

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

UTILIZAÇÃO DE NANOSSENSORES DE CANTILEVERS PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

C. Steffens^{1,2*}, A. Manzoli¹, R. D. Snadoval^{1,2}, F. L. Leite², O. Fatibello², P. S.P. Herrmann¹

1- Laboratório Nacional de Nanotecnologia - Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP 13560-970, Brasil

2- Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), SP 13565-905, Brasil

claristeffens@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC2 **Plano de Ação:** PA3

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos nanossensores de microcantilever funcionalizados com polianilina, no estado de oxidação esmeraldina, para detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs). Os nanossensores de cantilevers funcionalizados apresentaram uma excelente resposta aos COVs, indicando que a camada sensível foi adequada para detecção desses voláteis. A sensibilidade dos nanossensores de microcantilever funcionalizados aos COVs aumentou com o aumento da polaridade do volátil, assim o composto que apresentou maior sensibilidade foi o metanol.

Palavras-chave: nanossensores, cantilevers, polianilina, compostos orgânicos voláteis.

Introdução

O crescente interesse no desenvolvimento de nano-dispositivos nos últimos anos deve-se ao grande potencial de aplicação em diversas áreas como controle ambiental com monitoramento de vapores químicos agricultura de precisão segundo NUGAEVA et al.(2005) biotecnologia e ZHANG et al. (2007) e no agronegócio. O mercado de MEMS (sistemas microeletromecânicos) gerou uma receita de US\$ 6,9 bilhões em 2009 e, estima-se que esse mercado alcance US\$ 8 bilhões em 2010, com um crescimento de 13% nos próximos 5 anos (Market Trends, 2012). Dessa forma, o mercado de nanossensores está em expansão, com grande potencial para o desenvolvimento tecnológico.

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas objetivando revolucionar a precisão e a sensibilidade desses sensores, sendo que a maioria dos sensores de gases existentes é baseada no princípio de detecção resistiva e/ou capacitiva.

Algumas de suas características, tais como, a baixa taxa de detecção, tamanho, tempo de resposta lento, longos períodos de recuperação e rápida saturação são limitantes para a sua utilização. Uma alternativa para superar estas dificuldades seria a utilização de sensores que empregam a detecção da deflexão de um microcantilever funcionalizado com polímeros

condutores. O desenvolvimento desses microcantilevers funcionalizados representa um papel fundamental para o estabelecimento de tecnologias eficientes, para detecção de vapores químicos com grande precisão. A funcionalização é a etapa chave para o sucesso desses sensores, uma vez que os polímeros condutores, na presença de determinadas substâncias, podem sofrer alterações físicas e estruturais, devido às variações em seus estados de oxidação. Desta forma este trabalho teve como objetivo desenvolver nanossensores de microcantilever funcionalizados com polianilina, no estado de oxidação esmeraldina, para detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs).

Materiais e métodos

Neste trabalho, utilizou-se cantilevers de silício (Si) com módulo de Young de $E = 1,3 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, no plano <100> de sua estrutura cristalina. Os cantilevers foram adquiridos comercialmente (NT-MDT), com as seguintes especificações do fabricante: frequência de ressonância entre 4,0 - 17,0 ($\pm 13,0$) kHz e constante de mola de 0,03-0,13 N/m. A funcionalização da superfície com polianilina foi realizada conforme descrito por Steffens (2012) (STEFFENS, 2012). A deflexão dos sensores foi medida em voltagem, com resolução de miliVolts

(mV), proveniente do sinal do fotodetector, a qual foi convertida em nanômetros após a obtenção do valor de sensibilidade do sistema (microcantilever, piezo, fotodiodo). Todas as medidas de deflexão foram realizadas no modo estático.

A resposta dos nanossensores aos diferentes COVs foi investigada utilizando-se diferentes concentrações de 0 a 1000 ppmv (0, 100, 250, 500, 750 e 1000 ppmv) do volátil, sendo que a sequência de exposição dos sensores aos voláteis foi dada considerando a ordem de polaridade, do polar para o não polar, pois os compostos não polares podem degradar a camada sensível, interferindo no desempenho do sensor. Os voláteis utilizados foram: metanol, etanol, acetona, propanol, diclorometano, hexano e tolueno, adquiridos da Sigma Aldrich, com grau analítico PA.

Resultados e discussão

Sensores para vapores de solventes com grande limite de detecção e que sejam confiáveis são importantes na tecnologia de processo químico, por exemplo, para o manuseio seguro durante a armazenagem e o transporte de grandes quantidades de solventes; em alimentos para avaliar a contaminação, o grau de amadurecimento de frutas, hortaliças e vegetais. A resposta dos sensores a diferentes vapores saturados dos COVs foram avaliadas tanto em umidade e em temperatura constantes, obtendo-se, assim, a linha de base dos sensores. Os dados de deflexão foram obtidos a cada 30 segundos, sendo todas as medidas realizadas em triplicata. Posteriormente a obtenção da linha de base, o volátil foi inserido na câmara com auxílio de uma seringa (Hamilton). Entre cada concentração do mesmo volátil, foi realizada uma limpeza com gás nitrogênio para remover a concentração do volátil da câmara.

A sensibilidade dos nanossensores foi obtida por meio do coeficiente angular da concentração *versus* deflexão, onde também foi possível obter um ótimo coeficiente de correlação (R^2). A deflexão dos sensores aos COVs pode ser correlacionada às diferenças na estrutura química do volátil, bem como o comprimento da cadeia e a natureza dielétrica das moléculas (STEFFENS, 2009). O sensor de microcantilever funcionalizado mostrou a maior sensibilidade ao metanol, que pode estar relacionado ao pequeno tamanho da molécula do volátil facilitando a sua

interação e difusão na matriz polimérica (ATHAWALE, 2000). A maior polaridade, constante dielétrica (capacidade de separar as cargas) e força eluente do metanol, facilitam a sua interação com os átomos de nitrogênio da polianilina da camada sensível, ocasionando uma maior expansão ou inchamento das cadeias poliméricas, aumentando a sensibilidade do sensor (Fig. 1).

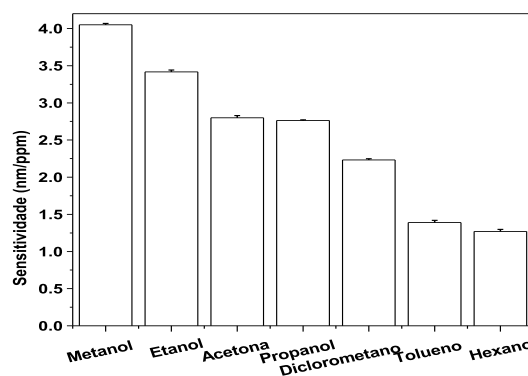


Fig. 1: Sensibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes COVs na faixa linear de 0 a 1000 ppm_v.

Podem ser observados que a sensibilidade dos sensores de microcantilever funcionalizados em relação aos COVs aumentou com o aumento de polaridade, com exceção do volátil acetona. A sensibilidade da acetona foi maior que a do propanol, apesar de ter uma polaridade menor, devido a sua pressão de vapor, que é a medida de quão volátil é o solvente, ser maior.

Foi observada, com os sensores de microcantilever, uma faixa de limite de detecção entre 17 – 42 ppm_v para os diferentes voláteis analisados, Tab. 1. O limite mínimo de detecção foi obtido para o propanol. Dong *et al.* (2010) estimaram uma mínima detecção de 10 ppm_v aos COVs com sensores de gás desenvolvidos com microcantilevers funcionalizados com diferentes polímeros poli(óxido de etileno) (PEO), poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(etileno-co-acetato de vinila) (PEVA). Os resultados de limite de detecção obtidos no presente trabalho corroboram com os obtidos por Dong *et al.* Assim, pôde-se avaliar que os nanossensores de microcantilevers, funcionalizados com polianilina, mostraram excelentes sensibilidade e limite de detecção aos COVs.

Tab 1: Valores das sensibilidade, limites de detecção e coeficiente de correlação dos nanossensores funcionalizados aos COVs.

Voláteis	R ²	Sensitividade (nm/ppm _v)	Limite de detecção (ppm _v)
Metanol	0,99	4,05 ± 0,02	20
Etanol	0,99	3,42 ± 0,03	37
Propanol	0,99	2,49 ± 0,01	17
Acetona	0,99	2,70 ± 0,03	28
Diclorometano	0,99	2,23 ± 0,02	17
Tolueno	0,99	1,39 ± 0,03	42
Hexano	0,99	1,27 ± 0,03	19

Observou-se um aumento da resposta de deflexão dos nanossensores ao aumento da concentração do volátil dentro da câmara de medida. É interessante notar que os sensores de cantilevers funcionalizados apresentaram uma deflexão compressiva a todos os COVs, ou seja, os microcantilevers deflexionaram-se para baixo. A resposta dos sensores aos voláteis foi repetitiva, rápida, reversível, sendo possível a obtenção de uma boa estabilidade na linha de base para cada volátil analisado.

Conclusões

A camada ativa de polianilina depositada sobre o sensor foi adequada para a detecção dos COVs, observando uma faixa de limite de detecção do sensor de microcantilever exposto aos voláteis de 17-42 ppm_v.

A sensibilidade do sensor de microcantilever funcionalizado aos COVs aumentou com o aumento da polaridade, com exceção do volátil acetona, sendo que o sensor mostrou maior sensibilidade ao volátil metanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa. FAPESP projeto n° 2009/08244-0 e ao INCT-NAMITEC projeto n° 573738/2008-4.

Referências

- ATHAWALE, A. A.; KULKARNI, M. V. Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.67, p. 173–177, 2000.
- DONG, Y.; WEI, G.; ZHOU, Q.; ZHENG, Y.; YOU, Z. Characterization of the gas sensors based on polymer-coated resonant microcantilevers for the detection of volatile organic compounds. *Analytica Chimica Acta*, v.671, p. 85-91, 2010.
- Market Trends. Status of the MEMS Industry. Disponível em http://www.sensorsportal.com/HTML/Status_of_MEMS_Industry.htm. Acesso em 29/03/2012.
- NUGAEVA, N.; GFELLER, K. Y.; BACKMANN, N.; LANG, H. P.; DUGGELIN, M.; HEGNER, M. Micromechanical cantilever array sensors for selective fungal immobilization and fast growth detection. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 21, p. 849–856, 2005.
- ZHANG, R.; BEST, A.; BERGER, R.; CHERIAN, S.; LORENZONI, S.; MACIS, E.; RAITERI, R.; CAIN, R. Multiwell micromechanical cantilever array reader for biotechnology. *Review of Scientific Instruments*, v. 78, p. 7, 2007.
- STEFFENS, C. Desenvolvimento de microcantilever funcionalizado com polímero condutor para a detecção de compostos orgânicos voláteis e umidade relativa. 180p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012
- STEFFENS, C. Desenvolvimento e caracterização de sensores de gases em nariz eletrônico para avaliação de compostos orgânicos voláteis com potencial aplicação no amadurecimento de frutas. 2009, 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões Campus Erechim, Rio Grande do Sul, 2009.