

PORTER, M. D. et al. SERS as a bioassay platform: fundamentals, design, and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 5, p. 1001-1011, 2008. >

PÉREZ-LÓPEZ, B.; MERKOÇI, A. Nanomaterials based biosensors for food analysis applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 22, n. 11, p. 625-639, 2011.

QIN, M. et al. Two methods for glass surface modification and their application in protein immobilization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 60, n. 2, p. 243-249, 2007.

VELUSAMY, V. et al. An overview of foodborne pathogen detection: In the perspective of biosensors. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 2, p. 232-254, 2010.

---

## FILMES NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS DE OURO/FTALOCIANINAS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DO TIPO LÍNGUA ELETRÔNICA

\*Luiza A. Mercante, Marcelo S. Nogueira, Daniel S. Correa, Luiz Henrique C. Mattoso

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação (CNPDIA), São Carlos, SP.

\*lamercente@gmail.com

**Classificação:** Sensores e Biossensores.

### Resumo

O uso de sensores do tipo Língua Eletrônica com base em filmes nanoestruturados vem apresentando excelentes resultados para a diferenciação de substâncias que constituem os paladares básicos e na detecção de impurezas em amostras líquidas. Neste sentido, nesse trabalho apresentamos a obtenção de unidades sensitivas utilizando-se nanopartículas de ouro (AuNP) recobertas com poli(cloridrato de alilamina) (PAH) e ftalocianinas de níquel e de cobre tetrassulfonadas (NiTsPc e CuTsPc) em filmes LbL. Caracterização da morfologia da superfície, rugosidade e outras propriedades físico-químicas dos filmes obtidos foram realizadas por espectroscopia na região do infravermelho e UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e medidas elétricas. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes nanoestruturados de Au@PAH/MTsPc foram obtidos com sucesso e se mostraram potenciais para aplicações como sensores e biossensores.

**Palavras-chave:** Língua eletrônica; Filmes LbL; Nanopartículas de ouro.

### NANOSTRUCTURED FILMS BASED ON GOLD NANOPARTICLE/PHTHALOCYANINE FOR APPLICATION IN ELECTRONIC TONGUE SENSORS

#### Abstract

The use of electronic tongue devices based on polymeric materials to evaluate and distinguish liquids has grown largely in the last decade due to its sensitivity and versatility. Herein we report the incorporation of gold nanoparticles (AuNP) in the polymeric matrix of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) to enhance the properties of tetrasulfonated nickel and copper phthalocyanine (NiTsPc and CuTsPc) in LbL films. Characterization of the surface morphology, roughness and other physicochemical properties of nanostructured films were carried out by UV-Vis and Infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and electrical measurements. The obtained results demonstrated that the growth of Au@PAH/MTsPc LbL films was successfully achieved and therefore these films could be used in sensing and biosensing applications.

**Keywords:** Electronic tongue; LbL films; Gold nanoparticles.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sensores e biossensores baseados em filmes nanoestruturados tem se mostrado como uma ferramenta muito eficaz para a análise de líquidos, poluentes e contaminantes, de-

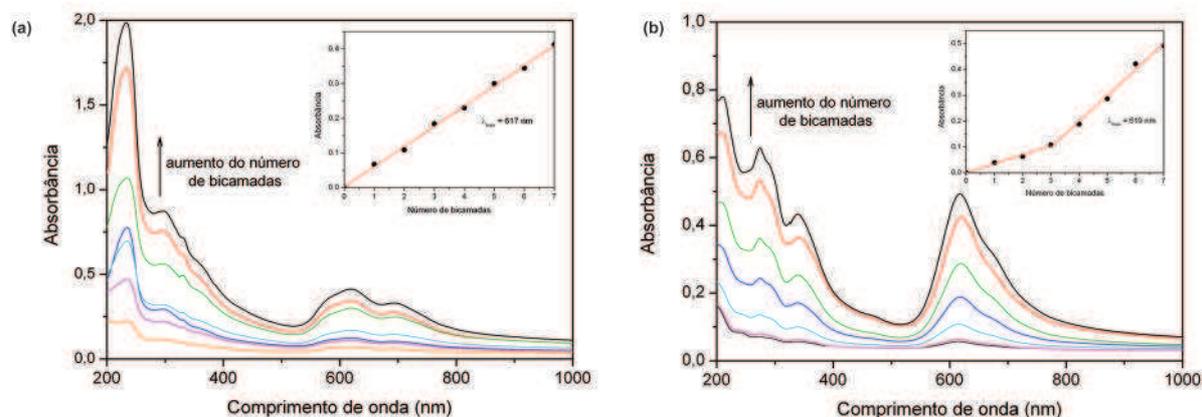
vido à sua versatilidade e sensibilidade. (ŚLIWINŚKA et al., 2014). A alta sensibilidade desses sistemas está relacionada com a natureza nanoestruturada dos filmes, a qual permite um contato íntimo entre a camada sensível e a substância de interesse (analito). (RIUL et al., 2010) Vários tipos de materiais têm sido utilizados como camadas sensíveis, incluindo polímeros semicondutores sintéticos e polímeros naturais, no entanto, faz-se necessário o desenvolvimento de novos materiais para melhorar ainda mais a sensibilidade dos sensores. Neste sentido, neste trabalho apresentamos a síntese, funcionalização e caracterização de nanopartículas de ouro com poli(cloridrato de alilamina) e a utilização deste material juntamente com ftalocianinas para fabricação de filmes automontados para modificação de eletrodos interdigitados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nanopartículas de ouro foram sintetizadas adicionando-se, sob agitação, uma solução de  $\text{NaBH}_4$  à uma mistura contendo PAH e  $\text{HAuCl}_4$ . Após a obtenção e caracterização das nanopartículas, os sensores foram preparados a partir da deposição de bicamadas poliméricas sobre eletrodos interdigitados de platina por meio da técnica de automontagem (LbL). Nesta técnica, camadas alternadas do polícatión ( $\text{Au@PAH}$  ou PAH) e do poliânion (ftalocianina de cobre -  $\text{CuTsPc}$  ou ftalocianina de níquel -  $\text{NiTsPc}$ ) foram depositadas sobre o substrato através de imersões sucessivas nas respectivas soluções. Os sensores obtidos foram caracterizados utilizando-se as técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e do Infravermelho (FTIR), microscopia de força atômica (AFM) e medidas elétricas.

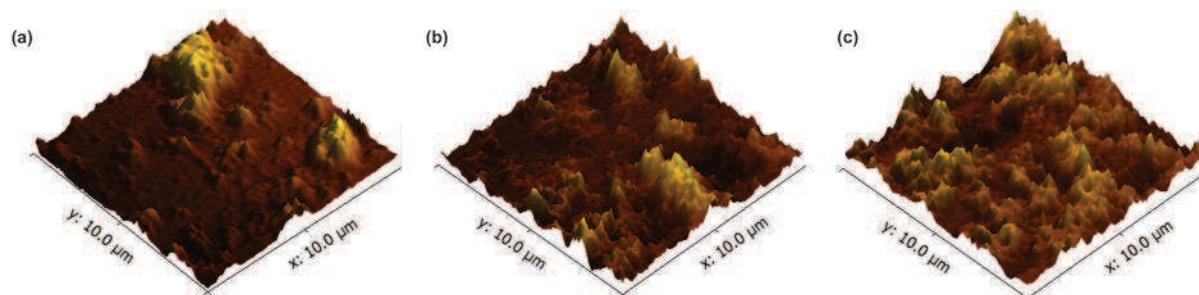
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O monitoramento do crescimento dos filmes foi feito através da deposição de 0 a 7 bicamadas de  $\text{Au@PAH/CuTsPc}$  e  $\text{Au@PAH/NiTsPc}$  sob substratos de quartzo. Na Figura 1 pode-se observar um aumento do valor da absorbância em função do número de bicamadas depositadas. Através do monitoramento da banda centrada em torno de 615 nm, atribuída às transições  $\pi-\pi^*$ , é possível observar uma dependência linear da absorção com o número de bicamadas depositadas para os dois filmes, indicando um crescimento uniforme do filme sobre o substrato.



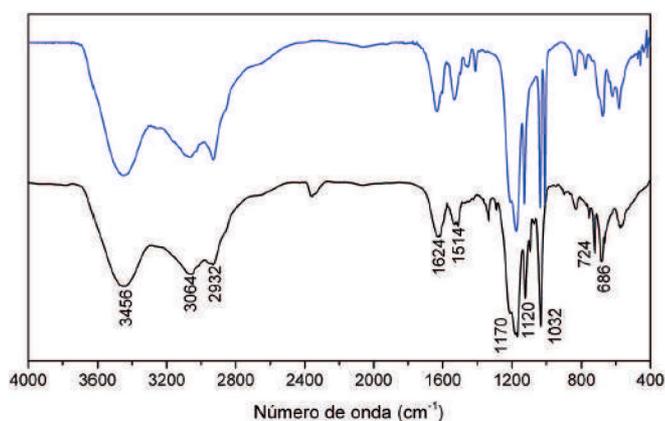
**Figura 1.** Espectro de absorção na região do UV-Vis para diferentes números de bicamadas ( $n=1$  a  $7$ ) dos filmes de (a)  $\text{Au@PAH/CuTsPc}$  e (b)  $\text{Au@PAH/NiTsPc}$ . Inset: variação da absorção (considerando a banda em 617 e 619 nm) em função do número de bicamadas.

O crescimento e a formação dos filmes nanoestruturados também foram analisados por imagens de AFM em uma área de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , como mostrado na Figura 2. As imagens obtidas mostraram que tanto a rugosidade quanto a espessura dos dois sistemas aumentaram com o número de bicamadas, conforme esperado.



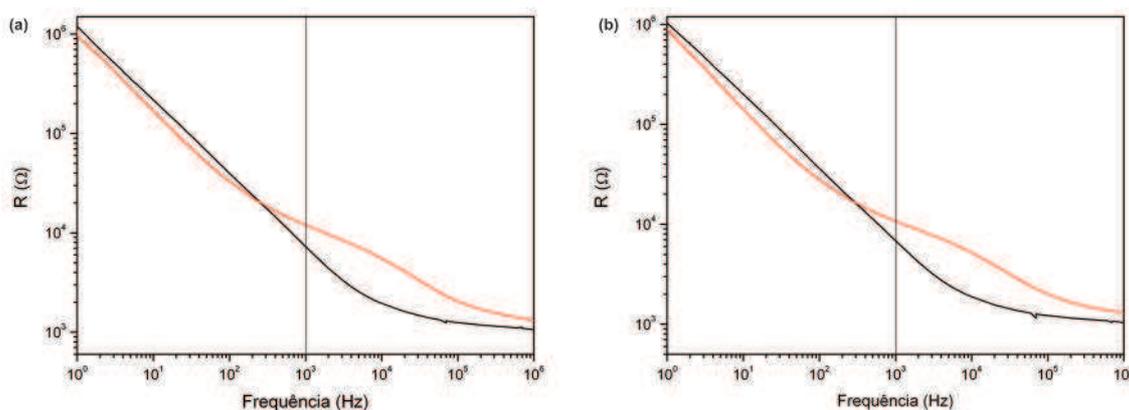
**Figura 2.** Imagens de AFM dos filmes de 3, 5 e 7 bicamadas de Au@PAH/CuTsPc.

De acordo com dados de FTIR (Figura 3), pode-se observar a presença de bandas referentes às deformações dos policátions e dos poliânions, confirmando a formação do filme. Por essa técnica, pode-se verificar que o crescimento dos filmes LbL é conduzido por interações eletrostáticas entre os grupamentos  $\text{SO}^{3-}$  das ftalocianinas e os grupos  $\text{NH}_3^+$  do PAH.



**Figura 3.** Espectro de FTIR dos filmes formados por 15 bicamadas de Au@PAH/CuTsPc (azul) Au@PAH/NiTsPc (preto).

O comportamento elétrico dos filmes automontados obtidos foi avaliado através de medidas de impedância elétrica (Figura 4), na faixa de 1 Hz a 1 MHz, e os resultados revelaram uma melhora da resposta resistiva do material, devido à presença de nanopartículas de ouro.



**Figura 4.** Resposta elétrica (resistência), dos eletrodos interdigitados modificados com filmes contendo (linha preta) ou não (linha vermelha) Au@PAH. Filmes usando como poliânion (a) CuTsPc e (b) NiTsPc.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho mostrou-se que utilizando-se a técnica de automontagem foi possível funcionalizar com sucesso a superfície de eletrodos interdigitados com nanopartículas de ouro e ftalocianinas

obtendo-se filmes poliméricos uniformes. Estes sensores automontados serão utilizados como camada sensível para aplicação sensorial em sistemas baseados na LE.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 2012/23880-3), CNPq e à EMBRAPA pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

RIUL, A.; DANTAS, C. A. R.; MIYAZAKI, C. M.; OLIVEIRA Jr., O. N.; MATTOSO, L. H. C. Recent advances in electronic tongues. *Analyst*, v. 135, p. 2481-495, 2010.

SŁIWINŚKA, M.; WISNIEWSKA, P.; DYMERSKI, T.; NAMIESŃNIK, J.; WARDENCKI, W. Food Analysis Using Artificial Senses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 62, p. 1423-1448, 2014.

---

## NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE BLENDA PA6/PAH PARA APLICAÇÕES EM SENSORES QUÍMICOS

\*Luiza A. Mercante, Vanessa P. Scagion, Daniel S. Correa, Luiz Henrique C. Mattoso

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação (CNPDIA), São Carlos, SP.

\*lamercente@gmail.com

**Classificação:** Sensores e Biossensores.

### Resumo

A eletrofiacção é uma técnica que vem sendo muito utilizada para a fabricação de micro- e nanofibras, devido à sua versatilidade e potencial para aplicações em diversos campos. As fibras fiadas por este processo oferecem várias vantagens, como elevada área de superfície em relação ao volume, alta porosidade e a capacidade de manipular a composição de nanofibras, a fim de obter as propriedades e funções desejadas. Neste trabalho, foi investigada a eletrofiacção de blendas de poliamida 6 (PA6) com poli(cloridrato de alilamina) (PAH) para a obtenção de nanofibras para aplicação em sensores químicos. Foram investigados os efeitos da concentração da poliamida 6, da tensão e da distância da agulha ao coletor no processo de obtenção das fibras. As nanofibras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

**Palavras-chave:** Eletrofiacção; Nanofibras; Blendas poliméricas.

### ELECTROSPUN NANOFIBERS OF PA6/PAH BLENDS FOR CHEMICAL SENSOR APPLICATIONS

#### Abstract

The electrospinning is recognized as an efficient technique for the fabrication of polymeric micro- and nanofibers due to its versatility and potential for applications in many fields. The fibers spun by this process offers several advantages such as high surface area relative to volume, high porosity and the ability to manipulate the composition of nanofibers in order to obtain the desired properties and functions. In this work, we investigated the electrospinning of polyamide 6 (PA6)/poly(allylamine hydrochloride) (PAH) to obtain nanofibers for chemical sensors. The effects of PA6 concentration, the voltage and the distance between the needle and fiber collector were investigated. The nanofibers obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR).

**Keywords:** Electrospinning; Nanofibers; Polymeric Blends.