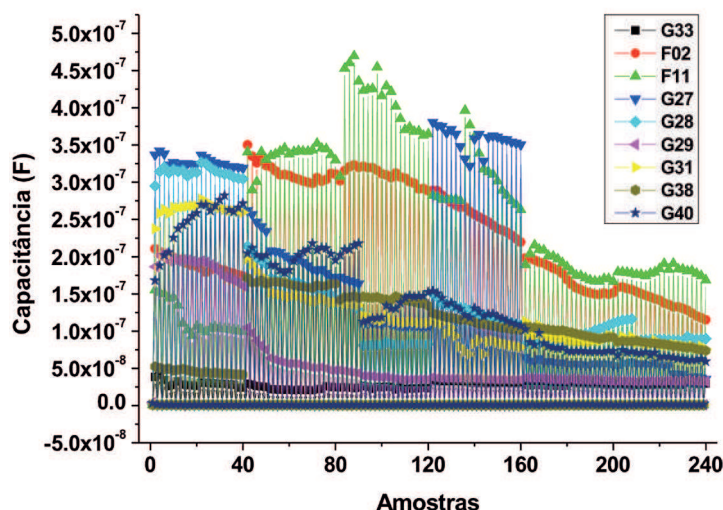
As variações de espessura e condutividade elétrica de todos os sensores fabricados são apresentadas na Tabela 1. Eles estão agrupados por lotes de fabricação, em função da solução polimérica usada em seu preparo e todos juntos (diferentes soluções de PANI). Como se pode observar, os filmes apresentaram alta repetibilidade da espessura (6%), porém baixa reprodutibilidade (40%), devido a uma grande variação de espessura entre os dois primeiros lotes e o terceiro. No caso da condutividade elétrica, os filmes apresentaram pouca repetibilidade (20%) e pouca reprodutibilidade (20%), porém os valores médios de condutividade são bem similares e de mesma ordem de grandeza. A condutividade elétrica dos sensores de PANI ( $10^{-2}$  S/cm) é muito semelhante a descrita por Paloheimo ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  S/cm) [8]. Adicionalmente, com a execução dos ciclos, ocorre uma redução na condutividade elétrica dos sensores, indo de  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$  S/cm. Esse efeito já era esperado pela perda de dopagem da PANI com a execução dos ciclos além da remoção da própria PANI dos sensores.

**Tabela 1.** Valores médios de espessura e condutividade elétrica dos sensores de PANI fabricados em diferentes lotes (lotes 1 a 3) usando duas soluções de PANI distintas (soluções 1 e 2) de mesma concentração e pH. Entre parênteses são apresentadas as variações em percentual.

Sensores de PANI	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
Lote 1 (solução 1)	100,60 ± 6,06 (6,03%)	2,06.10 <sup>-2</sup> ± 2,95.10 <sup>-3</sup> (14,32%)
Lote 2 (solução 1)	135,07 ± 25,12 (18,60%)	1,55.10 <sup>-2</sup> ± 2,90.10 <sup>-3</sup> (18,74%)
Lote 3 (solução 2)	50,33 ± 3,51(6,98%)	1,70.10 <sup>-2</sup> ± 3,42.10 <sup>-3</sup> (20,14%)
Lotes da solução 1	117,83 ± 25,02 (21,23%)	1,80.10 <sup>-2</sup> ± 3,82.10 <sup>-3</sup> (21,18%)
Todos os lotes	99,42 ± 37,88 (38,10%)	1,77.10 <sup>-2</sup> ± 3,51.10 <sup>-3</sup> (19,84%)

Na Figura 1 é mostrado a curva de capacitância em função do número de amostras de todos os primeiros 120 ciclos (240 amostras). Nessa figura, as medições na solução salina estão na parte mais positiva do eixo y, enquanto que as de água destilada estão mais próximas do eixo x. Nesse gráfico pode-se observar que todos os sensores apresentaram a mesma tendência com o decorrer das ciclagens, o valor da capacitância medida diminui. Outro aspecto muito interessante é que os sensores G27, G31 e G40 não foram medidos de forma ininterrupta. Após 120 medições (60 ciclos) eles foram guardados e após a execução de 110 ciclos foram recolocados em uso. Como se pode notar, os novos valores de capacitância medidos são praticamente os mesmos de antes da interrupção, indicando que o armazenamento dos sensores não afeta a sua resposta elétrica. O sensor G38 por sua vez, foi armazenado imediatamente após sua fabricação ficando guardado até a execução de 170 ciclos, quando foi colocado em uso (aproximadamente 6 meses). Esse sensor foi fabricado juntamente dos outros sensores de código G. Como se pode observar os valores de capacitância medidos com esse sensor são muito similares aos obtidos com os demais sensores, indicando que a armazenagem do sensor após sua fabricação não acarreta em nenhuma perda de sensibilidade ou de suas propriedades elétricas. Adicionalmente, ao analisarmos os sensores F02 e F11, que foram fabricados em um terceiro lote, pode-se notar que os valores iniciais de capacitância são distintos dos demais, porém apresentam a mesma tendência que os outros: redução da capacitância com a execução dos ciclos. E também, parecem convergir para o mesmo valor que os outros sensores. Da Figura 1 pode-se concluir que independentemente de quando os sensores foram fabricados ou de sua forma de uso (imediato ou não, contínuo ou não), todos eles apresentam o mesmo comportamento com a execução dos ciclos, assim como valores de capacitância similares, indicando que é possível substituir um sensor em uso por um outro armazenado, sem perda de informação.

Esses resultados demonstraram que o desgaste dos filmes de PANI/PSS, assim como as mudanças de suas propriedades elétricas são muito semelhantes em termos percentuais, independentemente de quando são fabricados, contudo o processo de fabricação dos sensores precisa ser melhor otimizado para reduzir ainda mais as diferenças entre sensores de um mesmo lote e de lotes diferentes.



**Figura 1.** Valores de capacitância em função do número de amostras analisadas para todos os sensores com até 120 ciclos de execução. Os maiores valores no eixo y correspondem as amostras de sal enquanto que os valores mais próximos de zero correspondem as amostras de água destilada.

#### 4 CONCLUSÃO

Os sensores de PANI/PSS fabricados apresentaram alto grau de repetibilidade de suas propriedades morfológicas, com variações próximas à 6% em um mesmo lote, porém pouca reprodutibilidade, com variação de cerca de 40% entre lotes diferentes. Suas propriedades elétricas (condutividade) apresentaram pouca repetibilidade (variações entre 15 e 20%) e pouca reprodutibilidade (variação de 20%), indicando que o processo de fabricação dos sensores de PANI/PSS precisa ser melhor otimizado. Adicionalmente, a resposta elétrica (capacitância) de todos os sensores apresentou um comportamento parecido com a execução de ciclos de imersões em água destilada e NaCl 1M: queda do valor medido com o decorrer das imersões, com todos os valores convergindo para uma mesma faixa de capacitância, independentemente de quando foram fabricados ou se seu uso foi contínuo ou não. Esse resultado demonstrou que os sensores podem ser armazenados após a sua fabricação ou após um uso inicial sem perda de suas propriedades elétricas. Essa observação é muito importante porque indica a possibilidade de se substituir um sensor presente na LE por um outro similar sem perda de informação ou necessidade de se substituir o banco de dados criado previamente.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer as agências FAPESP (08/57706-4), CAPES (EditalRedeNanobiotecBrasil 04/2008) e EMBRAPA Instrumentação pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- [1] N.K.L. WIZIACK, et al; Effect of film thickness and different electrodes geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films; Sens. and Act. B 122 (2007) 484-492.
- [2] C. GREGORUT, et al.; Application of electronic tongue in identification of soybeans; AIP Conf. Proc. 1137 (2009) 533-534.
- [3] G.S. BRAGA, et al.; Performance of an electronic tongue during monitoring 2-metilisoborneol and geosmin in water samples; Sens. Actuators B: Chem. 171-172 (2012) 181-189.
- [4] A. RIUL, et al.; An artificial taste sensor based on conducting polymers; Bio & Bio 18 (2003) 1365-1369

- [5] N.K.L. WIZIACK, et al.; A sensor based on mass and capacitance transducers for the detection of adulterated gasolines; *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 508-513.
- [6] G.S. BRAGA, et al.; Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films; *Mat Sci. and Eng. C* 28 (2008) 555-562.
- [7] Y.M. LVOV, G. DECHER; Assembly of Multilayer Ordered Films by Alternating Adsorption of Oppositely Charged Macromolecules; *Crystallography Reports*, 39, 4 (1994) 628-647.
- [8] J. PALOHEIMO, et al.; Conductivity, thermoelectric power and field-effect mobility in self-assembled films of polyanilines and oligoanilines; *Synthetic Metals* 68 (1995) 249-257

---

## DESENVOLVIMENTO DE BIOSSENSORES PLASMÔNICOS

\*Linus Pauling F. Peixoto<sup>1</sup>, Débora G. de Oliveira<sup>1</sup>, Lídia A. Sena,<sup>2</sup> Bráulio S. Archanjo,<sup>2</sup>  
Gustavo F. S. Andrade<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG. <sup>2</sup> Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, RJ.

\*linuspauling\_@hotmail.com

**Classificação:** Sensores e Biossensores.

### Resumo

Biossensores plasmônicos utilizando de SERS e LSPR têm sido usados como ferramentas em várias aplicações relacionadas a diagnóstico nos últimos anos. Possuem alto desempenho, rapidez de análise e baixo custo. O objetivo desse trabalho é a construção e aplicação desses biossensores baseados em nanobastões de Au modificados por proteínas para ensaios de reconhecimento molecular. Os resultados preliminares nos mostram que as AuNRs sintetizadas são promissoras na construção destes.

**Palavras-chave:** Biossensores; SERS; LSPR; AuNPs; Plasmônica

### DEVELOPMENT OF PLASMONICS BIOSENSORS

#### Abstract

SERS and LSPR plasmonic biosensors have been used as important tools for diagnostics in the last years. This has been possible because those sensors are fast and low cost, with a high detection performance. The present work reports the construction and application of biosensors based on Au nanorods modified by protein aiming molecular recognition events. The preliminary results indicate that the AuNRs are very promising for the construction of plasmonic based biosensors.

**Keywords:** Biosensors; SERS; LSPR; AuNPs; Plasmonics

## 1 INTRODUÇÃO

Biossensores são dispositivos analíticos que podem nos dar informações de uma resposta biológica através de um sinal eletrônico. Para isso, tem-se um bio-receptor que reconhece o analito em questão e um transdutor que converte a resposta biológica em um sinal eletrônico mensural. Este bio-receptor pode ser um microrganismo, organela, enzima, célula, anticorpo, ácido nucleico entre outros. (Velusamy *et al.*, 2010)

Estes sensores são ferramentas de detecção importantes para muitas aplicações como alimentação, biomedicina, cuidados com a saúde, farmacêutica e controle de meio ambiente. (Pérez-López and Merkoçi, 2011)

Também é possível a aplicação de biossensores no diagnóstico de câncer. Devido à alta prevalência, a cada dia tem-se a necessidade de novas tecnologias tanto para prevenção quanto para o diagnóstico dessa doença (Leite *et al.*, 2011) De maneira similar, existe a possibilidade de se utilizar bios-