

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

MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PARA APLICAÇÃO EM UMA LÍNGUA ELETRÔNICA ACOPLADA A UM SISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO PARA DETECÇÃO DO PESTICIDA PARAOXON.

Vanessa P. Scagion^{1,2}, Juliano E. Oliveira², Viviane Grassi², Daniel S. Corrêa², Luiz H. C. Mattoso²

¹Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

²Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

vanessa.scagion@gmail.com

Projeto Componente: PC2 Plano de Ação: PA2

Resumo

A preocupação sobre a contaminação de águas com pesticidas tem motivado o desenvolvimento de novos métodos de análise da qualidade destas. Este estudo relata a utilização de sensores interdigitados de grafite, modificados com nanofibras de nylon recobertos com camadas de polipirrol (PPy) e poli(o-etoxianilina) (POEA), como unidades sensitivas de uma língua eletrônica acoplado a um sistema de análise em fluxo, utilizados para analisar pesticidas em amostras de água. Os resultados demonstram a capacidade do sistema para avaliar a qualidade da água em relação à contaminação por agrotóxicos.

Palavras-chave: Língua eletrônica; Paraoxon; Eletrofição.

Publicações relacionadas

Oliveira, J. E. ; Scagion, V. P. ; Grassi, V. ; Correa, D. S. ; Mattoso, L. H. C. Modification of electrospun nylon nanofibers using layer-by-layer films for application in flow injection electronic tongue: detection of paraoxon pesticide in corn crop. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, v. 171, p. 249-255, 2012.

Introdução

Devido ao aumento populacional e o avanço tecnológico, os recursos hídricos vem sendo utilizados de maneiras não sustentável, o qual vem sofrendo significativa contaminação por diversos tipos de resíduos como os agrotóxicos empregados na agricultura (Dyminski, Paterno *et al.*, 2006). Consequentemente faz-se necessário busca novos métodos de análise e aperfeiçoamento dos já existentes para análise de água (Ferreira, Pereira *et al.*, 2007). Estes buscam analisar traços de contaminantes e seus efeitos nos ambientes aquáticos. Neste contexto, este trabalho visou o desenvolvimento de sensores interdigitados de grafite impressos em substratos de PET (politereftalato de etileno) (Venancio, Mattoso *et al.*, 2008) modificados com nanofibras de poliamidas (Nylon 6), obtidas pelo método de eletrofição com sobreposição de bicamadas de polímeros condutores (POEA - poli(o-etoxianilina) \ PPY - polipirrol).

A técnica de obtenção das nanofibras é a eletrofição (Reneker e Chun, 1996), a qual pode

ser definida como um processo que emprega forças eletrostáticas para estirar um jato de solução polimérica para a produção de micro e nanofibras (S. Chigome, N. Torto, 2011). Devido à grande versatilidade da técnica é possível se obter os mais diversos tipos de fibras com excelentes propriedades através de simples ajustes nas variáveis de processo. Os eletrodos modificados com nanofibras tem sua área superficial aumentada cerca de 1 a 2 ordens de magnitude maior do que a de filmes contínuos

A técnica de automontagem LbL (L.Z. Zheng, et al, 2006) é um método muito poderoso na obtenção de filmes poliméricos nanoestruturados, a qual envolve a adsorção alternada de polímeros nanoestruturados sobre um substrato.

Língua eletrônica acopladas em análise de fluxo tem sido investigada como um complemento às técnicas analíticas convencionais de análise de líquidos. A inserção rápida de um reprodutível e um pequeno volume de amostra padra ou no sistema de injeção de fluxo permite o processamento de um grande número de amostras numa pequeno período de tempo (E.J. Llorent-

Martinez, 2011). Além disso, os eletrodos interdigitados de grafite em polietileno tereftalato (PET) são de custo baixo (A. Manzoli, 2011).

O monitoramento das águas por sensores é uma alternativa interessante quando incorporado ao sistema de tratamento de águas, em que eventuais deteriorações da qualidade da água na fonte de abastecimento, podem ser prontamente detectadas, possibilitando correções no procedimento de tratamento e evitando que uma água de má qualidade seja fornecida à população.

Assim, os sensores desenvolvidos neste trabalho foram empregados no monitoramento da qualidade de águas, desde as minerais até amostras reais de águas oriundas da lavagem de milho contaminados com o pesticida Paraoxon, o qual é bastante empregado nas culturas agrícolas.

Materiais e métodos

As fibras foram obtidas através de soluções de polímero de PA 6 em ácido fórmico (20.% m/v) e os parâmetros foram: taxa de injeção de 10 μ L/min, tensão de 20 kV, distância de trabalho de 5 cm, diâmetro da agulha de 0,7 mm e o tempo de deposição de 2 min.

A língua eletrônica para análises de águas empregada nesta etapa do trabalho era consistida por eletrodos interdigitados recoberto apenas com nanofibras de nylon e eletrodos, e com 1; 3; 5 e 9 bicamadas de POEA/PPY, obtidos pela técnica LbL.

Foram realizadas medidas de resistência e capacitância utilizando-se um analisador de impedância Solartron 1260. Dezesete amostras de água foram selecionadas e testadas na língua eletrônica, cujos dados experimentais foram tratados e analisados por análise de componentes principais (PCA).

Resultados e discussão

Os dados obtidos referentes às medidas de resistência elétrica, para a frequência de 1KHz, foram empregadas na obtenção das diferentes PCAs 200 mV foram coletados para serem empregados na análise de PCA, mostrados na Fig. 1. Os resultados de PCA mostrados na Fig.1 confirmam a boa discriminação entre os grupos, e indicam a existência de uma correlação entre o primeiro componente PC1 e do tipo de água (potável e contaminada com paraoxon). Além disso, as amostras contendo paraoxon também são separados dentro do seu grupo (2,5 ppb, 5 ppb e

7,5 ppb em um grupo e, Cont 1, Cont2 e Cont 3 em um outro grupo). Na PCA (Fig.1), os clusters Cont 1-3 e branco 1-3 são bem separados, indicando claramente a existência de um padrão de reconhecimento que se baseia não só na amostra de lavagem do milho, mas também na presença paraoxon nas amostras de água. O cluster Cont 1-3 está localizado entre o conjunto de águas potáveis e de amostras de água contaminada artificialmente com paraoxon (2,5 ppb, 5 ppb e 7,5 ppb). Quanto ao eixo da PC1, amostras de água potável estão localizadas principalmente na região negativa da PC1, enquanto que as amostras de água de lavagem de milho contaminado com paraoxon pesticidas (Cont 1-3), e as amostras que contêm soluções preparadas de paraoxon (2,5 ppb, 5 ppb e 7,5 ppb) estão localizados principalmente na região positiva do PC1. O conjunto de amostras de água de B1-3 está localizado na região negativa do PC2. Vale lembrar que a variância dos dados foi, em grande parte, responsável pelo PC1 + PC2 (93%).

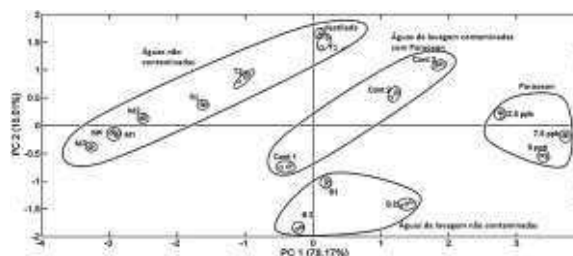


Fig.1 PCA das amostras analisadas utilizando as resistências obtidas em 1 kHz e tensão de 200 mV. M1, M2, M3 e M4, amostras de águas minerais; T1 e T2, amostras de águas tratadas; Rio, amostra de água de rio local; destilada; B1, B2 e B3, amostras de água de lavagem sem o pesticida; 2.5 ppb, 5 ppb e 7.5 ppb, águas não potáveis contaminadas com 2.5, 5 e 7.5 ppb do pesticida; e Cont 1, Cont 2 e Cont 3, águas de lavagem reais contaminadas com o pesticida.

Conclusões

Nossos resultados mostram que o conjunto de sensores, recobertos com mantas de nanofibras de nylon eletrofiadas revestidas com diferentes camadas de POEA/PPY, foi capaz de detectar e avaliar parâmetros da potabilidade de águas de diferentes fontes, incluindo amostras contaminadas com em relação ao pesticidas paraoxon. Este trabalho é uma nova abordagem capaz de indicar a presença de pesticidas

empregados em atividades da agricultura em águas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

DYMINSKI, D. S. et al. Correlation between human panel and electronic tongue responses on the analysis of commercial sweeteners. *Sensor Letters*, v. 4, n. 4, p. 403-408, Dec 2006. ISSN 1546-198X.

FERREIRA, E. J. et al. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. *Electronics Letters*, v. 43, n. 21, p. 1138-1140, Oct 2007. ISSN 0013-5194.

VENANCIO, E. C. et al. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, "throw-away" sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 130, n. 2, p. 723-729, Mar 2008. ISSN 0925-4005.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, v. 7, n. 3, p. 216-223, Sep 1996. ISSN 0957-4484.

CHIGOME, S., TORTO, N. A review of opportunities for electrospun nanofibers in analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta* 706 (2011) 25–36.

MARX, S., JOSE, M.V., ANDERSEN, J.D., RUSSELL, A.J., Electrospun gold nanofiber electrodes for biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 2981–2986.

DING, B., KIM, J., MIYAZAKI, Y., SHIRATORI, S., Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection, *Sens. Actuators B: Chem.* 101 (2004) 373–380.

AUSSAWASATHIEN, D., DONG J.H., DAI L, Electrospun polymer nanofiber sensors, *Synth. Met.* 154 (2005) 37–40.

CARVALHO, E. R. et al. Sensorial system to detect chloroform in water. *Sensor Letters*, v. 4, n. 2, p. 129-134, Jun 2006. ISSN 1546-198X.

MORENO I CODINACHS, L. et al. Electronic integrated multisensor tongue applied to grape juice and wine analysis. *Analyst*, v. 133, n. 10, p. 1440-1448, 2008. ISSN 0003-2654.