

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Tese de Doutorado

Sensores de Voláteis Baseados na Mudança de
Propriedades Dielétricas

George Carlos do Nascimento
IITEP - Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco

Orientadores:

Prof. Celso Pinto de Melo
Departamento de Física

Profa. Rosa Souto Maior
Departamento de Química Fundamental

Recife, fevereiro de 2003

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma participaram do processo de desenvolvimento deste trabalho. Em particular aos meus orientadores por terem disponibilizado equipamentos de análise e seus laboratórios, cedido amostras, reagentes e materiais diversos. Além de tudo, ao Prof. Celso por ter acreditado na minha possibilidade de desenvolvimento de sensores de voláteis, estabelecendo assim os rumos principais da minha atividade acadêmica, e ainda pela sua imensa paciência e disponibilidade na correção e aperfeiçoamento deste trabalho. À profa Rosa pela sua dedicação e orientação no meu aprendizado de química, e ainda pelo seu incentivo a melhor forma de conclusão deste trabalho, além da sua permanente disponibilidade para discussões na área da química.

Agradeço ao Prof. Mário Engelsberg (grupo de Ressonância Magnética Nuclear, Dep. de Física, UFPE) por ter gentilmente disponibilizado um analisador de impedâncias – HP4191A (Hewlett Packard, EUA) para a caracterização inicial de alguns materiais sensores dielétricos. E a todos os amigos que participaram diretamente ou não nas diversas etapas deste trabalho.

À minha esposa Valéria e aos meus três filhos pela compreensão e paciência para com essa minha atividade acadêmica.

Finalmente agradeço ao órgão de fomento CAPES que financiou diretamente este trabalho por meio de uma bolsa de estudos, e a outros órgãos como CNPq, FINEP e FACEPE que de alguma forma tornaram possível a existência dos laboratórios que utilizei no desenvolvimento deste trabalho, e aos diretores ITEP por haverem liberado o meu horário de expediente durante alguns meses para a dedicação a esta tese.

Sumário

- 1 *Introdução*
- 2 *Percepção de odores*
 - 2.1 *Estudos do mecanismo da olfação*
 - 2.2 *Sistema de olfação dos seres humanos*
 - 2.3 *Guia para o desenvolvimento de sensores de voláteis*
- 3 *Desenvolvimento de sensores químicos de voláteis*
 - 3.1 *Adsorção e desorção de voláteis (gás) em superfícies*
 - 3.2 *Contatos elétricos com polímeros condutores*
 - 3.3 *Materiais orgânicos e seu uso em sensores de voláteis*
 - 3.4 *Sensor dielétrico de voláteis baseado no poli(3-etil tiofeno acetato de etila)*
 - 3.5 *Espectro de impedância para alguns polímeros condutores*
 - 3.6 *Envelhecimento de polímeros condutores*
 - Efeitos de dopagem no polihexadeciltiofeno*
 - Efeitos de desdopagem no polipirrol depositado sobre vidro*
 - 3.7 *Técnica da automontagem na preparação de filmes (ultra) finos*
 - 3.8 *Sensores de voláteis baseados em propriedades dielétricas*
 - Medidas de capacitância*
 - 3.9 *Sensores capacitivos em sílica gel porosa*
 - Preparação de pastilhas de sílica gel*
 - Medidas da capacitância de pastilhas em sílica gel*
 - Resposta na interação com voláteis*
- 4 *Sensores baseados em propriedades dielétricas*
 - 4.1 *Introdução*
 - 4.2 *Relaxação dielétrica em materiais*
 - 4.3 *Método e construção de dispositivos*
 - 4.4 *Resultados preliminares na interação com voláteis*
 - 4.5 *Interação dos sensores com voláteis padrão*
 - 4.6 *Efeito da hidratação nos sensores*

- 5 *Circuito eletrônico de um protótipo*
- 6 *Aplicações e perspectivas dos sensores dielétricos*
 - 6.1 *Detector de vazamentos de voláteis inflamáveis*
 - 6.2 *Bafômetro*
 - 6.3 *Nariz eletrônico*
 - 6.4 *Perspectivas*
- 7 *Etapa experimental*
 - 7.1 *Gerador de voláteis padrão*
 - Método*
 - Medidor de fluxo*
 - Sistema de testes*
 - Geração de vapores de água*
 - 7.2 *Síntese do poli(3-etil tiofeno acetato) (P3ETA).*
 - 7.3 *Sistema de detecção de voláteis utilizando o P3ETA*
 - 7.4 *Polimerização do polipirrol na superfície do vidro*
 - 7.5 *Técnica de automontagem*
 - Preparação dos substratos*
 - Preparação de Multicamadas do sistema polihexadeciltiofeno/politiofeno ácido acético (PHDT/P3ETA)*
 - 7.6 *Deposição de polipirrol na sílica gel porosa*
 - 7.7 *Imobilização de Moléculas na Sílica*
 - Silanização da sílica gel porosa*
 - Imobilização de moléculas na sílica silanizada*
 - Imobilização do poliestireno sulfonato na sílica silanizada*
 - Imobilização do ácido behênico na sílica silanizada*
 - Imobilização do “Alojarjado de Metila” na sílica silanizada*
 - Imobilização do ácido carmínico na sílica silanizada*
 - Caracterização das moléculas imobilizadas*
- 8 *Conclusão*
- 9 *Referências Bibliográficas*
- 10 *Apendice I - Publicação*
- 11 *Apendice II – Diagrama elétrico de um detector de compostos orgânicos voláteis.*

Índice abreviado das figuras e tabelas

- Figura 1. Corte sagital da cabeça humana.*
- Figura 2. Analogia entre o sistema de olfação humana e um nariz eletrônico.*
- Figura 3. Medidas da resistência transversal em função da pressão.*
- Figura 4. Sistema para identificação de voláteis utilizando 14 sensores.*
- Figura 5. Fórmula do poli(3- tiofeno acetato de etila) (P3ETA).*
- Figura 6. Interação do P3ETA com vapores de etanol.*
- Figura 7. Evolução da impedância do P3ETA em 10Hz.*
- Figura 8. Fórmula química do polihexiltiofeno e polihexadeciltiofeno.*
- Figura 9. Espectro de impedância do polihexiltiofeno e polihexadeciltiofeno.*
- Figura 10. Exemplo de um circuito elétrico ressonante do tipo “RLC paralelo”.*
- Figura 11. Espectro de adsorção de uma solução de polihexadecil tiofeno.*
- Figura 12. Dispositivo confeccionado para os testes de envelhecimento em filmes.*
- Figura 13. Variação das medidas de resistência em filmes finos de polipirrol.*
- Figura 14. Espectro UV-Vis do sistema PHDT/P3ETA.*
- Figura 15. Configuração do capacitor para o desenvolvimento de sensores.*
- Figura 16. Circuito elétrico equivalente para o dispositivo sensor capacitivo.*
- Figura 17. Configuração de um capacitor planar.*
- Figura 18. Pastilhas de sílica gel porosa com diferentes graus de deposições.*
- Figura 19. Sensor capacitor pronto para testes de interação com voláteis.*
- Figura 20. Comparação do comportamento do sensor capacitivo de sílica gel com o de um capacitor comercial de cerâmica.*
- Figura 21. Comparação da dissipação ($tg\delta$) do sensor capacitivo com o de um capacitor de cerâmica.*
- Figura 22. Comportamento dielétrico do sensor Si01 como resultado da interação com água evaporada à temperatura ambiente.*
- Figura 23. Comparação dos valores de capacitância do sensor Si01 com os mesmos obtidos após um dia.*
- Figura 24. Resposta dos sensores dielétricos durante a interação com alguns voláteis.*
- Figura 25. Configuração interna de um dispositivo sensor MOS- FET.*
- Figura 26. Efeito da aplicação de um campo elétrico externo.*

Figura 27. Efeito da aplicação de um campo elétrico em moléculas longas.

Figura 28. Movimento molecular tipo manivela em segmentos de cadeias poliméricas.

Figura 29. Exemplo de relaxação alfa e beta para o poli-t-butil metacrilato.

Figura 30. Aspecto de um dos dispositivos dielétricos baseados na imobilização de moléculas na sílica gel porosa.

Figura 31. Resposta preliminar do sensor baseado na imobilização de MeO na sílica, na presença de vários voláteis.

Figura 32. Seqüência de voláteis aplicada nos sensores.

Figura 33. Interação com do sensor “MeO” com o etanol, evidenciando as regiões utilizadas para o cálculo de normalização.

Figura 34. Sobreposição das respostas de todos os sensores com o metanol.

Figura 35. Sobreposição das respostas de todos os sensores com o etanol.

Figura 36. Sobreposição das respostas de todos os sensores com a acetona.

Figura 37. Sobreposição das respostas de todos os sensores com o acetato de etila.

Figura 38. Gráfico polar construído com a resposta dos sensores aos voláteis.

Figura 39. Efeito da sensibilidade ao metanol em função da hidratação no sensor MeO.

Figura 40. Registro simultâneo da capacitância e da dissipação no sensor MeO durante a exposição aos teores de umidade relativa de 10% e 75%.

Figura 41. Diagrama em blocos de um sistema eletrônico para a detecção de voláteis

Figura 42. Estágio inicial na construção do protótipo.

Figura 43. Teste de um sensor dielétrico baseado no uso da montmorilonita.

Figura 44. Geração de voláteis padrões utilizando um erlemeyer de 125ml.

Figura 45. Configuração do medidor de pressão utilizado para monitorar o fluxo de ar.

Figura 46. Diagrama em bloco do sistema de testes.

Figura 47. Diagrama em bloco do sistema de testes configurado para gerar umidade.

Figura 48. Resultado da sobreposição das leituras de umidade.

Figura 49. Resumo do método adotado para o processo de medição de impedância.

Figura 50. Esquema do processo para a obtenção dos sinais de interação com voláteis.

Figura 51. Diagrama em blocos do sistema para a medição de impedâncias.

Figura 52. Etapas no processo de deposição do polipirrol sobre a sílica gel.

Figura 53. Provável mecanismo de silanização da sílica gel.

Figura 54. Provável mecanismo de reação na imobilização do poliestireno sulfonato na sílica.

Figura 55. Um dos prováveis mecanismos de reação do ácido behênico na sílica silanizada.

Figura 56. Provável mecanismo de reação do alaranjado de metila na sílica silanizada.

Figura 57. Provável mecanismo de interação do ácido carmínico imobilizado, com a sílica silanizada.

Figura 58. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.

Tabela 1. Medidas de capacitância no capacitor tubular, em dois tipos de dielétricos.

Tabela 2. Denominação dos dispositivos utilizados nos estudos iniciais de capacitância.

Tabela 3. Medida da concentração dos voláteis nos experimentos iniciais.

Tabela 4. Denominação dos sensores construídos para os experimentos.

Tabela 5. Concentração dos voláteis padrões utilizando solventes evaporados.

Tabela 6. Medidas de fluxo de ar no sistema de testes.

Tabela 7. Proporção das misturas para a preparação de voláteis.

1 Introdução.

Este trabalho de tese de doutorado foi dedicado ao desenvolvimento de dispositivos sensores capazes de detectar a presença de gases em geral e, em especial, de voláteis obtidos a partir de solventes orgânicos. Recentemente tem sido grande o interesse no uso de sensores químicos para aplicações na detecção de substâncias tóxicas voláteis. Como consequência, existe a necessidade de desenvolvimento de sistemas capazes de detectar e reconhecer odores e que de certa forma operem de modo similar a aquele observado na fisiologia da olfação. Um fato cotidiano é a observação de que os animais em geral usam o sentido do olfato para as suas necessidades de sobrevivência e de preservação da espécie, como, por exemplo, na identificação de alimentos apropriados, na avaliação dos perigos oferecidos pelo ambiente e nos ciclos de acasalamento.

O ser humano, por sua vez, não possui essa habilidade tão desenvolvida quanto a maioria dos animais e recorre a mecanismos sensoriais alternativos para as suas necessidades fisiológicas básicas. Apesar disso, ainda nos dias de hoje, as indústrias de cosméticos se vêem obrigadas a empregar pessoas altamente treinadas para, com base no julgamento subjetivo dos odores exalados pelo corpo, avaliar a eficiência dos seus produtos, em seus vários estágios de utilização.

A estratégia a ser apresentada nesta tese está relacionada com a possibilidade da medida de grandezas para as quais a avaliação disponível é ainda de caráter subjetivo, tais como a intensidade e o reconhecimento de odores. Mesmo assim, as aplicações práticas de um sistema capaz de responder eletronicamente à presença de substâncias voláteis são bastante abrangentes. Embora pudessem ser aqui citados vários exemplos em áreas diversas, exemplos claros de aplicações potenciais estão nas indústrias de bebidas e de cosméticos, no controle e na monitoração da poluição ambiental (identificação de dejetos tóxicos, qualidade do ar, emissões de fábricas), na medicina como ferramenta de diagnóstico (para problemas gastrointestinais, diabetes, problemas infecciosos ou hepáticos) e, finalmente, no uso em diferentes setores da indústria de alimentos (controle de qualidade na produção em geral, inspeção de produtos do mar, automação de controle do sabor, etc).

Por sua vez, em uma instalação industrial típica do setor químico (tal como em uma refinaria, por exemplo) existe uma quantidade enorme de válvulas que são passíveis de se tornarem fontes de vazamento de gases, principalmente nos seus flanges: de fato, a quantidade de fontes de vazamento pode chegar a 300,000 em uma única planta industrial (Miller, 1995). Em geral, essas válvulas estão instaladas em locais de difícil acesso, o que torna inviável a sua manutenção regular em caráter periódico. Assim, sensores acoplados nas proximidades dessas tubulações podem ser úteis na prevenção de uma fuga significativa de gases e, portanto, da ocorrência de acidentes. Ao mesmo tempo, como esses possíveis vazamentos têm localização e natureza bem determinadas, para essa aplicação os sensores não necessitam apresentar elevada especificidade ou alta sensibilidade.

Sensores e dispositivos diversos à base de polímeros têm sido objeto de vários trabalhos de revisão (Bidan, 1992), (Petty, 1996), (Harsányi, 1996). Materiais inorgânicos (tais como óxidos de estanho e óxido de zinco) têm sido empregados como elementos sensores de gás carbônico ou de NO₂, devido a seu mecanismo específico de interação com esses gases. Uma das desvantagens desses sensores é que necessitam operar em temperaturas altas (da ordem de 300°C) (Shurmer, 1990), o que limita o espectro de suas aplicações.

Uma alternativa recente que vem se tornando um foco de atenção crescente é o uso de algumas propriedades de polímeros condutores. Muitos desses materiais têm apresentado alta sensibilidade a gases e a vapores, e sua seletividade de ação pode ser variada tanto por modificações químicas, quanto com relação à morfologia do filme polimérico (pois o modo de sua preparação ou sua rota de síntese determinam as propriedades finais do material obtido). Apesar disso, e ao contrário do observado para sensores inorgânicos, a seletividade dos compostos orgânicos é em geral muito baixa para o caso de aplicações em sensores de gases. Para contornar essa dificuldade, uma forma que vem sendo adotada é, em vez de utilizar um único elemento sensor, se fazer uso simultâneo de um arranjo de elementos sensores (Gardner, 1992). (Essa alternativa, também é aplicada em sensores inorgânicos (Shurmer, 1990), para torná-los mais abrangentes em suas aplicações.)

Tome-se aqui como comparação, o sistema olfativo dos mamíferos, o qual possui várias células sensitivas que individualmente também não são específicas. Nesse caso os sinais são processados em diversas etapas e enviados para o cérebro para

identificação, obtendo-se como resultado final uma alta sensibilidade e elevada seletividade na detecção de odores.

Sob vários aspectos, a compreensão da fisiologia do olfato humano (ou de outros animais) pode, por analogia, prover informações importantes para a determinação da arquitetura de um eventual equipamento que venha a ser usado como sensor de voláteis. Naturalmente, no caso de sensores artificiais será necessário o uso de técnicas computacionais adequadas para o processamento das informações detectadas. Existem várias propostas para o desenvolvimento de sensores (Gardner, 1994), cada qual exibindo diferentes características de sensibilidade, estabilidade, seletividade, etc.

No caso de sensores orgânicos, por exemplo, normalmente é utilizado um substrato para a deposição de filmes finos, o qual também pode ser usado para prover suporte aos seus contatos elétricos. A detecção de voláteis envolve interações moleculares que ocasionam mudanças mensuráveis em alguma propriedade físico-química do material sensor. Para a preparação de filmes sensores, e para a sua caracterização em nível molecular, é importante o uso de uma técnica que torne possível bons controles da organização, estrutura e espessura do material, também em nível molecular.

Na técnica de Langmuir-Blodgett, por exemplo, um filme é preparado em uma interface água-ar e em seguida transferido para um substrato sólido. Apesar da alta qualidade estrutural do filme obtido, esse método tem entre outras desvantagens o fato de não ser apropriado para automação e produção em larga escala, e ser geralmente aplicável apenas para o caso de substratos planos.

Por outro lado, foi demonstrado recentemente ((Cheung, 1994), (Lvov, 1995)), que é possível a preparação de multicamadas de filmes de polímeros ou de outros materiais em superfícies, por meio da deposição de (poli)cátions e (poli)ânions. A base dessa organização em multicamadas é a atração iônica entre as cargas fixas permanentes existentes nos (poli)íons. Em essência, as cargas ainda não recobertas existentes em um poliíon adsorvido no substrato podem ser utilizadas para atrair moléculas ou cadeias contendo (poli)íons de carga oposta, e que se encontrem dissolvidas em uma outra solução. Forma-se assim uma cobertura ativa de distinta polaridade. Por princípio geral, a montagem desses filmes consiste assim na imersão alternada de substratos adequados em soluções de (poli)íons com polaridade oposta.

Um exemplo de sensores à base de polímeros aplicado ao desenvolvimento de sistemas eletrônicos para a classificação de substâncias voláteis pode ser encontrado em

um trabalho recente (Neaves, 1995), em que são apresentados métodos que tornam possíveis a integração e miniaturização de sensores.

É certo que diversas propriedades físico-químicas de voláteis podem ser medidas em alta sensibilidade pela utilização de equipamentos convencionais (tais como cromatógrafo de gás ou espectrômetro de massa). Para o reconhecimento de odores, no entanto, o uso desses equipamentos torna-se inadequado devido não apenas ao alto custo, mas também pela questão prática de que um determinado odor pode estar associado a uma mistura específica de centenas de compostos. Assim, esses equipamentos irão fornecer um volume enorme de informações quantitativas, o que torna necessário um processamento adicional para permitir análises discriminatórias conclusivas. Além disso, existem situações em que o interesse está não apenas na determinação desse caráter qualitativo (ou discriminatório) do complexo conjunto de voláteis, mas também em detectar a presença de compostos nocivos no ambiente. Em ambos os casos, se faz bastante apropriado o uso de um equipamento portátil e de baixo consumo de energia elétrica, que possa ser utilizado para análises “in situ”.

A abordagem do trabalho aqui exposto se concentra na obtenção de dispositivos sensores, com o objetivo de aplicação em detectores de vazamentos e também em um sistema de olfação artificial. A observação dos mecanismos de olfação humana produz informações valiosas sobre as características principais que um sistema de olfação artificial deve possuir. Neste caso torna-se conhecido que seria necessária a utilização simultânea de vários sensores, cada um apresentando características diferentes na interação com voláteis, de modo a se espelhar nos mecanismos de detecção observados nas células sensitivas do tecido do olfato.

Serão apresentados neste trabalho a caracterização destes sensores e ainda os circuitos eletrônicos básicos necessários para o seu funcionamento. Tendo em vista que algum entendimento da química de odores é uma etapa fundamental na efetivação desse trabalho, uma descrição rápida desse assunto é apresentada no Cap. 2 (também neste capítulo encontra-se uma espécie de “guia” para o desenvolvimento de voláteis). No capítulo seguinte são discutidas as etapas realizadas na busca de dispositivos sensores de voláteis, os problemas práticos existentes na sua construção, e algumas medidas da interação com voláteis e também os resultados preliminares baseados em sensores capacitivos. No Cap. 4 estão apresentados os princípios básicos da relaxação visco-elástica, relaxação dielétrica, medidas da interação com voláteis de sensores dielétricos e o efeito da presença de água nos sensores. No Cap. 5 é apresentado um protótipo

eletrônico construído com base nos sensores dielétricos, e no Cap. 6 estão indicados algumas das possibilidades práticas para a utilização destes sensores, tal como em sistema para identificação de odores. Finalmente, no Cap. 7 encontram-se reunidos os procedimentos experimentais deste trabalho.

2 Percepção de odores.

Para estabelecer analogias entre a percepção de odores por animais e um possível método para a realização da percepção artificial (utilizando sensores eletrônicos), algumas informações obtidas da literatura sobre esse tema serão apresentadas de forma resumida no decorrer deste capítulo.

O odor de uma substância está associado à sensação resultante de um certo número de moléculas no estado gasoso que estão em quantidades suficientes para serem detectadas pelo olfato dos animais. Odorantes são compostos não iônicos com pesos moleculares menores do que 300Da (Rossiter, 1996). Embora odorantes sejam em geral substâncias orgânicas lipofílicas contendo um número limitado de grupos funcionais, a presença destes grupos não é um pré-requisito essencial. Várias propostas já foram apresentadas para elucidar os mecanismos relacionados com a percepção de odor, e uma adequada revisão sobre o assunto pode ser encontrada em trabalho recente de Rossiter (Rossiter, 1996). De maneira geral, podemos afirmar que a nossa compreensão do assunto é incompleta, e as dificuldades principais advêm das sensações de caráter subjetivo que o odor provoca. Por exemplo, não é possível com palavras descrever exatamente a sensação produzida por um odor. Essa análise se torna mais complicada ainda, ao se perceber que a sensação do odor depende do tipo (qualidade) e da concentração de voláteis. Além disso, não há uma relação direta entre a sensação de odor e a estrutura química da molécula odorante.

2.1 Estudos do mecanismo da olfação.

Até o ano de 1980, os estudos bioquímicos da olfação eram pouco extensos, sendo os modelos postulados para o mecanismo de percepção baseados apenas na correlação entre o odor e as propriedades moleculares das substâncias odorantes correspondentes. Por exemplo, observa-se que cadeias contendo entre 4 e 8 carbonos de certos aldeídos e álcoois possuem odores fortes, enquanto que o benzeno tem o seu odor alterado de acordo com a posição em que algum substituinte é localizado no seu anel. Ao mesmo tempo, anéis contendo entre 14 e 19 átomos de carbono podem ser

rearranjados consideravelmente sem alterar o seu odor. A hipótese “chave e fechadura” de Amoore (Amoore, 1964) foi adotada na época para explicar o mecanismo de olfação, devido à analogia existente com a cinética das reações enzimáticas. Foi proposto então que cada odor primário distinto possuía o seu receptor baseado nos diferentes formatos das moléculas. Utilizando testes em humanos, Amoore (Amoore, 1964) propôs 7 odores primários devido à sua grande ocorrência entre 600 compostos orgânicos. A existência de cada odor primário seria provada por experimentos de "anosmia específica", no qual um paciente afetado pela ausência de um dos receptores primários seria incapaz de detectar apenas um odor em particular. Uma objeção principal a essa teoria, também conhecida como teoria estereoquímica, é que existem muitos exemplos de substâncias que, mesmo possuindo geometria similar, dão origem a odores diferentes, devido à diferença de grupos funcionais.

Um outro conceito não totalmente abandonado foi o da teoria vibracional postulada por Dyson (Dyson, 1938) e, posteriormente, por Wright (Wright, 1954), e rerepresentada por Luca Turin (Turin, 1996). Sabe-se que a frequência característica de vários grupos odorantes ocorre na região do espectro de infravermelho e assim foi proposta por Dyson que os receptores olfatórios deveriam seletivamente entrar em ressonância com as moléculas odorantes no processo de detecção. Diferentes odores deveriam então apresentar diferentes frequências de resposta no espectro de infravermelho. Várias objeções surgiram, entre as quais a de que o próprio corpo emite a radiação infravermelha. Além disso existe o fato de que isômeros óticos (que possuem o mesmo espectro no infravermelho) apresentam em alguns casos odores diferentes. Ao mesmo tempo, observou-se que a deuteração de compostos odorantes também altera o seu espectro vibracional mas não causa mudanças no odor. Essas objeções têm sido reavaliadas recentemente (Hill, 1998) e, como resultado, em uma forma modificada a teoria vibracional está ainda sendo proposta para explicar mecanismos que relacionam a estrutura molecular com o odor.

Por sua vez, estudos recentes de bioquímica da olfação foram impulsionados pela descoberta de que o nível de adenosina monofosfática cíclica (cAMP) de uma cília da membrana olfativa em ratos crescia rapidamente após a exposição a certos odores (Rossiter, 1996). Foi demonstrado ainda que outros odores que não tinham efeito sobre o nível de cAMP induziam uma modificação dos níveis de trifosfato de inositol (IP3). Modificações nos níveis de cAMP ou de IP3 causam a abertura de canais iônicos e, por consequência, geram impulsos nervosos ou uma resposta a alguma excitação. Assim, os

mecanismos de transdução de odores aceitos no momento se referem à abertura dos canais iônicos por meio dos níveis de cAMP ou IP3, e também a um mecanismo indireto no qual uma proteína receptora estaria envolvida. Essas proteínas, que se ligam ao nucleotídeo guanina (proteínas G), intermediam o processo da produção de cAMP ou IP3. Acredita-se que a variedade de proteínas receptoras pode ser tão alto quanto 1000, e que a sua afinidade por odores ou feromônios está vinculada com o papel da percepção do olfato.

Apesar da descoberta da proteína G no processo de olfação, a proposta de Dyson está sendo reavaliada por Turin (Turin, 1996). Nessa nova proposta, quando uma proteína receptora do olfato se liga a uma molécula odorante, ocorre um tunelamento eletrônico através de alguma das suas ligações químicas se o modo de vibração correspondente for igual ao “salto” de energia entre os níveis eletrônicos ocupados e vazios. Esse tunelamento eletrônico ativaria a proteína G, e dessa forma os receptores estariam “sintonizados” a uma frequência particular dos odorantes, do mesmo modo em que na retina os cones do olho humano estão sintonizados a comprimentos particulares do espectro luminoso.

2.2 Sistema de olfação dos seres humanos.

O sentido do olfato, que desempenha um papel fundamental nas ações de defesa, comunicação entre indivíduos e na preservação das espécies, é tido como um dos mais primitivos, e pode ser encontrado em quase todas as espécies de animais. Assim, mesmo no ser humano as células sensoras têm de uma certa forma aspectos fisiológicos similares a aqueles presentes nos insetos (Axel, 1995), pois exercem o mesmo papel de receptores e condutores de informação.

A compreensão do sentido do olfato está diretamente relacionada com o entendimento de sua fisiologia (Richardson, 1955), (Axel, 1995). No ser humano as células sensoras estão localizadas na região superior da cavidade nasal, e ao todo ocupam uma área de 2,5cm² (Fig. 1). Nas membranas dessas células olfativas existe uma gama de proteínas receptoras que são sensíveis a diferentes famílias de odores. Sabe-se que as sensibilidades correspondentes a vários odores químicos se sobrepõem e, dessa forma, as células sensoriais não são específicas de modo a responder individualmente a tipos particulares de odores. Todas elas, no entanto, funcionam

simultaneamente (apresentando porém respostas distintas a um mesmo odor). Além disto, cada uma possui um conjunto de cílios, o que faz com que a área sensitiva total torne-se exponencialmente maior.

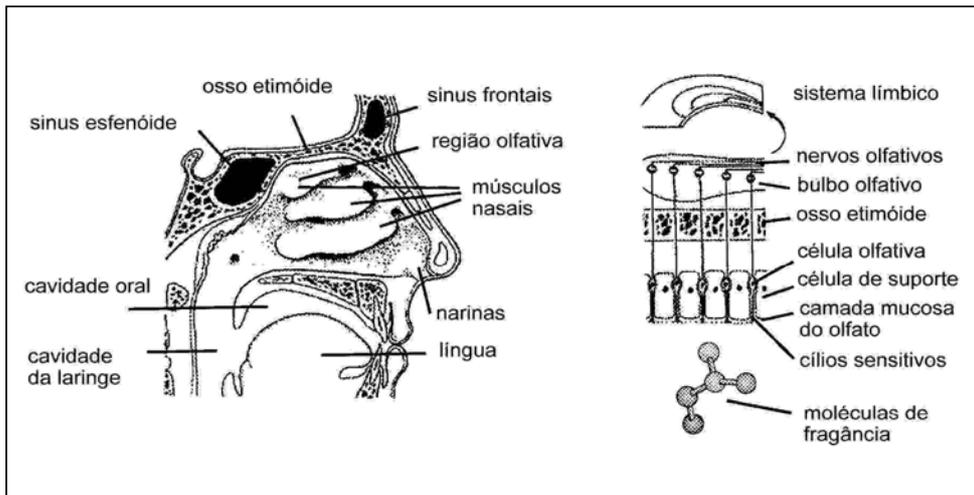


Figura 1. Corte sagital da cabeça humana, mostrando a região olfativa e o esquema na detecção de odores

Quando uma molécula de odor liga-se a uma proteína receptora ou atua diretamente sobre o nível de cAMP ou IP₃, a célula envolvida envia um sinal que segue através do áxon até o bulbo olfativo, que contém em milhares uma estrutura globular chamada "glomérulos" (Guyton, 1992). Em cada um dos glomérulos chegam cerca de 25000 neurônios olfativos, a partir de onde a informação é processada e encaminhada pelo feixe olfativo ao cérebro. Sabe-se que diferentes odores ativam diferentes conjuntos de glomérulos, e assim os odores se tornam distinguíveis por meio do padrão de glomérulos que eles ativam. Esse processo de identificação é também um processo de aprendizagem em que, após as moléculas da substância odorante terem sido adsorvidas, os odores correspondentes são reconhecidos de modo a poderem passar a ser lembrados subconscientemente pelos indivíduos. Desta forma o cérebro humano se torna capaz de reconhecer uma imensa quantidade de odores distintos.

2.3 Guia para o desenvolvimento de sensores de voláteis.

Com base em experimentos sobre o mecanismo da olfação em humanos (que dentro de certos limites, é essencialmente similar ao de outros animais porém mais acessível à investigação devido à facilidade de comunicação), algumas conclusões que podem ser alcançadas nos orientam nas estratégias do desenvolvimento de um sistema eletrônico apropriado à discriminação de odores.

Uma analogia entre o mecanismo básico de olfação humana e um possível sistema baseado em circuitos eletrônicos é apresentada na Fig. 2. Observa-se nesse diagrama básico a correlação entre as diversas etapas. Na etapa de detecção, por exemplo, os sinais produzidos pelas várias células sensitivas do nariz estão em correspondência aos sinais elétricos produzidos por vários sensores distintos. São identificadas ainda as etapas de processamento das informações, reconhecimento (ou discriminação dos sinais de odores) e, finalmente, a apresentação dos resultados.

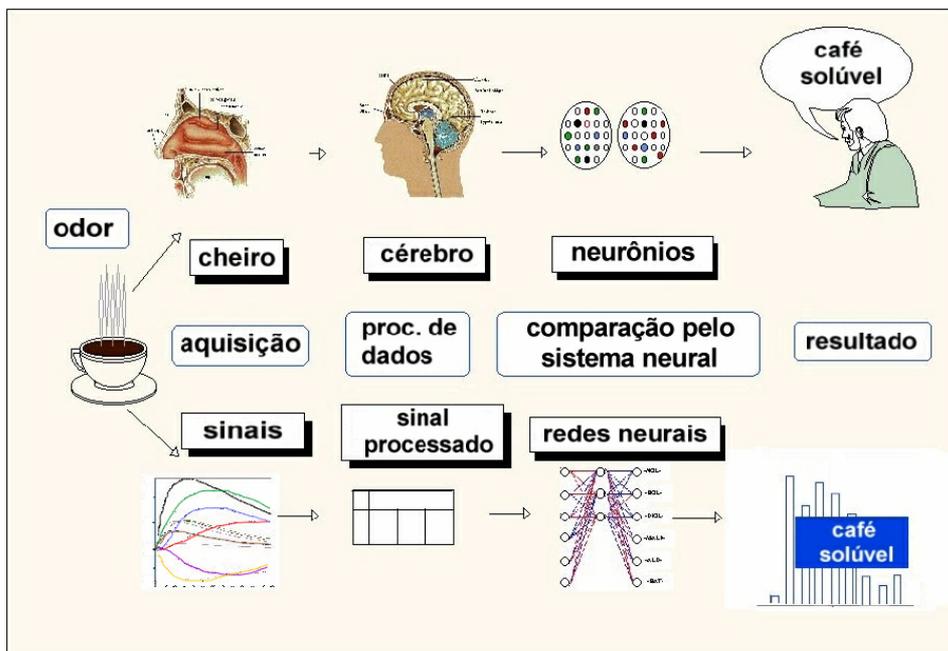


Figura 2. Analogia entre o sistema de olfação humana e um nariz eletrônico.

Nos seres humanos, a área sensitiva total envolvida na etapa de aquisição dos sinais está associada aos cílios, e isto serve como uma indicação de que a área ativa do sensor deve estar diretamente relacionada com sua sensibilidade. Por outro lado, a

informação sobre a intensidade do odor acima de uma concentração limiar parece ser irrelevante em certos casos, o que simplificaria o processamento de classificação e reconhecimento de padrões.

Mais ainda, a especificidade dos sensores a substâncias odorantes não é uma característica observada na fisiologia dos animais. Sabe-se que uma única espécie química volátil pode ser detectada por várias células simultaneamente. Desta forma, devido à dificuldade de obtenção de materiais sensores com alta especificidade, o sistema eletrônico a ser desenvolvido deverá conter vários sensores, cada um podendo ser sensível em grau variado a diferentes odores. Essa distinção no grau de resposta dependerá da especificidade da interação físico-química de cada sensor com as moléculas odorantes, o que poderá estar relacionado com seu peso molecular, o grau hidrofílico (ou lipofílico) correspondente à natureza do grupo molecular e sua eletronegatividade, etc. Idealmente o sensor deverá possuir uma boa estabilidade e não se degradar com o tempo, devendo ainda não ser facilmente contaminado de maneira irreversível pelos demais odores em análise.

Por sua vez, o processamento computacional deverá ser flexível o suficiente para manipular informações que em geral não são exatas. Para reconhecer padrões de odores, a técnica que aparenta ser mais apropriada é a de redes neurais ((Gardner, 1990), (Sundgren, 1991)), por conseguir tratar convenientemente informações que não estejam disponíveis por completo. Neste caso o armazenamento da informação de novos odores é realizado por meio de um "treinamento" prévio, onde as próprias imperfeições dos sensores são levadas em consideração. O reconhecimento de odores passa assim a ser realizado por meio da associação ponderada com as características mais próximas daquelas já memorizadas (ou "familiares"), previamente existentes no seu banco de informações.

Entretanto, para o desenvolvimento de sensores de voláteis torna-se necessário o uso de um sistema de testes capaz de produzir voláteis de forma padronizada e bem estabelecida. Sabendo-se que um único odor pode ser a sensação produzida pela combinação de uma enorme diversidade de espécies voláteis, o processo de desenvolvimento e aperfeiçoamento de sensores se tornará menos exaustiva ao utilizar nos experimentos um conjunto simplificado de voláteis, cada um constituído por uma única espécie química, ou por uma combinação apropriada entre dois compostos. Essas espécies podem ser escolhidas, por exemplo, entre aquelas que possuem distinção no

seu grau de polaridade ou até das suas características de afinidades hidrofílicas ou lipofílicas.

Neste trabalho foram utilizados voláteis produzidos por evaporação dos solventes acetona, acetato de etila, metanol, etanol e água. Um sistema para geração destes voláteis de forma padronizada está descrito na seção experimental deste trabalho.

3 Desenvolvimento de sensores químicos de voláteis

Este capítulo descreve a estratégia por nós adotada na busca de sensores químicos de voláteis que possuam as características desejadas para a preparação de um sistema de olfação artificial. Tais características foram identificadas tendo por base sua similaridade com o que é conhecido da fisiologia do sistema de olfação dos humanos, de acordo com a discussão apresentada anteriormente no capítulo 2.

Os vários experimentos descritos adiante são seguidos de uma avaliação, que tem a finalidade de conduzir à obtenção e ao aperfeiçoamento de sensores de voláteis operacionais. Assim, nos resultados obtidos, serão priorizadas a sua sensibilidade e estabilidade, além da possibilidade de sua produção tecnológica em escala industrial.

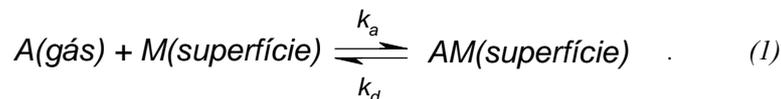
Desta forma, a partir de diversos protótipos de sensores, foram estudados os problemas de conexão de eletrodos no dispositivo, medidas de resistência elétrica em polímeros condutores e da estabilidade ao longo do tempo do material sensor.

3.1 Adsorção e desorção de voláteis (gás) em superfícies

Um ponto em comum na quase totalidade dos sensores de voláteis (incluindo os de natureza biológica) é que o processo de detecção é sempre iniciado na superfície do material sensor. Do ponto de vista da natureza de interação, a adsorção de moléculas e átomos em superfícies pode ocorrer de duas formas (Atkins, 1998). Na adsorção química, os átomos ou moléculas do gás ou vapor interagem com a superfície formando uma ligação química (usualmente covalente) e, nesse caso, possuem a tendência de encontrar regiões que maximizam o número de sua coordenação química com o substrato. A espécie adsorvida pode ainda atender a demanda da valência desocupada dos átomos da superfície, o que passará a estabelecer ligações energeticamente intensas e estáveis. No processo de adsorção física, por sua vez, a energia de interação está relacionada com a força de van der Waals entre os átomos da superfície e os voláteis, o que corresponde assim a interações fracas e de baixa energia. Para essa situação, as energias características são da ordem da energia vibracional da rede e podem ser absorvidas ou dissipadas como parte do movimento térmico do substrato. Dessa forma, uma molécula que atinge a superfície do substrato a baixa velocidade possui a tendência

de gradualmente perder a sua energia e finalmente ser adsorvida. Como a mudança energética da interação é inferior à energia necessária para quebrar ligações, a molécula adsorvida não sofre reações químicas e mantém a sua identidade, apesar de suas propriedades serem um pouco modificadas devido à sua interação com a superfície.

Para um gás “A”, tanto as moléculas livres quanto às adsorvidas na superfície do sensor eventualmente atingem um comportamento de equilíbrio dinâmico, que pode ser descrito por:



Nessa expressão, k_a e k_d correspondem às constantes de adsorção e desorção do odorante à superfície. A extensão com que a reação direta ocorre até o equilíbrio depende do nível de afinidade entre o gás (volátil) e o substrato. Quando o volátil é de natureza polar, por exemplo, a presença de grupos polares no substrato se torna muito importante. Assim considerando que uma amostra odorante contém algumas centenas de espécies voláteis, o efeito final da interação se torna bastante complexo devido à combinação de um grande número de processos na reação. Moléculas distintas que possuam cada qual a sua polaridade, apresentarão também a sua própria extensão de adsorção.

Cada uma das reações acima, seja a direta ou a inversa, pode ser favorecida mediante a variação das condições experimentais, como, por exemplo, nos valores da concentração, pressão do volátil ou temperatura do sistema. Na situação em que for provocado o aumento da concentração do gás, haverá então mais espécies adsorvidas no substrato, e inicialmente $k_a > k_d$. No caso oposto, tanto a diminuição da pressão ambiente quanto a exposição do substrato a uma segunda espécie volátil tenderão a provocar a desorção de moléculas já adsorvidas, favorecendo assim uma nova situação de equilíbrio dinâmico entre as novas espécies.

A cinética da reação acima, quando observada no material como um todo, pode ser função tanto da natureza química da superfície quanto dos pesos moleculares dos voláteis e da quantidade de moléculas da espécie adsorvida. Por exemplo, é de se esperar que devido à sua menor massa, filmes finos entrem em equilíbrio com os voláteis mais rapidamente que filmes espessos.

Moléculas adsorvidas em um substrato pelo processo de adsorção física podem apresentar comportamentos de difusão, o que é capaz de provocar mudanças nas

propriedades macroscópicas do material. Pode-se tomar como exemplos variações na massa adsorvida (Nigorikawa, 1995), mudança nas propriedades óticas, percolação de portadores de carga, inchamento do material, e mudança na condutividade. Recentemente, artigos de revisão ((Bidan, 1992) (Petty, 1996) (Harsányi, 1996)) têm explorado essas propriedades ou as suas combinações no desenvolvimento de sensores químicos. Muitos destes trabalhos têm forte ênfase no uso de polímeros condutores pelo fato de que tais materiais podem apresentar mudanças no valor de sua condutividade elétrica durante a exposição a voláteis. Apesar disso, tais compostos nem sempre são fáceis de sintetizar, e as condições para sua utilização podem se tornar restritas na situação em que o material obtido apresente pequena estabilidade ambiental pela possibilidade de degradação ambiente, ou até devido a problemas relacionados com a sua desdopagem ao longo do tempo. Por sua vez, a contaminação devido a problemas de adsorção química (ou de outras reações irreversíveis) é um dos problemas que pode limitar o uso de sensores baseados em polímeros condutores ou não, mas normalmente isto pode ser minimizado restringindo a classe de voláteis a serem analisados.

3.2 Contatos elétricos com polímeros condutores

Qualquer que seja o tipo de dispositivo sensor, haverá sempre a necessidade de que algum condutor elétrico esteja conectado diretamente ou não ao material ativo, de modo a permitir que circuitos eletrônicos sejam usados para as medidas da interação com os voláteis. Inicialmente, algumas características dos contatos elétricos foram investigadas para sensores em que o material ativo era constituído por filmes de polipirrol, polímero que tem sua condutividade elétrica afetada pela exposição a gases ou vapores (Bidan, 1992). Filmes foram sintetizados eletroquimicamente como descrito por Diaz (Diaz, 1979) utilizando eletrodos planos de platina. Vários filmes foram obtidos com diversos níveis de dopagem, sendo escolhidos para os testes aquelas amostras que apresentaram melhores características de resistência mecânica, ao não se fragmentarem quando removidas do eletrodo de síntese.

A questão de como melhor realizar os contatos elétricos com filmes poliméricos tem sido uma preocupação de quem trabalha com essa classe de materiais, pois em geral o uso de adesivos condutores à base de prata para conectar fios ao polímero não é uma técnica conveniente, pelo fato dos contatos se desprenderem facilmente após a sua

aplicação. Metalizar eletrodos em filmes de polímeros utilizando processos de evaporação a vácuo é uma alternativa que pode ser utilizada, sendo porém esta uma técnica restrita e de custo elevado.

Por sua vez, estabelecer os contatos metálicos pressionando eletrodos rígidos sobre a amostra pode também não ser uma solução interessante, pois em nosso laboratório observamos que para os filmes de polipirrol, o valor da resistência elétrica transversal é uma função da pressão aplicada sobre o material, conforme indicado na Fig. 3.

Para esse tipo de experimento foram realizadas seqüências de dez medidas para cada valor de pressão aplicada, e se observou que o valor da resistência elétrica varia inversamente com a magnitude da pressão aplicada sobre os contatos. O valor mínimo só foi alcançado a partir da aplicação de massas acima de 200 gramas.

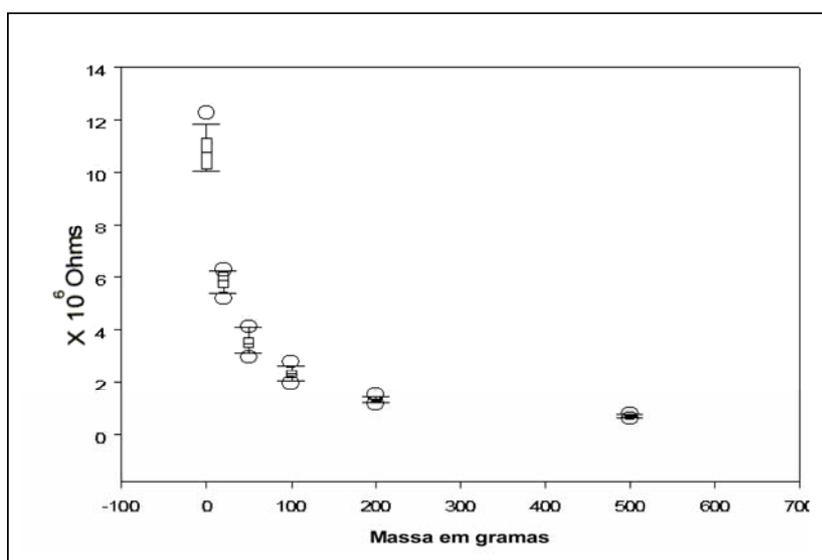


Figura 3. Medidas da resistência transversal em função da pressão aplicada nas pontas de prova, sobre o polímero.

Como as pontas de provas cilíndricas que foram utilizadas possuíam uma área transversal aproximadamente igual a 1mm², as pressões aplicadas se tornaram tão grandes quanto 20 Kg/cm², e esse valor já é intenso o suficiente para levar a perfurações na amostra polimérica. Assim para a construção de dispositivos sensores desse tipo se tornaria necessário que os seus eletrodos aplicassem pressões relativamente intensas sobre o filme. Existe a possibilidade de que esse comportamento de mudança da

resistência elétrica com a pressão aplicada possui uma relação direta com a morfologia do polímero sintetizado. Filmes obtidos eletroquimicamente apresentam a tendência de formar estruturas que contém reentrâncias, existindo assim vazios no material final.

Dessa forma, é possível que sob pressão o material se torne mais compacto, o que tornaria mais eficiente o transporte de carga.

No entanto, uma outra possibilidade para o estabelecimento dos contatos elétricos é a deposição do polímero diretamente sobre os terminais condutores do dispositivo. Nesse caso, se os dois terminais estiverem suficientemente próximos, a síntese eletroquímica permitirá que a polimerização ocorra simultaneamente sobre os dois eletrodos e, com o continuar do processo, a quantidade de material depositado será suficiente para interligar os eletrodos. Essa técnica só é viável de ser empregada quando o polímero apresenta boa aderência ao metal do eletrodo, e em minúsculos eletrodos planos (tal como em circuitos integrados).

3.3 Materiais orgânicos e seu uso em sensores de voláteis.

Polímeros condutores são materiais que apresentam características apropriadas para uso como sensores químicos, por terem sua condutividade elétrica alterada pela exposição a voláteis. Os membros desta classe de polímeros apresentam como característica da sua estrutura química a existência de conjugação eletrônica do tipo “ π ” ao longo da sua cadeia, na forma de ligações C-C simples e duplas alternadas. A dopagem nesses polímeros é um processo de redução ou oxidação que produz uma transferência de carga líquida negativa ou positiva para a cadeia “ π ” conjugada e permite que a nova configuração de elétrons se mova ao longo da cadeia quando um potencial elétrico é externamente aplicado. Na situação em que, devido à interação com voláteis, ocorra alguma mudança significativa na distribuição eletrônica do polímero, é de se esperar que da mesma forma surjam mudanças na sua condutividade.

Diversos artigos de revisão têm apresentado vários exemplos do uso de polímeros condutores em dispositivos sensores ((Bidan, 1992), (Harsányi, 1996), (Petty, 1996)). Um forte atrativo para o seu uso recai no fato de que medidas de condutividade elétrica podem ser realizadas com métodos simples, utilizando circuitos eletrônicos relativamente elementares, possibilitando assim a miniaturização de dispositivos que venham a funcionar com base em tais materiais.

A síntese de polímeros condutores pode ser feita por métodos eletroquímicos, ou síntese química direta. Em geral, no entanto, o uso de amostras de polímeros condutores quimicamente formadas não é exatamente adequado e nem possui a resistência mecânica apropriada para uso em sensores, o que torna necessária a sua deposição sobre algum substrato isolante. A utilização de substratos de vidro (ou quartzo) tem sido uma boa alternativa, devido ao baixo custo e à facilidade na modificação da superfície desse material. Um exemplo de formação de compósitos híbridos com vidro e polipirrol pode ser encontrado no trabalho de Cattey (Cattey, 1998). Para a etapa de deposição no substrato, se torna conveniente que os polímeros estejam solubilizados em algum meio (o que, no entanto, nem sempre é possível). A depender da sua solubilidade as alternativas mais comuns de deposição em substratos são as técnicas de “spin-casting”, “dip-coating”, “Langmuir-Blodgett” (Petty, 1996) e de automontagem (Whitesides, 1995) que serão brevemente descritas a seguir.

Nos métodos de “spin-casting” e “dip-coating”, uma fina película de material (polímero, compósito, etc) é aplicada em substratos que geralmente são planos. O material deve ser previamente solubilizado pelo uso de solventes apropriados, e a espessura da deposição passa a ser função de vários fatores, tais como a concentração da solução do polímero, ou as condições físico-químicas da superfície do substrato, além da temperatura e da pressão de vapor do solvente. Na técnica de “spin-coating”, o material é aplicado sobre um substrato girante, e a força centrípeta torna-se responsável pela uniformização da espessura da película formada. Na técnica “deep-coating”, por sua vez, o material líquido é aplicado no substrato tanto por imersão quanto por gotejamento, e uma película do material de interesse é formada quando da evaporação do solvente. Devido à simplicidade, estas técnicas têm sido bastante utilizadas nas situações em que o filme produzido pode ser espesso.

Um exemplo prático de utilização dessas técnicas é a preparação de “chemistors” (resistores químicos), que são essencialmente constituídos por um compósito preparado pela mistura na quantidade apropriada de um material condutor e um polímero. Em geral, nos “chemistors” o caminho que os portadores de carga percorrem no compósito é influenciado pelas regiões não condutivas, devido aos vazios existentes na morfologia do material ou à presença de materiais não condutivos (que em geral é um polímero). Neste caso, não são constantes o caminho que os portadores de carga percorrem, nem a resistência elétrica de cada espaço microscópico preenchido pelo material orgânico. Essa distribuição global pode ser afetada por mudanças

macroscópicas no material como resultado da interação com voláteis. Uma dessas mudanças é a chamada inchamento, que corresponde ao aumento das dimensões do material após a adsorção de substâncias. A resistência elétrica do compósito torna-se função da dinâmica de permeação nas regiões não condutivas do material. Certamente nas situações em que o material condutivo é um polímero condutor, haverá ainda a combinação das suas propriedades de polímero condutor com esses efeitos de inflação, resultando numa resposta complexa no efeito da resistência elétrica do dispositivo.

Um exemplo ilustrativo é o de um sistema para identificação de voláteis baseado em um arranjo de “chemistors” (Lewis, 1996), em que cada um dos dispositivos é feito depositando o material ativo sobre um capacitor cerâmico do tipo empregado em circuitos eletrônicos.

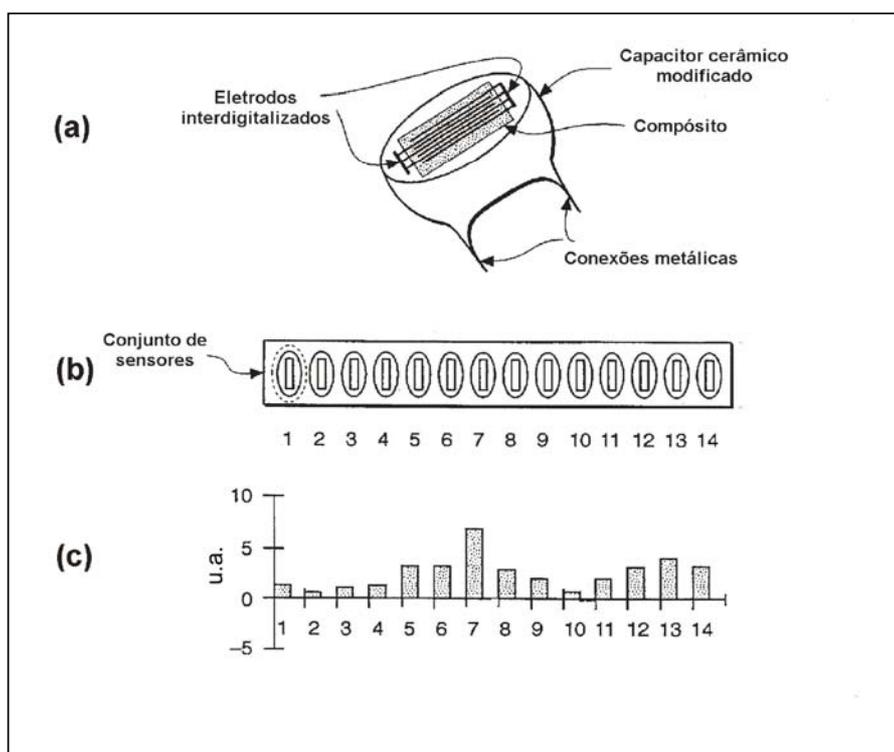


Figura 4. Sistema para identificação de voláteis utilizando 14 sensores (Lewis et al., 1996). (a) Cada compósito é depositado sobre um capacitor modificado. (b) Conjunto de sensores. (c) Resposta esperada do conjunto à interação com um volátil hipotético.

Todos os capacitores são modificados conforme indicado na Fig. 4, com a finalidade única de prover os contatos elétricos com o material. Um corte é realizado na seção transversal de um capacitor cerâmico para expor seus elementos internos, que

formam eletrodos interdigitalizados eletricamente isolados entre si. O material compósito é depositado sobre esses eletrodos, e depois do seu endurecimento o dispositivo passa a apresentar uma resistência elétrica definida. Um conjunto desses sensores construídos com diferentes compósitos pode ser utilizado em um sistema de olfação (Fig.4b), em que cada um dos sensores apresenta uma resposta individual a um mesmo volátil (Fig. 4c). Para uma determinada aplicação, a construção de um sensor pode ser otimizada pela escolha dos materiais adequados para a sua composição, e pelo ajuste da proporção entre o material condutor e isolante na mistura. Em todos os casos, a sensibilidade do dispositivo é dependente do nível de percolação conseguido no compósito. Esse nível, porém, é um fator crítico na proporção das misturas, o que exige um trabalho de altíssima resolução nessa determinação e de natureza empírica para a escolha do material. Naquele trabalho de Lewis (Lewis et al., 1996), entre outros, foram avaliados como material condutor entre outros, partículas de cobre, prata, grafite, diversos polímeros condutores e partículas de platina. Por sua vez, diversas espécies de polímeros (tais como polietileno teraftalato, PVA, polimetil metacrilado, etc) foram escolhidas como material ativo, ou seja, o elemento que apresenta diversos níveis de mudanças nas suas propriedades macroscópicas, tais como inchamento, na interação com voláteis.

3.4 Sensor dielétrico de voláteis baseado no poli(3-tiofeno acetato de etila) (Nascimento, 2000).

Durante a exposição a voláteis, alguns polímeros condutores apresentam mudanças nas suas propriedades elétricas ao serem excitados por tensões alternadas (Sakhivel, 1997). Quando essas tensões alternadas ocorrem nas regiões de frequência baixas (0.01Hz-50Hz), medidas de impedância indicam o comportamento de relaxação dielétrica do material (Musio, 1997). Normalmente estes fenômenos podem ser associados com as propriedades vitro-elásticas microscópicas, de acordo com o grau de liberdade que cada segmento da cadeia polimérica, ou mesmo seus grupos laterais, possuem para responder ao campo elétrico alternado aplicado sobre o material. Existem outros exemplos em que a interação com voláteis provoca alterações na impedância do polímero em regiões de frequências em torno de 1MHz (Amrandi, 1997), ou até mesmo em regiões de frequências mais elevadas (Amrandi, 1995).

Embora estudos do comportamento de polímeros condutores na região de microondas tenham sugerido que esses materiais possuem grande potencial em absorver a energia aplicada (Olmedo, 1995), nenhuma indicação sobre o seu comportamento na presença de voláteis foi registrada até o momento para aquela faixa de frequências.

Os nossos estudos foram iniciados nessa área quando observamos que alguns filmes sintetizados apresentavam uma estrutura de banda de relaxação na região de frequência muito baixa. Em particular, um filme de poli(3-tiofeno acetato de etila), sintetizado no nosso laboratório por uma rota eletroquímica, apresentou respostas distintas no espectro de impedâncias para as regiões de frequência em torno de 10Hz, quando exposto a vapores de acetona, acetato de etila, metanol, etanol e água. A descrição do processo de síntese, bem como o método utilizado para a medida do espectro de impedâncias, encontram-se detalhados na seção dedicada à etapa experimental, no capítulo 7. Finalmente o filme de poli(3-tiofeno acetato de etila) apresentou um aspecto de coloração laranja-avermelhada e possui a estrutura química apresentada na Fig. 5.

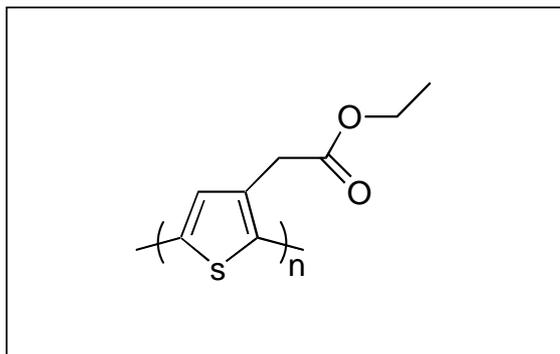


Figura 5. Fórmula do poli(3-tiofeno acetato de etila).

Resultado na Interação com voláteis.

Vapores de acetona, acetato de etila, metanol, etanol e água foram obtidos deixando-se em cada caso esses solventes evaporarem à temperatura ambiente, no interior do próprio equipamento utilizado para a medição de impedâncias, que possui o formato de uma pequena caixa metálica. Para cada análise, aproximadamente 10mL do solvente escolhido foram transferidos para uma placa de Petri posicionada dentro daquela caixa, e nas imediações do polímero em estudo. Para essa transferência se

utilizou uma seringa de 20mL, e a injeção do solvente foi feita sempre depois de iniciado o experimento. Como a concentração do solvente evaporado se torna crescente dentro do ambiente da caixa metálica com o decorrer do tempo, a intensidade de interação do sensor com o volátil irá aumentar de forma gradativa em cada um dos transitórios obtidos.

O método utilizado para a determinação da impedância envolve a análise de transitórios, e cada determinação consistiu na repetição de uma mesma seqüência para a aquisição de 16 transitórios consecutivos, durante a exposição a um volátil em particular. O intervalo de espera entre a aquisição de dois transitórios consecutivos foi de 20 segundos. Na Fig. 6 é indicado o resultado da interação do P3ETA com o etanol à temperatura ambiente. Cada um destes gráficos contém 16 curvas sobrepostas, que correspondem aos transitórios de tensão medidos no polímero (Fig. 6a) e ao espectro de impedância resultante da transformada de Fourier desses transitórios (Fig. 6b).

Para facilitar a análise, foram destacadas na cor vermelha as curvas obtidas nos momentos anteriores ao início da exposição com o etanol enquanto que as curvas de cor verde correspondem ao sinal do 8º transitório, e as curvas em azul correspondem à última aquisição. Nas curvas da Fig. 6b, observa-se que após a exposição ao etanol houve uma alteração progressiva tanto no valor máximo de impedância quanto nos valores da banda de frequência de cada sinal. Comportamento similar foi observado para outros voláteis, embora suas respostas tenham sido diferentes tanto em termos da velocidade em que o sinal é modificado, quanto da intensidade correspondente.

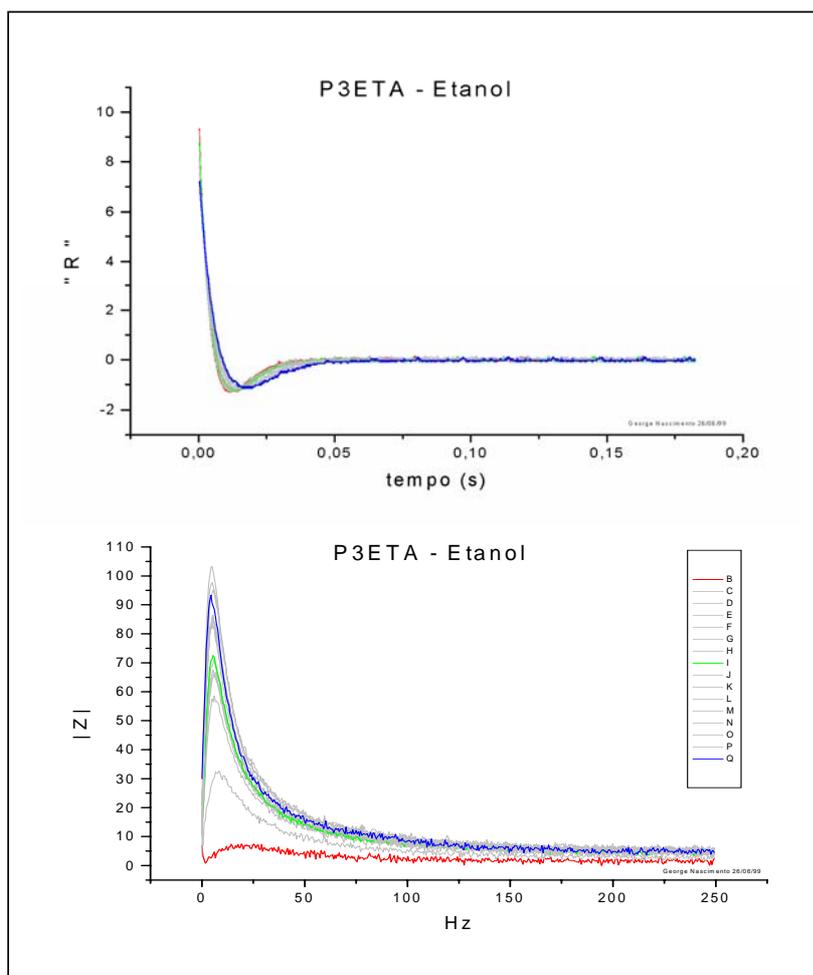


Figura 6. Interação do P3ETA com vapores de etanol. Cada curva corresponde a um transitório de 0,2s adquirido após um intervalo de 20s: (a) transitórios de tensão, (b) espectro de frequência dos transitórios da resposta.

O comportamento da interação de voláteis com o polímero pode ser avaliado também a partir da evolução temporal das curvas de impedância, tal como indicado na Fig. 7. Estas curvas foram construídas com base nos valores de impedância para a frequência em 10Hz. Em uma curva particular, cada ponto consecutivo de resposta $Z(10\text{Hz})$ foi obtido do espectro de frequência dos sinais adquiridos a cada 20 segundos. A curva de interação do Etanol com o P3ETA, por exemplo, encontra-se em destaque na cor azul da Fig. 7 e indica evolução temporal da impedância do polímero para a frequência de 10Hz.

Nessa mesma figura pode ser encontrado o comportamento observado na interação do P3ETA com outros voláteis. Note em especial que a interação com a água

evaporada à temperatura ambiente produz a diminuição do valor da impedância do P3ETA na região de 10Hz. Esse comportamento é oposto ao observado durante a interação com outros voláteis.

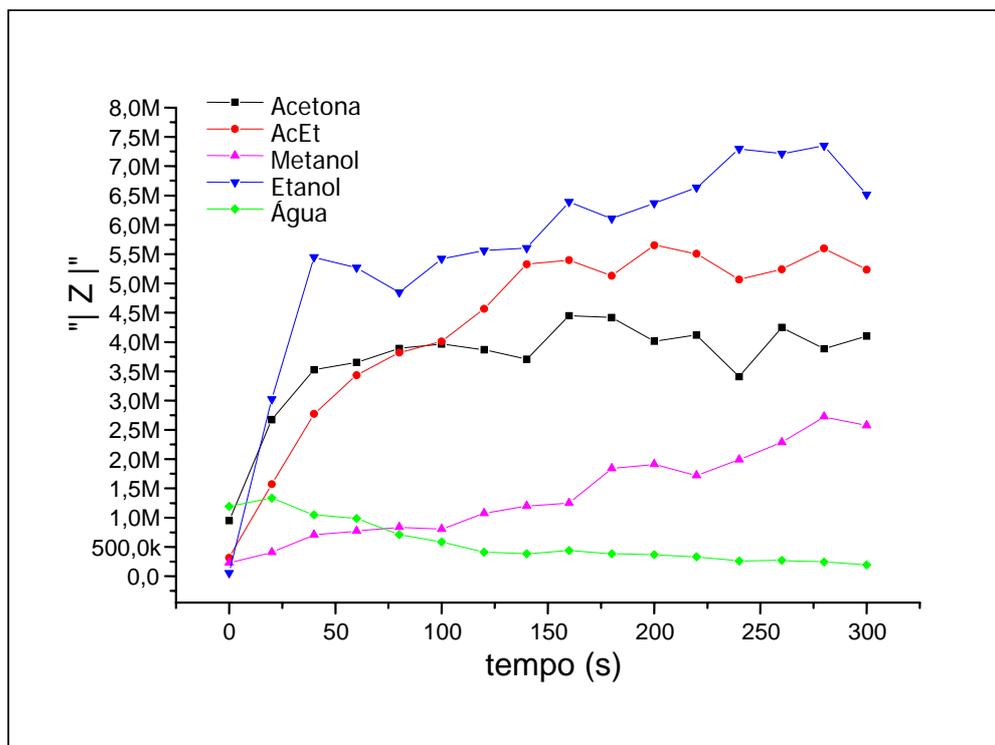


Figura 7. Evolução da impedância do P3ETA em 10Hz para diversos vapores de solventes orgânicos.

Apesar dos mecanismos microscópicos que justifiquem o comportamento observado não estarem até o momento compreendidos, deve ser destacado que existe marcante distinção na resposta de impedância do P3ETA a diferentes voláteis, uma vez que algumas das curvas indicadas na Fig. 7 exibem uma variação percentual acima de 120% (por exemplo, a interação com etanol provoca mudanças de 56K para 7500K no valor da impedância na frequência de 10Hz). Comparativamente, os mesmos valores para a mudança da resistência elétrica de polímeros condutores são da ordem de 5%, o que sugere ter o método proposto aqui um enorme potencial para o desenvolvimento de sensores de voláteis.

A investigação experimental dessa resposta a baixas frequências foi realizada também para alguns filmes de politiofeno sintetizados em condições similares às do P3ETA, e ainda para várias outras amostras de polipirrol sintetizadas por métodos

eletroquímicos. Os resultados, porém, não indicaram a presença de uma banda característica de frequência. Com o uso de um único filme dessa natureza, curvas similares às da Fig. 7 podem ser obtidas para várias outras amostras de polipirrol sintetizadas por métodos eletroquímicos. Mais uma vez os resultados não indicaram a presença de alguma banda característica de frequência, e nos ensaios preliminares com voláteis não se observou mudanças significativas nas suas respostas de impedância.

Apesar disto, a repetição do experimento para outros filmes de P3ETA sintetizados de forma idêntica às descritas acima indicou boa reprodutibilidade na observação de uma banda de frequência.

De acordo com o capítulo anterior, o princípio de funcionamento de um sistema de olfação artificial está baseado no processamento de informações distintas obtidas do conjunto de voláteis em análise. Assim, pelo método de medidas de impedância em um único filme de polímero, pode se obter um conjunto de informações distintas, cada qual representando um volátil, e de acordo com a figura 7, é possível supor que a identificação de algum dos voláteis analisados poderia ser realizado até mesmo por uma simples inspeção visual. Nesta hipótese, acredita-se que sob certas circunstâncias, não mais se tornaria necessário o uso de vários sensores distintos. Ao invés disso, bastaria a obtenção de várias curvas (que revelam características distintas na relaxação) de um mesmo polímero condutor. Deve ser evidenciado que em vários aspectos a confecção de um único sensor simplificaria enormemente o requerimento de construção de um sistema de olfação, em comparação a um sistema de múltiplos sensores. Enquanto por um lado o processamento químico (para sintetizar um único polímero) torna-se bem mais simplificado, ao mesmo tempo o sistema de olfação pode se tornar mais compacto pela utilização de um único sensor.

A observação de que o espectro de impedância de um polímero contém informações da sua interação com voláteis veio a sugerir outras possibilidades na aplicação de sensores de voláteis. Nos capítulos que se seguem são exploradas medidas de impedância em polímeros condutores sintetizados de diversas formas, com o objetivo de se obter uma avaliação mais ampla dessa nova técnica que considera os efeitos relacionados com o acúmulo de cargas elétricas no material, além da sua condutividade.

3.5 Espectro de impedâncias para alguns polímeros condutores.

Certamente a banda de frequência observada no P3ETA, e descrita no experimento anterior, não deve ser um fenômeno particular daquele material. Como ponto de partida para o estudo deste problema, deve ser observado que embora os fenômenos de relaxação vitro-elástica em polímeros tenham sido descritos em vários livros-texto (Fried, 1995), (McCrum,1991), (Perepechko,1980), experimentos envolvendo especificamente amostras de polímeros condutores ainda não estão bem discutidos na literatura.

Na busca de mais evidências objetivas para uma melhor compreensão do assunto, os espectros de impedância de outras amostras de polímeros condutores foram realizados para regiões acima de 1MHz, utilizando-se um analisador de impedâncias HP4191A (Hewlett Packard, EUA).

Além das análises do filme de P3ETA, descritas anteriormente, foram realizados experimentos utilizando algumas amostras de poli-hexadeciltiofeno (PHDT) e polihexiltiofeno (PHT). Estes materiais foram sintetizados por uma rota química (Souto Maior, 1988) e possuem aspecto granular de coloração escura. As suas representações químicas se encontram indicadas na Fig. 8.

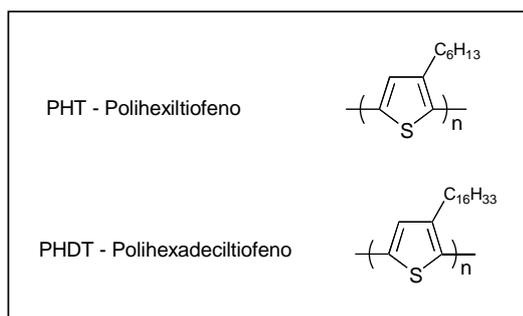


Figura 8. Fórmula química do polihexiltiofeno e polihexadeciltiofeno.

Com estes materiais, em um pastilhador (Aldrich, EUA) foram preparados uma pastilha de polihexiltiofeno-PHT (amostra CVI23) e uma outra de polihexadeciltiofeno-PHDT (amostra Xi-39' C40), utilizando-se aproximadamente 10mg de cada composto, e com a aplicação de uma pressão de 1 tonelada por dois minutos. Materiais assim preparados foram cuidadosamente removidos do pastilhador utilizando-se uma pequena

pinça. Em seguida foram separados de cada filme pequenos pedaços com dimensões aproximadamente iguais a 3mm^2 para a realização das medições.

As medidas de impedância foram feitas no analisador de impedâncias por intermédio de uma ponta de prova apropriada para medições até 550MHz. Antes da realização das medidas, cada amostra foi posicionada e pressionada levemente entre os terminais dessa ponta de prova para prover melhores contatos elétricos. Como esse acessório possui terminais com formato plano, a configuração da amostra torna-se tal como em um capacitor, com um dielétrico (a amostra do polímero) entre essas duas placas.

Resultados

As medidas de impedância complexa (isto é, módulo da impedância e da sua fase) dos filmes de politiofeno estão indicadas na Fig. 9. Esses espectros exibem picos em torno de 4,5MHz, semelhante a aqueles característicos de sistemas elétricos ressonantes. Por outro lado, a banda destes sinais é razoavelmente larga (em torno de 2MHz), indicando que o material apresenta razoável dissipação de energia quando comparado a sistemas elétricos ressonantes.

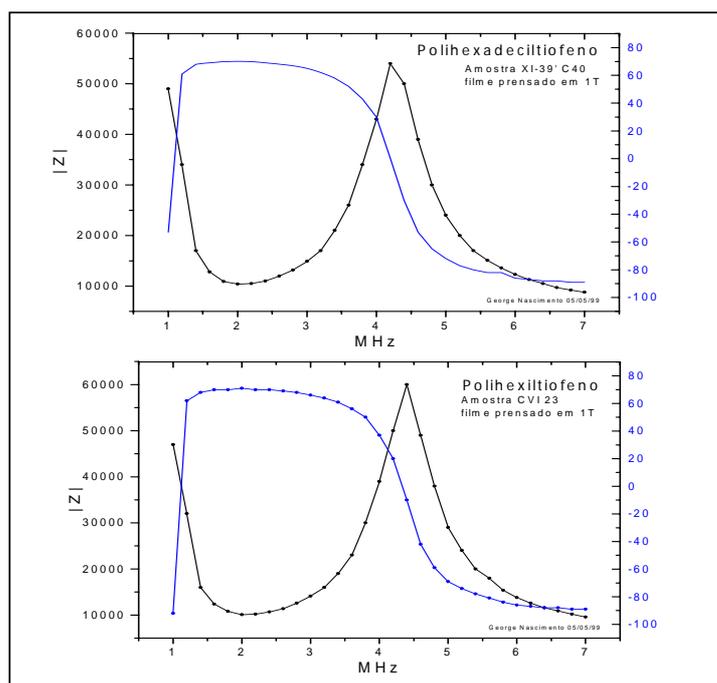


Figura 9. Espectro de impedância do polihexiltiofeno e polihexadeciltiofeno.

Existem modelos matemáticos que podem relacionar esses espectros com circuitos elétricos equivalentes constituídos por elementos reativos discretos, tais como resistores, capacitores e indutores. Um destes prováveis circuitos, que poderia representar as nossas medidas para frequências acima de 2MHz, é indicado na Fig.10.

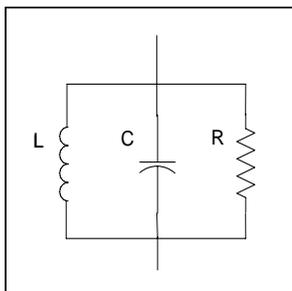


Figura 10. Exemplo de um circuito elétrico ressonante do tipo "RLC paralelo".

Para o circuito elétrico esquematizado na Fig. 10 exibir ressonâncias em torno de 4,5 MHz, os seus elementos devem apresentar valores reativos substanciais, tais como 1000pF para a capacitância e 1,2 microhenry para a indutância. No entanto, como as dimensões físicas correspondentes se tornariam totalmente incompatíveis com o pequeno tamanho real da amostra utilizada, devemos concluir assim que os processos que ocorrem nos filmes são completamente distintos daqueles a serem atribuídos a esse circuito elétrico equivalente.

Deve ser ressaltado porém, que o comportamento acima discutido não foi observado para o filme de P3ETA (descrito anteriormente) sintetizado eletroquimicamente. Também, a repetição destes experimentos para as mesmas amostras após um intervalo de aproximadamente dez meses, não mais indicou a presença de bandas de espectro de impedância. Isso ocorreu mesmo nas situações em que algumas das condições iniciais do experimento (quantidade do material, pressão aplicada na amostra, dopagem, etc) foram levemente modificadas. Certamente um novo experimento teria sido mais bem estabelecido na situação em que o material houvesse sido sintetizado por mais uma vez, para reproduzir as condições iniciais de forma íntegra, mas isso não foi possível. Acredita-se que esta modificação de comportamento ao longo do tempo pode estar relacionada com alguma mudança físico-química diretamente envolvida com os efeitos dielétricos do material. Uma possibilidade que poderia justificar essa dessa mudança de comportamento vem da sua desdopagem ao

longo do tempo. Na possibilidade da desdopagem, evidentemente haveria mudanças significativas na condutividade do material ao longo do tempo. Por essa razão, uma investigação preliminar sobre esse tema passará a ser um tópico a ser apresentado nos itens que seguem.

3.6 Envelhecimento de polímeros condutores.

No desenvolvimento de sensores de qualquer natureza, a estabilidade ambiental das amostras é um fator muito importante para a sua efetiva utilização. Um artigo de revisão a revisão sobre a estabilidade de polímeros sintetizados pelo processo eletroquímico pode ser encontrado na literatura (Pud, 1994). Polímeros são em geral susceptíveis a ataques por uma extensa gama de agentes naturais ou por ações provocadas pelo homem (Fried, 1995). O polímero condutor utilizado na etapa de interação com os voláteis não deve se degradar facilmente durante as análises, para que possa ser utilizado como material ativo em dispositivos.

É certo que haverá sempre um caso em que um composto volátil particular poderá provocar alterações irreversíveis no polímero sensor. Tome-se por exemplo o efeito provocado pelo hidróxido de amônia volátil no polipirrol (Foot, 1988). Naquele exemplo, o polipirrol sofre alterações irreversíveis na sua estrutura, o que de forma também irreversível modifica a sua propriedade de condutividade. Supondo que os sensores não sejam utilizados nessas situações (o que por certo restringe a sua gama de aplicações), o polímero condutor ideal será aquele que apresente grandes potenciais de oxi-redução, para se tornar menos susceptível aos efeitos do ambiente. De acordo com a literatura (Bard, 1980), o tiofeno é o monômero que necessita de um elevado potencial de oxidação no seu processo de polimerização, podendo implicar que de certa forma polímeros da família do politiofeno não seriam facilmente oxidados por meio da ação da oxidação ambiental. Este fato é observado também por Pud (Pud, 1994) para a polimerização de politiofenos no anodo de um processo eletroquímico.

A estabilidade ambiental não é entretanto o único fator que limita o uso de polímeros condutores na aplicação como sensores de voláteis. Após a síntese, polímeros condutores em geral possuem a tendência de apresentar desdopagem ao longo do tempo (Roncali, 1992), (Rubner, 1996), o que altera de forma contínua o valor da sua condutividade e impõe sérias limitações ao uso prático de sensores baseados nestes materiais.

Foi observado no nosso laboratório que filmes de polipirrol sintetizados sobre uma superfície de vidro apresentaram alterações progressivas nos seus valores de resistência elétrica ao longo dos dias. O efeito de desdopagem foi observado também para o polihexadeciltiofeno solubilizado em clorofórmio. Esses dois casos serão descritos a seguir.

Efeitos de dopagem no polihexadeciltiofeno

Quando solubilizado em clorofórmio, o polihexadeciltionetiofeno apresenta uma coloração laranja-avermelhada, devido a efeitos de conjugação na sua cadeia. Por sua vez, quando dopado com um agente oxidante tal como cloreto férrico, a solução se torna de um verde profundo, indicando a existência de um caráter transportador de carga elétrica no material. Após a dopagem, experimentos com essa solução não devem ser conduzidas por muito tempo, pois se observa que, mesmo mantendo-se a solução em um sistema refrigerado e ao abrigo de umidade, de luz e do ar, antes de passados dois dias a sua coloração vai se tornando cada vez mais alterada, transformando-se por fim em um âmbar escuro. Para uma investigação do efeito de envelhecimento desse material, tomou-se por base as medidas de suas bandas de absorção de energia na região do UV-Visível.

Em um balão de 30mL, foram preparadas soluções de polihexadeciltiofeno em clorofórmio na concentração (relativa a uma unidade de repetição) de 0.002M. Inicialmente cloreto férrico anidro foi acrescentado a solução, sendo transferido no interior de uma bolsa de plástico preenchida com nitrogênio seco, numa proporção de um mol de cloreto férrico para 10 mols de monômeros do polihexadeciltiofeno. Observou-se que em apenas dois dias após o preparo da solução, o material deixava de apresentar as suas bandas de condução relacionadas com os mecanismos de pólarons e bipólarons (580nm-900nm). Uma nova dopagem na solução, acrescentando outra vez a mesma proporção de cloreto férrico de 1:10, recuperou as características condutoras do material, com o reaparecimento dessas bandas (Fig. 11), as quais, porém, deixam mais uma vez de existir de forma significativa após mais algumas horas.

É certo que o comportamento de um material diluído em uma solução pode ser bem diferente daquele observado quando este mesmo material se encontra no seu estado sólido. Apesar disso, esta avaliação preliminar nos indicou um comportamento de

desdopagem que de certa forma é compatível com o efeito observado nos filmes apresentados anteriormente.

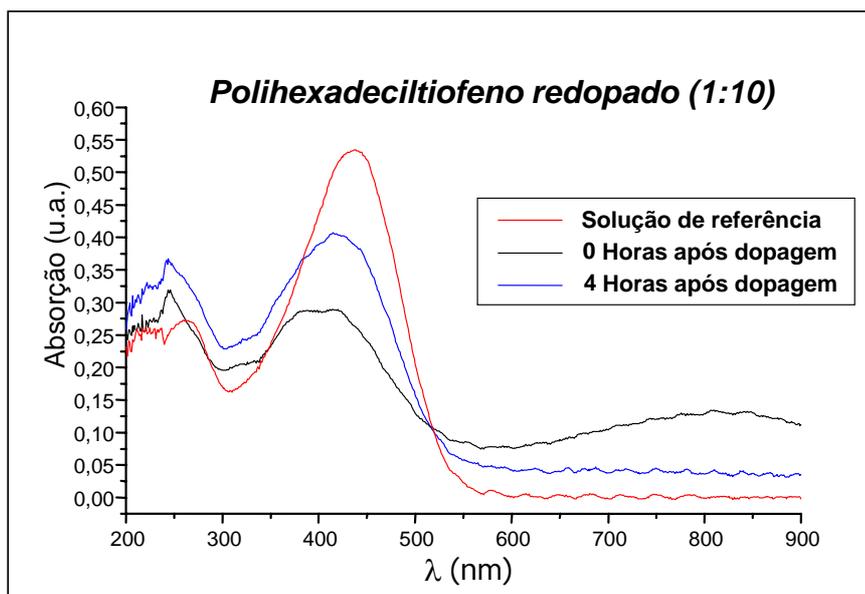


Figura 11. Espectro de adsorção de uma solução de polihexadecil tiofeno em clorofórmio.

A determinação da condutividade do polihexadeciltiofeno ainda na sua forma de pequenos aglomerados plásticos não foi possível devido ao baixo valor de sua condutividade elétrica, o que requereria equipamentos não disponíveis na ocasião. Foi decidido então realizar uma investigação exploratória da condutividade de filmes de polipirrol depositados sobre superfícies de vidro, tendo em vista que para tais materiais os valores de condutividade já são compatíveis com os limites de medição dos equipamentos do nosso laboratório, e apropriados a nossa investigação sobre o envelhecimento da sua condutividade.

Efeitos de desdopagem no polipirrol depositado sobre o vidro.

Utilizando métodos de polimerização “in situ” (Rubner, 1996) foi conduzida a polimerização do pirrol sobre uma fina lâmina de vidro, do tipo empregada em microscopia ótica. A descrição deste processo de preparação, que foi conduzida no laboratório, encontra-se na seção 7.4.

O filme finalmente obtido apresentou bom aspecto na sua homogeneidade sobre a superfície e, de acordo com o processo de deposição, a quantidade de material foi controlada mediante o tempo de deposição. De cada lâmina foram cortados pequenos pedaços com dimensões aproximadamente iguais a 3mm^2 , para a fixação de eletrodos por meio de cola condutiva à base de prata e epóxi, (esses eletrodos também têm a função de suporte). Na Fig. 12 é apresentada uma destas montagens no seu estágio final para os testes de envelhecimento.

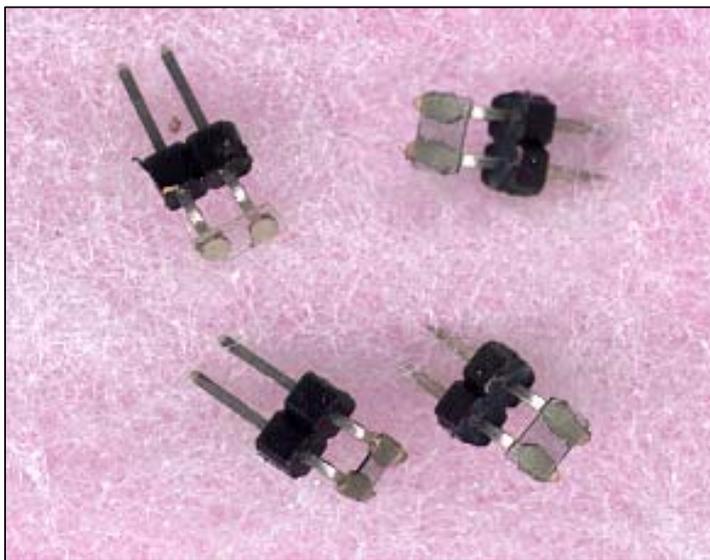


Figura 12. Dispositivo confeccionado para os testes de envelhecimento em filmes depositados sobre o vidro.

Para cada amostra obtida nas deposições de 10, 20 e 30 minutos, foram construídos dois dispositivos, que a partir de então foram mantidos dentro de uma pequena caixa de plástico hermeticamente fechada. Cada um destes dispositivos só era retirado desta caixa apenas para o acompanhamento das medidas de resistência elétrica entre os seus dois terminais.

As medidas de resistência elétrica de cada dispositivo foram realizadas em alguns intervalos de tempo e os resultados correspondentes são apresentados na Fig. 13. Nessa figura cada curva representa um dispositivo, e cada cor representa dispositivos que possuem a mesma quantidade de polímero depositado. Embora os dispositivos representados pela mesma cor devessem a princípio ser idênticos, as curvas correspondentes não estão sobrepostas; essas diferenças no valor da resistência elétrica devem então ser atribuídas às imperfeições no processo de corte das lâminas de vidro

depositada, e às irregularidades que surgem no posicionamento e fixação dos eletrodos metálicos.

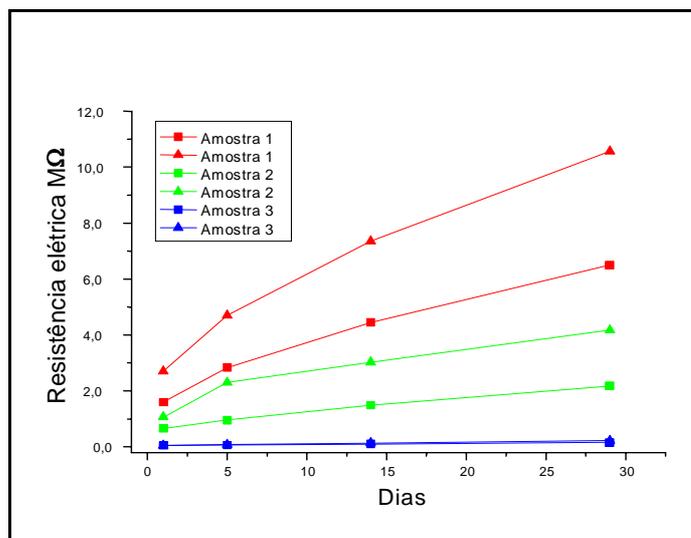


Figura 13. Variação das medidas de resistência elétrica em filmes finos de polipirrol.

A variação dos valores da resistência elétrica de filmes dessa natureza ao longo do tempo também foi observada mesmo quando a cola não era utilizada, e assim não se pode atribuir este comportamento a questões relacionadas com a estabilidade da aderência da condutiva utilizada no processo.

Foi observado que dispositivos construídos de forma similar à acima descrita apresentam mudanças na sua condutividade ao interagir com voláteis, conforme observado por de Souza (de Souza, 2000). Entretanto se torna necessário minimizar os efeitos de desvio sistemático dos valores de condutividade que ocorrem ao longo do tempo. Existem outras formas de deposição de polímeros em superfícies que poderiam ser exploradas de modo a obter uma maior entendimento sobre a possibilidade de melhores estabilidades do material resultante. Neste sentido, a técnica de automontagem aparece como bastante promissora. Uma vez implementada no nosso laboratório, essa técnica foi repetidamente utilizada, conforme o que será descrito nos tópicos que se seguem.

3.7 Técnica da automontagem na preparação de filmes (ultra) finos.

Apesar das várias observações anteriores com relação aos problemas de contato, contaminação, estabilidade ambiental e desdopagem, o nosso estudo estará mais completo ao incluir uma avaliação das características elétricas de filmes finos de politiofenos, construídos com a utilização da técnica de automontagem. Essa técnica vem obtendo crescente atenção por sua vasta abrangência e simplicidade na síntese de materiais, além da possibilidade dos filmes obtidos possuírem espessuras controladas em nível molecular.

Automontagem é o termo usado para designar aqueles processos em que moléculas ou agregados moleculares organizam-se espontaneamente em estruturas funcionais. Em diversos aspectos, a técnica tem enorme potencial na obtenção de novos materiais (Ulman, 1996). No caso de cadeias poliméricas dispersas em uma solução, a preparação de multicamadas pode ser realizada sem haver necessariamente envolvimento de ligações químicas covalentes, mas sim em um processo de adsorção onde as forças envolvidas são fracas.

Recentemente, ficou bem demonstrada a possibilidade de construção de multicamadas de filmes finos de polímeros em superfícies contendo cargas, por meio da deposição de camadas alternadas de policátions e poliânions ((Decker 1992), (Ferreira, 1994), (Cheung, 1994), (Lvov, 1995)). Essencialmente, o método de preparação se baseia na atração iônica das cargas fixas permanentes existentes nos policátions e em poliânions. O excesso de “carga” do poliânion adsorvido na superfície do substrato em uma dada etapa é utilizado para, na etapa seguinte, atrair um políon de carga oposta. A simplicidade da técnica recai no fato de que filmes de multicamadas podem ser construídos simplesmente alternando a exposição do substrato a soluções distintas. A espessura e conformação de cada camada depositada podem ser controladas a partir da concentração da solução e de outros parâmetros macroscópicos tais como temperatura, tempo de deposição e pH do meio (Ulman, 1996).

A deposição iônica é apenas uma das inúmeras possibilidades na automontagem de materiais. Filmes também podem ser preparados por meio do princípio de afinidades por pontes de hidrogênio (Stockton, 1997), a qual, por sinal, é a técnica naturalmente utilizada em sistemas biológicos para a obtenção de estruturas complexas. Pode-se indicar ainda a possibilidade relacionada com a afinidade por estados deslocalizados de carga em polímeros condutores. Nesse caso, no processo de dopagem são criados na

estrutura “estados de defeitos parcialmente deslocalizados” (pólaron, bipólaron, etc), os quais dependem diretamente do nível de oxidação do polímero conjugado.

Dentre os sistemas possíveis de serem preparados por técnicas de automontagem é de interesse utilizar aqueles nos quais seja possível a sua funcionalização. Assim a sua provável interação com as moléculas voláteis estará relacionada com as características físico-químicas destes grupos funcionais. Levando-se em consideração o fato de que a conjugação do sistema polimérico é afetada pela atividade desses grupos laterais da cadeia, a condutividade elétrica do material deverá também se tornar sensível à interação destes grupos substituintes com substâncias que venham a ser adsorvidas pelo polímero.

O procedimento de automontagem do polihexadeciltiofeno num substrato de vidro encontra-se descrito na seção 7.5. Foram depositadas 14 bicamadas do sistema polihexadeciltiofeno/poli(3-etil tiofeno ácido acético), e como a quantidade de material transferida para o substrato determina a intensidade de absorção ótica, os espectros do material na região do UV-Vis foram obtidos para cada bicamada depositada. O resultado deste conjunto de espectros está apresentado na Fig. 14.

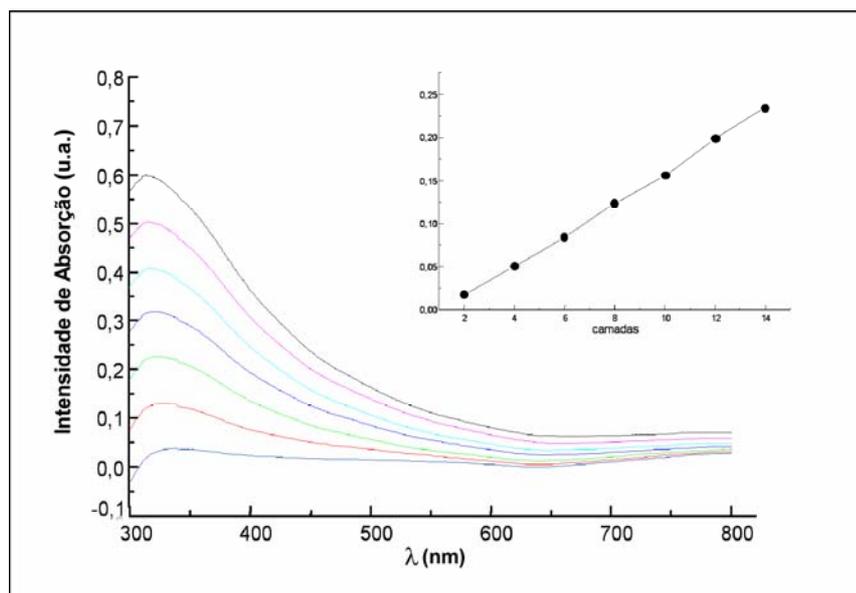


Figura 14. Espectro UV-Vis do sistema PHDT/P3ETA. Observa-se no gráfico menor a relação entre a intensidade de absorção em 350nm com o número de camadas.

Ao se analisar a intensidade para um determinado comprimento de onda, observa-se que a intensidade de absorção óptica evolui de forma essencialmente linear com o número de camadas depositadas, em uma indicação de que a espessura do filme formado cresce com a dependência do número de camadas depositadas. Pode ser notado ainda que não são intensas as bandas acima de 650-700nm, exatamente aquelas que correspondem à presença de pólarons e bipólarons, o que indica que o filme depositado não deve apresentar boa condutividade elétrica. De fato, medidas de resistência elétrica do filme na direção longitudinal, realizadas com a utilização de pequenos eletrodos pressionados a distâncias de 5mm entre si, indicaram valores acima de $1.5G\Omega$, e resultados similares foram obtidos quando utilizados eletrodos fixados com cola condutiva à base de prata.

Valores elevados da resistência elétrica dos dispositivos impõem restrições quanto à sua aplicação prática, pois essas medidas passam a ser influenciadas por cargas elétricas estáticas presentes no próprio material ou induzidas por efeitos de acoplamentos capacitivos entre o dispositivo e o ambiente externo (rede elétrica, descargas, etc). Em outras palavras, as propriedades dielétricas do material (ou os acoplamentos induzidos pelo ambiente) podem afetar drasticamente o seu comportamento elétrico, caso o dispositivo não esteja adequadamente blindado do ponto de vista eletrostático com relação a várias possíveis fontes de interferência externa.

Sabe-se que medidas de resistência elétricas em materiais estão relacionadas com o potencial que o material possui em dissipar cargas elétricas no seu processo de condução, devendo assim existir nas regiões ativas do material um caminho para o transporte dos portadores de carga. Medidas de capacitância elétrica, por outro lado, podem refletir o potencial que o material possui em acumular cargas elétricas. Esse fato pode se constituir também uma outra possibilidade a ser explorada no desenvolvimento de sensores de voláteis. Neste caso, medidas de capacitância refletirá o comportamento do material como um todo, como resposta a um campo elétrico externo aplicado, e todo material ativo participará do processo de medição da interação com o volátil.

Nos próximos tópicos serão apresentados experimentos relacionados com a investigação de dispositivos dielétricos, suas propriedades, e características na interação com voláteis.

3.8 Sensores de voláteis baseados em propriedades dielétricas.

As descrições das propriedades dielétricas de materiais podem ser encontradas em diversos livros-texto (Fried, 1995), (McCrum, 1991). Aqui será apresentada uma pequena introdução ao assunto, tendo em vista o uso que se fará destas propriedades como princípio básico para a detecção de voláteis.

Nas regiões de baixa frequência (10^{-4} Hz até 10^8 Hz), uma amostra de polímero pode apresentar ao mesmo tempo características dissipativas de energia e características de um material que armazena cargas. Assim, para uma frequência particular, é conveniente que um polímero seja representado por um equivalente circuito elétrico composto por uma resistência R_x em paralelo com um capacitor C_x , (McCrum, 1991). A constante dielétrica “ ϵ ” (ou permissividade) de qualquer material pode ser definida em função de R_x e de C_x , grandezas que em geral apresentam alguma dependência com a frequência. Supondo que o material dielétrico esteja confinado entre duas placas metálicas, paralelas e com uma área superficial “ A ”, mantidas a uma distância “ d ”, a capacitância C_x observada em Farads será dada por

$$C_x = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} = \epsilon \cdot C_0 \quad . \quad (2)$$

(Nessa expressão, $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$ é a constante dielétrica do vácuo.)

A carga elétrica que um capacitor ideal pode armazenar é proporcional à tensão elétrica V aplicada entre suas placas metálicas, ou seja,

$$Q = C_x \cdot V \quad . \quad (3)$$

No caso em que é aplicado uma tensão oscilante $V(t) = V_0 \cdot e^{-i\omega t}$ sobre os terminais do capacitor, haverá a produção de uma corrente $I(t)$, de acordo com

$$I(t) = \frac{d(Q(t))}{dt} = \frac{d[C_x \cdot V(t)]}{dt} \quad . \quad (4)$$

onde, $Q(t)$ é a carga no capacitor no tempo t . Dessa forma, a corrente oscilante no dispositivo se torna

$$I(t) = i \cdot \omega \cdot \varepsilon \cdot V_0(t) \quad . \quad (5)$$

Em geral, a constante dielétrica ε possui tanto uma componente dissipativa (ε'') quanto capacitiva (ε'), podendo então ser representada por $\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$. Assim, a corrente elétrica pode possuir um termo relativo à dissipação de energia $I_R(t) = \omega \cdot \varepsilon'' \cdot V_0(t)$, que está em fase com a tensão aplicada, e um outro, $I_C(t) = i \cdot \omega \cdot \varepsilon' \cdot V_0(t)$, relacionado ao seu potencial de armazenar cargas e que se encontra 90° fora de fase em relação à tensão aplicada.

O comportamento de um material dielétrico pode ser bem especificado a partir da relação entre estes dois últimos termos é conhecida como a *tangente da dissipação dielétrica*

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad . \quad (6)$$

Assim, quando um material exibe baixa dissipação de energia, ele deve ser altamente reativo, o que torna o valor da Eq. 6 bem próximo de zero.

Nos experimentos que serão descritos a seguir, foi observado que após a interação do filme com voláteis tanto os valores dissipativos medidos, quanto de uma forma geral, os capacitivos, apresentam mudanças significativas, resultando em diferentes valores para a Eq. 6.

Em comparação com a investigação da condutividade elétrica, as medidas de propriedades dielétricas em dispositivos exigem uma maior complexidade nos sistemas eletrônicos, pois o valor da carga elétrica não é obtido de forma direta pela utilização da Eq. 6. Por outro lado, como os eletrodos ou as placas do dispositivo são os elementos que produzem os campos elétricos necessários à polarização do material, não se torna mais necessária a existência de bons contatos entre as placas metálicas e o material sensor. Com isso, os problemas de contatos anteriormente discutidos se tornam minimizados.

O dispositivo pode então ser modelado por um capacitor cujo dielétrico está confinado entre suas duas placas metálicas, com uma configuração tal que permita a

passagem do volátil através do dielétrico durante as análises. Por sua vez, o dielétrico ideal para a aplicação em dispositivos sensores deveria possuir grandes áreas superficiais para possibilitar maiores respostas nas interações com os voláteis.

Uma configuração possível, e que foi examinada na fase inicial deste trabalho, está indicada na Fig. 15. Nessa figura é ilustrada uma abertura fictícia para revelar o interior do dispositivo. Uma bomba de vácuo, quando conectada ao dispositivo por meio de um pequeno tubo flexível de plástico em uma das suas extremidades, permitia que os voláteis fossem introduzidos no interior do dispositivo. Pequenos filtros porosos à base de celulose e localizados em cada extremidade desse tubo de cobre evitavam que o material dielétrico fosse arrastado pelo vácuo da bomba ou se desprendesse do interior do tubo. Dessa forma foram construídos dois capacitores com as mesmas dimensões: um contendo esferas de vidro como dielétrico, e o outro, sílica gel porosa. O interesse por esses materiais em particular recai no fato de ambos possuírem grandes áreas superficiais (100m^2 para a sílica ALDRICH USA 60/230-400) e, principalmente, na possibilidade do seu uso como substrato para a deposição de polímeros por automontagem. A aplicação desses materiais no interior do tubo exige cuidado para evitar a sua compactação durante as análises, de modo a não promover a obstrução à passagem de voláteis no seu interior.

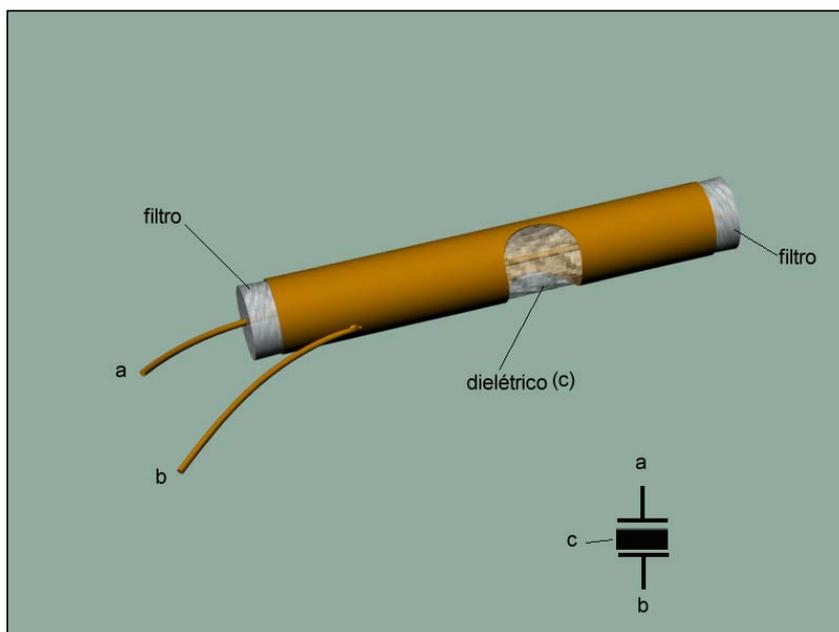


Figura 15. Configuração do capacitor para o desenvolvimento de sensores. As suas placas são denominadas por "a" e "b", e o seu dielétrico por "c".

As placas do capacitor mostrado na Fig. 15 são constituídas pelo cilindro de cobre e por um fio condutor contendo revestimento intercalado em plástico (não mostrado na figura). O cilindro de cobre utilizado foi obtido de um tubo empregado em sistemas de refrigeração e possuía comprimento igual a 250mm e diâmetro interno de 5mm.

No processo de detecção, não apenas o material utilizado como sensor tem propriedades dielétricas, mas também o próprio gás e o substrato. Assim, ao interagir com voláteis, o dispositivo pode apresentar respostas elétricas de origem variada. Um diagrama desse dispositivo facilitará a enumeração de cada um dos mecanismos envolvidos nessas respostas. Supondo que o material dielétrico é composto por um polímero depositado sobre um substrato, o circuito equivalente elétrico que contém os elementos que representam este dispositivo, como um todo, está apresentado na sua forma mais geral na Fig. 16. Neste diagrama, enquanto C_S e R_S representam a capacitância e resistência do substrato, e C_P e R_P indicam a capacitância e resistência do polímero (ou material) depositado na superfície do substrato, C_c e R_c representam respectivamente a capacitância devido ao contato entre as placas do capacitor e o material dielétrico e a resistência de contato entre as placas do capacitor e o material dielétrico.

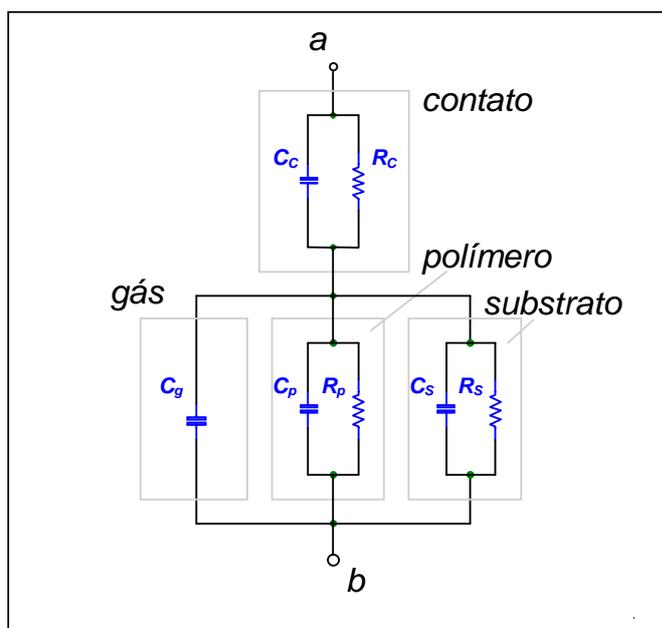


Figura 16. Circuito elétrico equivalente para o dispositivo sensor capacitivo. Os terminais do dispositivo são indicados pelos pontos "a" e "b".

Dependendo da configuração do dispositivo, alguns destes elementos de circuito podem ser negligenciados por não apresentarem influências significativas nos resultados. Em geral, as influências devidas a C_c e R_c não são consideradas importantes na nossa configuração, pois o dielétrico está em bom contato com as placas metálicas, o que torna R_c muito pequeno. Esse pequeno valor faz com que alguma eventual influência da capacitância C_c não se torne mais observável. Por sua vez, a capacitância C_g é atribuída à presença do volátil livre dentro do dispositivo. Voláteis adsorvidos podem alterar os valores das constantes dielétricas do polímero, modificando assim C_p e R_p simultaneamente. Isso ocorre devido a fenômenos de relaxação e de mudanças de condutividade. Caso ocorra permeação de voláteis, os valores de capacitância e de resistência no substrato podem ser também afetados pelo gás. Idealmente, o substrato deveria ser inerte e não apresentar respostas na interação com voláteis (o que será discutido com maior ênfase no próximo capítulo).

Medidas de Capacitância

Os dois sensores capacitivos descritos acima foram construídos utilizando-se aproximadamente 5g dos materiais dielétricos descritos na Tabela 1. Os valores de capacitância foram medidos por meio de um multímetro digital portátil (modelo APPA Mx-901, Minipa, Brasil) na sua função capacitiva, e tendo nos experimentos iniciais o ar ambiente como o volátil. Os valores obtidos entre os pontos "a" e "b" são os mostrados na Tabela 1 abaixo.

<i>Dielétrico</i>	<i>Valor sem o dielétrico</i> (pF)	<i>Valor com o dielétrico</i> (pF)
Micro esferas de vidro (0,1mm de diâmetro)	16.0	60.0
Sílica gel porosa	13.7	40.7

Tabela 1. Medidas de capacitância no capacitor tubular da Fig. 15, em dois tipos de dielétricos.

Observa-se que para a configuração do experimento acima os valores de capacitância não são excessivamente pequenos, significando assim que eles também podem ser medidos por meio de outros circuitos eletrônicos sem muitos requerimentos

especiais. Nos dois casos em que o dielétrico estava presente no interior do tubo, ocorreu um aumento de três vezes no valor da capacitância em relação ao seu valor inicial.

Na aplicação de sensores de voláteis, é de se esperar que o uso da sílica porosa, devido a sua enorme área superficial, apresente maiores sensibilidades do que as apresentadas pelo uso das esferas de vidro como dielétrico. Nessa configuração os voláteis podem ser introduzidos no dispositivo por meio de uma bomba de vácuo conectada em uma das suas extremidades. Alguns problemas surgem a partir de então: durante os momentos iniciais da passagem de voláteis, os valores de capacitância se alteram de forma abrupta, ao mesmo tempo em que pela ação do vácuo o material dielétrico vai se tornando cada vez mais compactado, o que progressivamente dificulta a análise devido à obstrução da passagem dos voláteis. Resultados melhores podem ser obtidos modificando um pouco as dimensões do cilindro metálico, ou até mesmo aumentando a potência da bomba de vácuo. Apesar disto, é conveniente examinar outras possibilidades de construção de dispositivos capacitivos, incluindo aquelas com dimensões menores e mais adequadas à aplicação em sensores de voláteis, conforme será descrito a seguir.

3.9 Sensores capacitivos em sílica gel porosa

A configuração de um capacitor em que o seu dielétrico esteja confinado entre placas paralelas ou tubulares dificulta a exposição de voláteis ao material ativo. Torna-se assim mais adequado o uso de uma configuração na qual as placas do capacitor estejam num mesmo plano (Karunanayake, 1988) o que permite que o dielétrico venha a interagir com os voláteis sem a necessidade de que seja forçada a passagem das amostras gasosas através do dispositivo. Em uma configuração desse tipo, tal como a indicada na Fig. 17, os campos elétricos são gerados nas bordas dos seus elementos metálicos, que estão dispostos em um único plano.

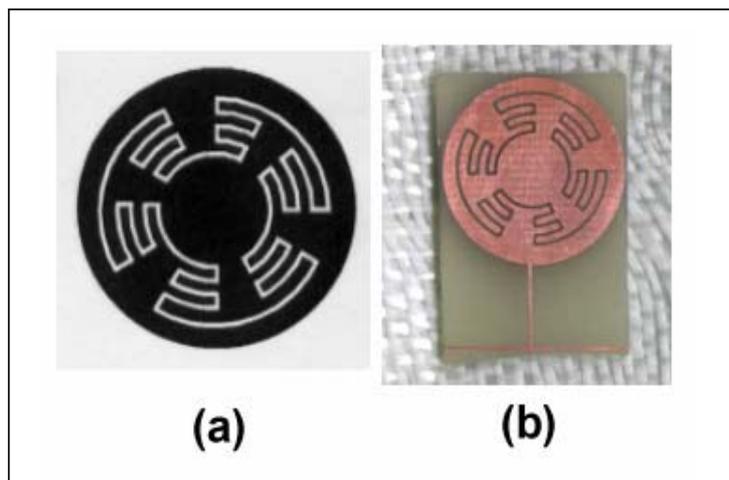


Figura 17. Configuração de um capacitor planar: (a) os campos elétricos gerados nas bordas destes eletrodos (parte clara) são aplicados sobre o dielétrico, (b) confecção dos eletrodos em cobre, utilizando uma placa de circuito impresso.

De forma contrária ao esperado, na situação em que uma certa quantidade da sílica gel porosa (em forma de pó) é colocada sobre estes eletrodos, não são observadas significativas alterações nos valores da capacitância inicial. A mesma situação ocorre quando uma pastilha preparada por um método de prensagem na sílica é colocada sobre os eletrodos. Provavelmente a razão pelo qual a sílica não tenha apresentado uma mudança significativa na capacitância do dispositivo vem do fato de que o próprio suporte desta configuração já ter sido feito com materiais que possuem significativos valores para a sua constante dielétrica, em comparação com os valores da sílica. Além disso, os campos de borda efetivamente não percorrem uma fração significativa da amostra. Apesar da possibilidade de otimização da construção deste dispositivo não ter sido explorada, resultados promissores foram observados mesmo em um teste preliminar, no qual eletrodos metálicos foram diretamente construídos com um adesivo condutor numa pastilha de sílica gel porosa.

Preparação de Pastilhas de Sílica Gel

Pastilhas de sílica gel porosa podem ser preparadas ao pressionar aproximadamente 50mg de sílica gel (ref. 60/230-400, Aldrich, EUA) pelo uso de um pastilhador (Aldrich, EUA). Foram aplicadas pressões em torno de 6 toneladas/cm², durante aproximadamente dois minutos. As pastilhas assim obtidas têm aproximadamente 1cm de diâmetro (devido ao formato do pastilhador) e possuem

aspecto quebradiço, inclusive com algumas de suas partes se transformando facilmente em pó durante a remoção do pastilhador. Aproximadamente uma em quatro tentativas produz uma pastilha mais firme, mas mesmo assim com área aproximadamente 70% inferior a aquela que teria caso não se fragmentasse. Uma melhora é observada quando são usados filmes de polietileno cuidadosamente cortado para cobrir o fundo do pastilhador e outro sobre a sílica, antes da aplicação da pressão.

Utilizando esse método, podem ser também feitas pastilhas de sílica gel modificada, isto é, sílica contendo um polímero depositado em sua superfície (no nosso caso, utilizou-se o polipirrol, e o procedimento de deposição encontra-se descrito na seção 7.6). A consistência mecânica da pastilha assim obtida apresenta-se similar à preparada sem a deposição de polímeros.

O aspecto físico destas pastilhas após o preparo pode ser visto na Fig. 18.

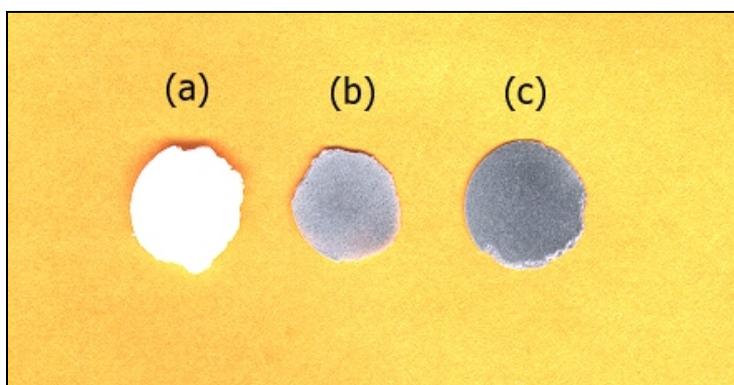


Figura 18. Pastilhas de sílica gel porosa com diferentes graus de deposições de polipirrol utilizando o processo de deposição "in situ": a) sem deposição, b) deposição em 15 minutos, e c) deposição em 30 minutos.

Por sua vez, as placas que compõem o capacitor podem ser preparadas utilizando uma cola condutora à base de epoxi (RS Silver Loaded Epoxy Adhesive, RS, EUA). Esse material pastoso pode ser aplicado diretamente sobre as faces opostas da pastilha, com o necessário cuidado para não recobrir a superfície por completo, e assim deixar diversas interrupções ou passagens para que os voláteis atinjam a superfície e penetrem na pastilha. Na Fig. 19 é mostrado este sensor capacitivo no seu aspecto final, já com os seus eletrodos (fios metálicos) colados e fixado na sua base de testes por meio de parafusos.

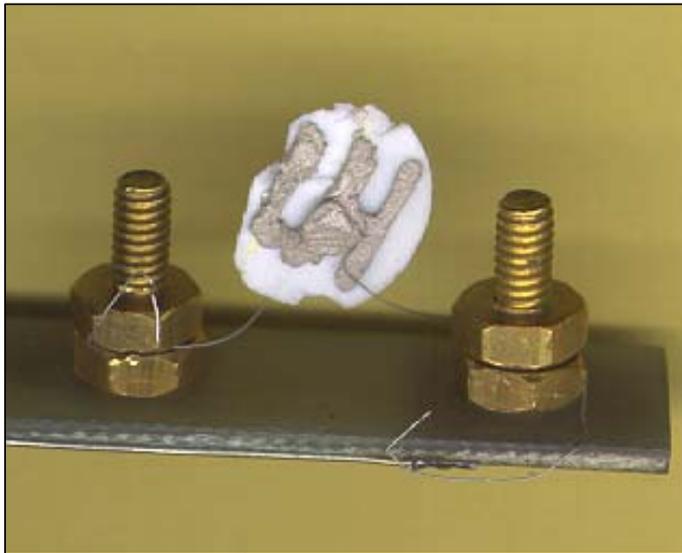


Figura 19. Sensor capacitor pronto para os testes de interação com voláteis. Observe-se que as suas placas foram feitas com cola condutora, e afixados fios para os contatos elétricos.

Medidas da Capacitância de Pastilhas em Sílica Gel.

Foram confeccionados três dispositivos para os estudos iniciais de efeitos capacitivos, cada um deles contendo diferentes quantidades de polipirrol depositado. Estes dispositivos tiveram a denominação indicada na Tabela 2.

<i>Dispositivo</i>	<i>Material Dielétrico</i>
Si01	Sílica gel porosa
SiPPY01	Polipirrol depositado sobre a sílica gel durante 15 minutos
SiPPY02	Polipirrol depositado sobre a sílica gel durante 30 minutos

Tabela 2. Denominação dos dispositivos utilizados nos estudos iniciais de capacitância.

Para o dispositivo Si01 ainda não exposto a voláteis orgânicos, as medidas iniciais da capacitância em função da frequência estão apresentadas nas Figs. 20 e 21. Nessas medidas, utilizou-se o medidor de capacitância SR720 (Stanford Research System, EUA), configurado para a operação no modo de circuito equivalente RC paralelo.

Apenas para efeitos comparativos e validação do processo de medição, nesse gráfico foram inseridas as mesmas medidas realizadas para um capacitor cerâmico comercial, com valor de capacitância igual a 220pF. Observa-se que o sensor capacitivo tem um comportamento bastante distinto, pois, principalmente nas regiões de baixas frequências, exibe uma dependência muito forte com a frequência. Esse efeito foi

também observado para os sensores baseados na sílica gel modificada (SiPPY01 e SiPPY02). Provavelmente este comportamento está relacionado a efeitos de relaxação dielétrica existentes na sílica e no polipirrol depositado ou inclusive relacionado com as cargas livres existentes no material. Para esse capacitor, como pode ser observado na Fig. 21, o efeito dissipativo é bastante significativo, o que implica que o modelo elétrico equivalente do dispositivo deve conter elementos resistivos no circuito. Tal efeito dissipativo é descrito por meio da Eq. (6) apresentada anteriormente.

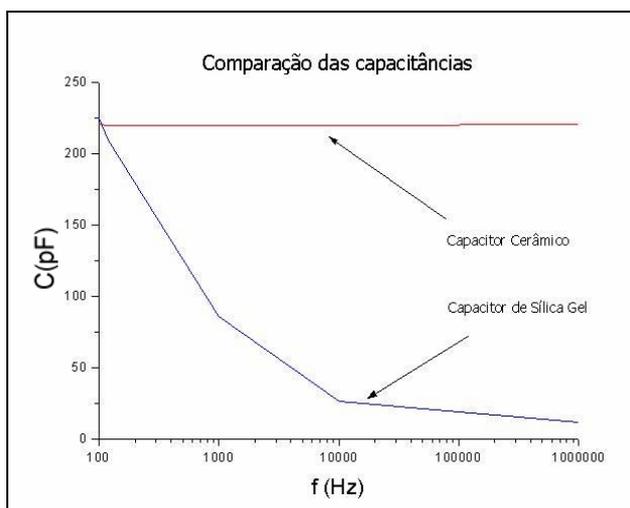


Figura 20. Comparação do comportamento do sensor capacitivo de sílica gel com o de um capacitor comercial de cerâmica

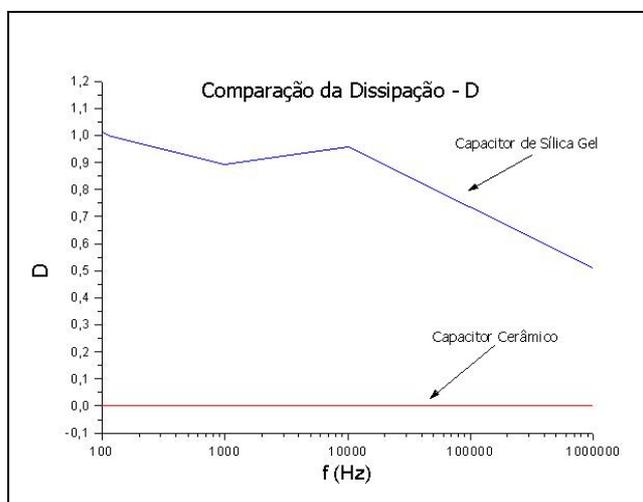


Figura 21. Comparação da dissipação ($D = \text{tg} \delta$) entre o sensor capacitivo com o de um capacitor de cerâmica.

Nestas medições iniciais foi observado que os valores de capacitância eram sensivelmente afetados pela variação da temperatura ambiente. Alguns cuidados passaram então a ser observados para minimizar essas influências, como, por exemplo, a manutenção de todo sistema de testes descrito na seção 7.1 dentro de um banho térmico por imersão em água à temperatura ambiente. Os experimentos correspondentes realizados após essa melhoria serão aqueles apresentados no Capítulo 5.

Resposta na interação com voláteis

A interação dos dispositivos anteriores com voláteis foi examinada com a câmara de testes descrita na seção 7.1, porém sem a utilização de seu banho térmico. Em todos os experimentos as válvulas que controlam a mistura e a liberação dos voláteis foram acionadas manualmente, em um ciclo no qual o dispositivo é inicialmente mantido sob o vácuo do próprio sistema por cinco minutos, sendo em seguida exposto a um dos voláteis padrões por mais cinco minutos. Este ciclo é repetido quatro vezes, o que tem como objetivo avaliar o potencial de adsorção/dissociação dos dispositivos. As leituras dos valores de capacitância e de resistência equivalentes foram realizadas de forma simultânea, com o uso de um computador conectado ao medidor LCR, já configurado para operação na frequência de 100Hz. A mistura padrão de voláteis foi feita à temperatura ambiente, regulando-se o fluxo de ar que entra no sistema para 1 L/min (deve ser notado porém que 50% desse fluxo foi utilizado para estimular a evaporação do solvente escolhido). O padrão foi então constituído da combinação dessa mistura com o fluxo de ar restante, o qual é em seguida, encaminhado à câmara de testes. Nos ensaios em que necessitava de vapores da água, todo o fluxo de ar foi utilizado para estimular a sua evaporação, não se tornando necessária a posterior realização de misturas. A concentração dos voláteis assim obtida está apresentada na Tabela 3.

Composto	Fluxo de ar no composto (L/min)	Fluxo de Ar Adicional (L/min)	Concentração (ppm)
Acetona	0.5	0.5	415
Metanol	0.5	0.5	104
Etanol	0.5	0.5	70
Água	1.0	--	75%RH

Tabela 3. Medida da concentração dos voláteis nos experimentos iniciais.

Na Fig. 22 é apresentado o comportamento dielétrico da amostra Si01 ao interagir com água evaporada à temperatura ambiente. Inicialmente, na etapa “A”, é aplicado vácuo para remover o excesso de compostos anteriormente absorvidos pelo dispositivo, o que provoca a diminuição da capacitância observada. Em seguida, na etapa “B”, aplica-se um fluxo de água evaporada, o que resulta no aumento da capacitância desse dispositivo sensor.

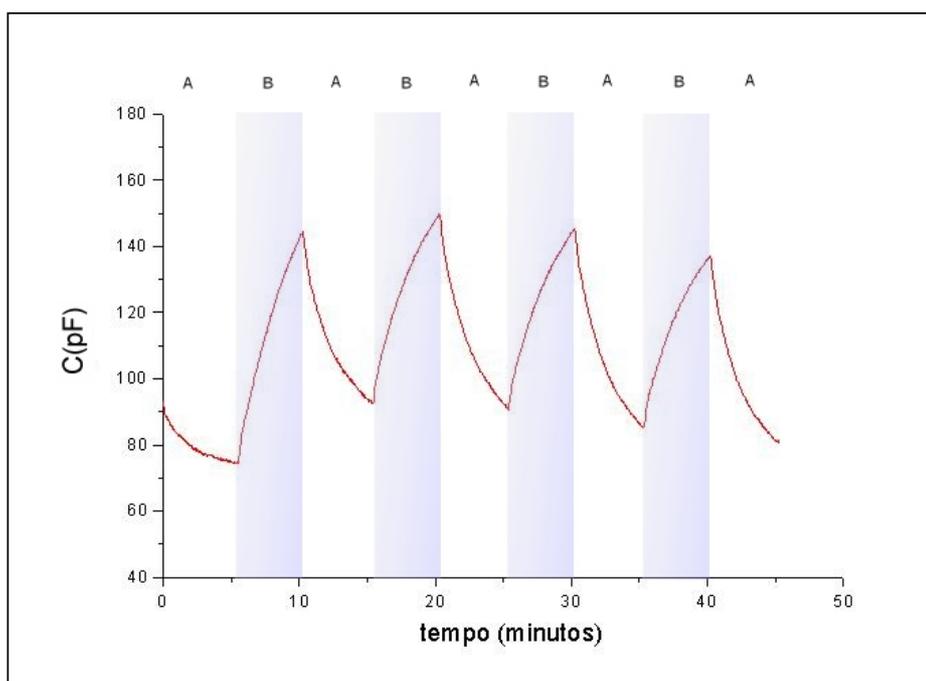


Figura 22. Comportamento dielétrico do sensor Si01 como resultado da interação com água evaporada à temperatura ambiente: as etapas “A” correspondem ao vácuo, enquanto que as fases “B” indicam a exposição ao ar contendo 75%RH de água.

Nesse experimento, muito embora as etapas de adsorções e dessorção da água (etapas A e B respectivamente) revelem variações de capacitância bastante reprodutíveis, a linha de base apresentou alguma flutuação. Este fato é atribuído às mudanças de temperatura no laboratório durante as medições. Ao se reproduzir esse experimento após um dia, quando da comparação com seus valores anteriores, foi observado que essa linha tem um desvio mais intenso, modificando de forma sensível o valor absoluto da capacitância (Fig. 23). Entretanto, a variação relativa destes valores entre as situações medidas na presença e na ausência de água se manteve constante e em torno de 70pF.

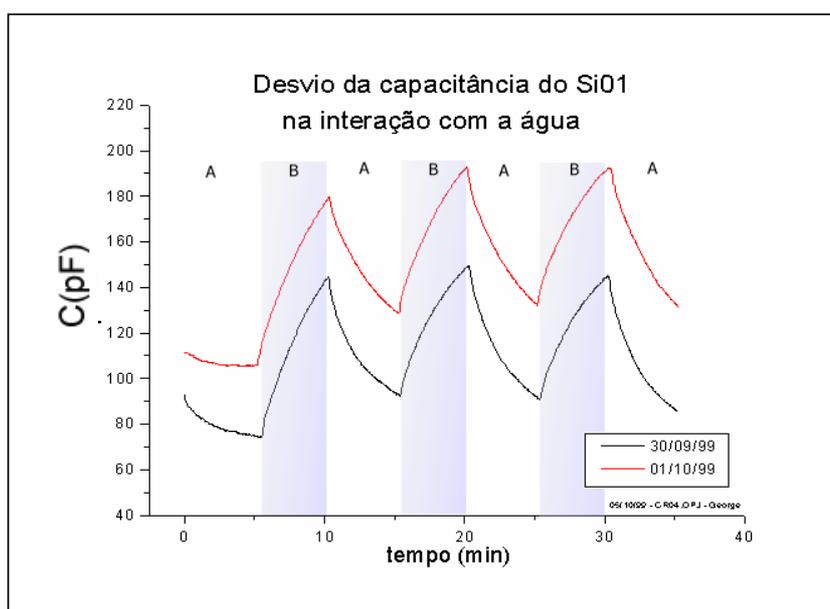


Figura 23. Comparação dos valores de capacitância do sensor Si01 com os mesmos obtidos após um dia.

O comportamento dos dispositivos Si01, SiPPY01 e SiPPY02 durante a interação com vapores de água, acetona, etanol e metanol é apresentado na Fig. 24. Neste experimento apenas um dispositivo foi utilizado por vez para os testes de interação com cada volátil.

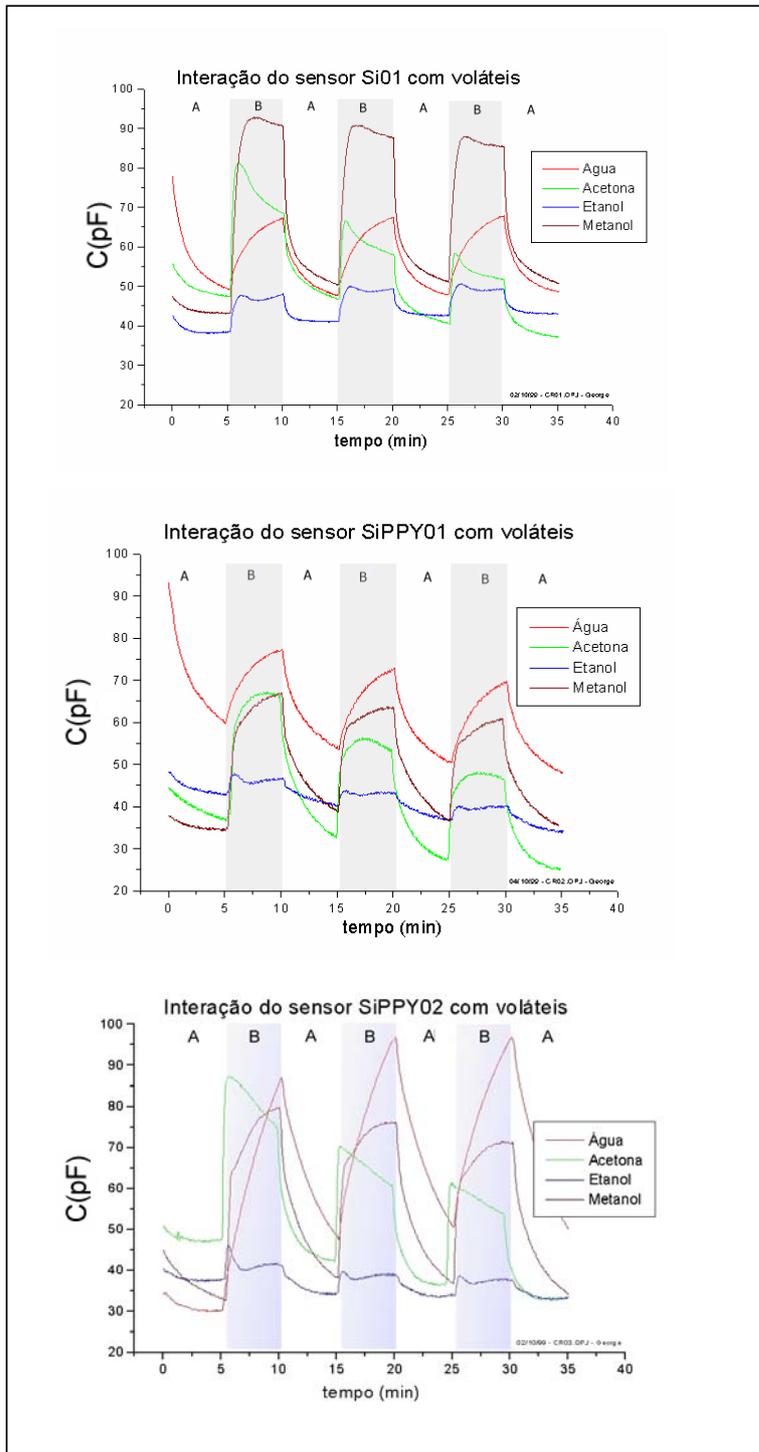


Figura 24. Resposta dos sensores dielétricos durante a interação com alguns voláteis. Nestes experimentos o vácuo é aplicado nas etapas "A", e a exposição com voláteis é realizada nas etapas "B".

Novamente seguindo o mesmo ciclo de adsorção e desorção com voláteis (sempre iniciado com a etapa de exposição ao vácuo), pode ser observado que em todos os dispositivos é a água o volátil que produz o efeito de resposta mais lenta na variação da capacitância. Os outros voláteis produzem efeitos relativamente distintos em cada um dos sensores, apresentando, cada qual em sua forma particular, valores característicos da intensidade e velocidade na resposta à interação.

A razão pela qual cada volátil interage com os dispositivos da forma observada é bastante complexa, não havendo sido encontradas suficientes referências bibliográficas sobre o assunto. No caso dos filmes de polianilina acredita-se na existência de vários fatores combinados (Ram, 1998), dentre os quais o fenômeno de adsorção na sua superfície aliado aos mecanismos da sua relaxação dielétrica parece ser o mais importante. No próximo capítulo, esse assunto será discutido com mais detalhes e introduzidos outros experimentos, numa tentativa de melhor compreensão sobre o assunto.

Por outro lado, a análise dos valores obtidos para a capacitância dos dispositivos revela que estes sinais são bastantes repetitivos e exibem variações relativamente intensas. Por serem também intensas as suas relações sinal/ruído, esses materiais reúnem características que tornam bastante promissor o seu uso como sensores de voláteis.

Observou-se ainda que devido à variação de temperatura no ambiente, estes dispositivos apresentam mudanças nos seus valores absolutos de capacitância. Este fato pode ser explorado no sentido de ser averiguado se a aplicação de variações de temperaturas em escalas maiores poderá ou não provocar influências na adsorção de voláteis, de forma bastante distinta em diferentes dispositivos dielétricos.

Em uma rápida avaliação, pode ser observado que a interação de voláteis com polímeros condutores tem sido vastamente explorada na literatura. Provavelmente pelo fato do processo de medição da resistência elétrica ser bastante simples, tem sido grande o interesse da utilização prática dessa classe de materiais. Embora a estabilidade e sensibilidade de algum dispositivo sensor sejam características essenciais para o seu bom funcionamento ao longo do tempo, foi observado anteriormente que tais características nem sempre são fáceis de serem obtidas nas propriedades de resistência elétrica de polímeros condutores, e os nossos experimentos não revelaram resultados suficientemente satisfatórios.

Neste capítulo foi comprovada não apenas a existência de materiais cujas suas propriedades dielétricas são influenciadas pela adsorção de voláteis, como também foram realizados ensaios com a sílica gel porosa (que possui grandes áreas superficiais) cujos resultados indicaram grandes mudanças nos seus valores relativos de capacitância ao adsorverem voláteis. Esta observação, aliada com a facilidade de preparação de dispositivos dielétricos, abre uma gama de possibilidades para a construção de dispositivos sensores, de certa forma pouco explorada pela literatura, e que veio a se tornar o foco principal da elaboração deste trabalho de tese. A investigação mais detalhada sobre este tema, será continuada no próximo capítulo.

4 Sensores baseados em propriedades dielétricas

Este capítulo descreve mais detalhadamente o uso de propriedades dielétricas de materiais para detecção de voláteis. Este tema já foi introduzido por meio de experimentos nos últimos tópicos do capítulo anterior, e aqui será acrescida de uma descrição fenomenológica da relaxação dielétrica em materiais. Também serão descritos os métodos utilizados para a confecção de dispositivos baseados na utilização da sílica gel porosa com moléculas imobilizadas na sua superfície, a observação da sua resposta na interação com voláteis, e finalmente as limitações na utilização destes dispositivos.

As etapas relacionadas com a imobilização das moléculas, e a sua caracterização química serão descritas na seção 7.7. Será apresentado um protótipo de um sistema eletrônico portátil que tem por princípio de funcionamento a utilização destes sensores dielétricos. Tal protótipo já é capaz de indicar, a presença de substâncias voláteis orgânicas, em teores acima de um determinado limiar em um dado ambiente. Algumas propostas de equipamentos serão estabelecidas a partir deste protótipo.

4.1 Introdução:

As aplicações de sensores baseadas na mudança de propriedades dielétricas têm sido citadas em alguns trabalhos (Amrani, 1995), (Amrani, 1997) (Musio, 1997) (Petty, 2000) e apresentadas em patentes de sensores (Madou, 1989). Muito embora nesses trabalhos seja proposto o uso de propriedades dielétricas para a construção de dispositivos por meio da medida de capacitância, em nenhuma destas propostas estão elucidadas os mecanismos básicos de interação com voláteis.

De acordo com Bidan (Bidan, 1992), a interação de moléculas voláteis com determinadas classes de materiais (por exemplo, polímeros) pode provocar mudanças no estado de carga livre acumulada na superfície destes materiais. Esse fenômeno se torna mais perceptível quando o material sensível é depositado sobre um dispositivo eletrônico integrado que já é capaz de amplificar eletricamente essa pequena mudança de carga acumulada (Bidan, 1992). Tal dispositivo semiconductor é conhecido como FET (“field effect transistor”). No seu funcionamento, a presença de cargas em materiais depositados na sua “porta”, permite o efeito de controlar a quantidade de

portadores de carga que se recombinam no canal desse dispositivo e que, quando em quantidade suficiente, como efeito dessa recombinação produz uma corrente elétrica que é amplificada por outros circuitos eletrônicos. Tais sensores são conhecidos por “sensores MOS-FET” e a sua configuração interna é indicada na Fig. 25.

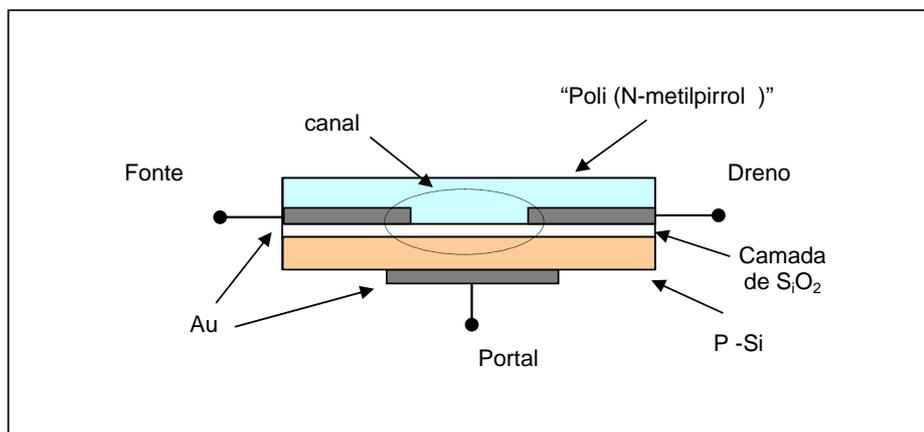


Figura 25. Configuração interna de um dispositivo sensor MOS-FET, com um polímero depositado sobre sua “porta” (ver Bidan, 1992).

Apesar do seu grande potencial de reprodução no processo de fabricação desses sensores MOS-FET, inclusive em forma de circuitos integrados contendo vários dispositivos em um único componente (Covington, 2000), o uso dessa classe de dispositivos se apresenta de forma ainda restrita, possivelmente pelo fato das moléculas presentes no ambiente poderem provocar degradação e contaminação dos próprios elementos do dispositivo ou, provavelmente, devido a que sua sensibilidade e estabilidade na interação com voláteis ainda não sejam satisfatórias.

4.2 Relaxação dielétrica em materiais.

A utilização de polímeros como material sensor de voláteis está diretamente relacionada com as suas características microscópicas e macroscópicas. As propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos polímeros, por exemplo, são influenciadas significativamente pelos seus aspectos morfológicos, que por sua vez estão fortemente relacionados com a sua microestrutura (presença de uma estrutura cristalina, conformação da cadeia, efeitos de interação intercadeias, etc). A depender de sua

natureza, um polímero pode exibir tanto características mecânicas de um sólido elástico que retorna a sua forma geométrica original após uma excitação mecânica, quanto de um líquido viscoso. A característica que ele assumirá dependerá da temperatura que ele se encontra em relação à sua temperatura de transição vitro-elástica (T_g). Em algumas circunstâncias, a resposta a uma excitação mecânica poderá até mesmo se apresentar como intermediária entre aquela de um líquido ideal ou de um líquido elástico. Por sua vez, as medidas de propriedades viscoelásticas de materiais podem ser observadas tanto por meio da aplicação de tração ou de compressão mecânica seguida da medida de deformação decorrente, quanto por meio da aplicação de uma tensão elétrica na amostra (Fried, 1995).

A tensão elétrica, por outro lado, estabelece um campo na amostra que a torna eletricamente polarizada, e este efeito pode se manter mesmo após a remoção instantânea da tensão elétrica. A polarização se origina devido tanto à eventual existência de dipolos permanentes na amostra quanto aos dipolos induzidos pela própria aplicação do campo, ao provocar deslocamentos de cargas. Uma representação qualitativa dessa situação é apresentada na Fig. 26, na situação em que as moléculas isoladas estão livres, possuem um momento de dipolo permanente (representado por setas) e estão entre duas placas condutoras. De forma geral, o sistema como um todo pode manter cargas acumuladas nas suas placas condutoras, ao ser removido o campo elétrico externo “**E**”.

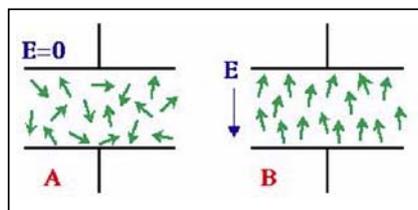


Figura 26. Efeito da aplicação de um campo elétrico externo. (a) Sem o campo, ($E=0$), as moléculas livres não possuem orientação preferencial definida. (b) As moléculas se tornaram orientadas pela presença do campo externo.

Na situação em que polímeros ou moléculas estejam imobilizados em superfícies de outros materiais, o efeito do campo elétrico também pode provocar mudanças na conformação e na orientação destas moléculas depositadas. Uma simulação desse efeito, utilizando uma molécula longa tal como o poliisopreno imobilizado num substrato, é mostrada na Fig. 27. Inicialmente observa-se que o material no seu estado inicial (antes

da aplicação de um campo elétrico estático) exibe uma conformação aleatória de suas cadeias, conforme a Fig. 27a. Momentos após a aplicação de um campo elétrico longitudinal ou transversal à amostra observa-se que as moléculas apresentam a tendência de se alongarem e procurarem de alinhar com o campo (Figs. 27b e 27c), tornando-se assim polarizadas por indução do campo elétrico aplicado.

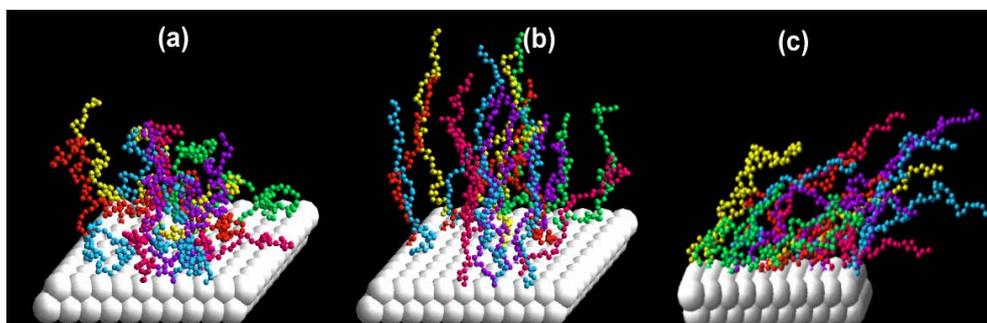


Figura 27. Efeito da aplicação de um campo elétrico em moléculas longas. Moléculas configuradas aleatoriamente na ausência de um campo externo (a). Aplicação de um campo elétrico longitudinal (b) e campo elétrico transversal (c).

Quando o campo elétrico aplicado é de natureza alternada, a descrição desse mesmo fenômeno em polímeros se torna bem mais complicada, pois a resposta do material pode passar a envolver efeitos que dependem da temperatura, do estado cristalino do material, da natureza da interação entre as moléculas, da frequência do campo elétrico aplicado, e ainda da interação do material com moléculas adsorvidas. A aplicação do campo elétrico alternado produz como resultado uma corrente nos eletrodos do dispositivo, devido à energia necessária para a polarização do dielétrico. Quando em conjunto com outra corrente originada da condução iônica no dielétrico, isso pode resultar em um sinal com uma amplitude que também tem dependência da frequência. Essa frequência da corrente elétrica resultante é a mesma do campo elétrico aplicado, porém podendo estar deslocada por um ângulo de fase de “ δ ”.

Diversos livros discutem este tema, e em geral apresentam justificativas experimentais para a análise dielétrica em polímeros de acordo com a sua natureza química (McCrum, 1991) (Perepechko, 1980). Uma pequena descrição será feita aqui a título de estabelecer os elementos essenciais para a descrição de sensores dielétricos de voláteis propostos neste trabalho.

De forma simplificada, a influência que um campo elétrico alternado tem sobre um polímero depende do grau de liberdade que algum segmento da sua cadeia possui em acompanhar a polarização do campo elétrico externo. Na situação hipotética que esse segmento esteja em um estado de equilíbrio térmico, tal que apresente de certa forma movimentos que se repitam e se apresentem compatíveis com a frequência de oscilação do campo alternado aplicado, a corrente elétrica alternada necessária para polarizar uma amostra contendo uma quantidade enorme destes segmentos será mínima, para essa frequência particular. (Um modelo físico similar é aquele de um oscilador harmônico simples com perturbação aleatória, e oscilação forçada por um gerador externo). Essa situação de energia mínima ocorre basicamente devido ao sincronismo que existirá entre os movimentos dos segmentos da cadeia e a frequência do campo de polarização aplicado. Associado a esse processo existe um fenômeno de relaxação que surge devido à difusão de cadeias para um novo equilíbrio em resposta a aplicação de um esforço mecânico ou de um campo elétrico externo. Tais rearranjos para um novo equilíbrio envolvem movimentos térmicos cooperativos de segmentos individuais das cadeias.

Existem algumas teorias para explicar etapas do fenômeno de relaxação vitro-elástica em polímeros (McCrum, 1991). Segundo uma destas teorias, quando uma cadeia é suficientemente longa os movimentos podem ser descritos por meio da superposição de um certo número de modos normais de vibrações, tomando por base apenas as subdivisões da cadeias da molécula. Há um outro modelo, no qual se considera que as forças de interação com as moléculas vizinhas podem ser representadas por curvas de energia potencial. Nesse caso haverá regiões de equilíbrios, regiões de máximos e de mínimos, e assim, a intensidade da energia do sinal oscilatório aplicado para excitar a molécula se torna definida por essas curvas. A título de ilustração, na Fig. 28 é indicado um movimento particular no qual o segmento possui um grau de liberdade para girar em torno de um eixo. É possível também representar essas restrições de movimentos da molécula por meio de curvas de energia potencial. De acordo com McCrum (McCrum, 1991), esse movimento ocorre para diversos tipos de polímeros, inclusive em regiões de temperaturas abaixo da sua temperatura vítrea T_g .

Quando um material possui capacidade de adsorver algum tipo de molécula (devido à sua natureza hidrofílica, por exemplo), é de se esperar que ocorram mudanças em alguns destes movimentos devido a modificações nas suas curvas de energia potencial, ou dos graus de liberdade existentes nestes segmentos das moléculas.

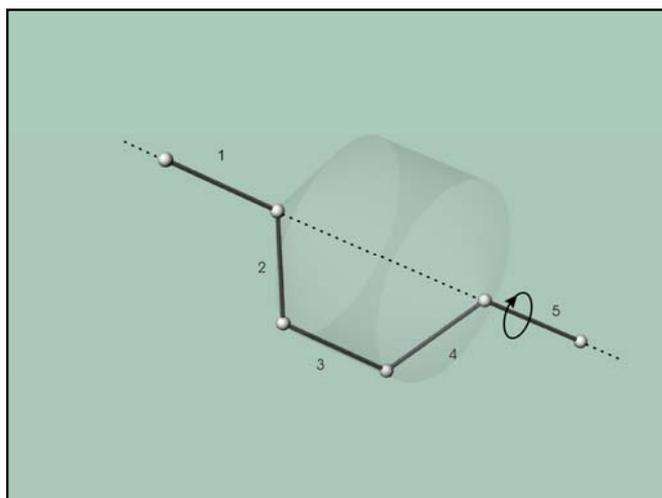


Figura 28. Movimento molecular manivela em segmentos de cadeias poliméricas.

Certamente há casos em que após a adsorção de substâncias voláteis, a interação entre as cadeias se torna menos favorecida, o que deve levar à alteração da maneira como um campo elétrico alternado irá polarizar a amostra. O valor da constante dielétrica resultante se tornará influenciada por essa adsorção, e isso pode ser facilmente observado mediante as medidas de capacitância de dispositivos construídos com base nestes dielétricos. O comportamento do efeito dielétrico em função da frequência (espectro de frequências) se torna assim uma observação bastante relevante durante a exposição do material a voláteis.

A observação da interação de um campo elétrico alternado com o material pode ser realizada por meio de uma análise de impedância. Essa análise que também é chamada de análise dielétrica consiste em tornar conhecida a dependência das constantes dielétricas do material ϵ' e ϵ'' como função da frequência. A partir de então é possível encontrar um ângulo de fase " δ ", tal como indicado no Cap. 3. Existe ainda uma outra forma de expressar os resultados, que é em termos da dissipação "D" da amostra. Esse parâmetro é uma função simultânea das reatâncias capacitiva (devido ao acúmulo de cargas na amostra) e resistiva (devido ao possível transporte de cargas na amostra).

As regiões em que esses fenômenos de relaxação visco-elásticas ocorrem são em geral as de frequência muito baixas (entre 0,01Hz e 10000Hz), e isso é atribuído ao fato

de que o segmento envolvido no processo possui significativo peso molecular, o que torna a sua mobilidade restrita e sua mudança de configuração macroscópica significativamente lenta ao ser polarizado pelo campo elétrico aplicado.

A depender da região de frequência ou de temperatura em que ocorre a interação desses movimentos com o campo elétrico, são atribuídos diferentes fenômenos para os sinais de relaxação dielétrica observados. De acordo com Perepechko (I. Perepechko, 1977), se um polímero é levado a uma temperatura muito baixa de tal forma que os seus movimentos moleculares cessam, e se a partir de então a sua temperatura for gradualmente elevada, cada movimento molecular sucessivamente “descongelado” irá alterar os valores das medidas de $\text{tg}(\delta)$ (definido no capítulo anterior). Usualmente, para cada tipo de movimento molecular assim observado é associado um processo de relaxação específico. Usualmente iniciando-se pela temperatura mais alta, tais transições de temperatura são denominadas pelas letras gregas alfa, beta, gama, etc. Na Fig. 29 é apresentado um exemplo que mostra a tangente da perda dielétrica, em função da temperatura para três formas isoméricas do poli-t-butil metacrilato (McCrum, 1991).

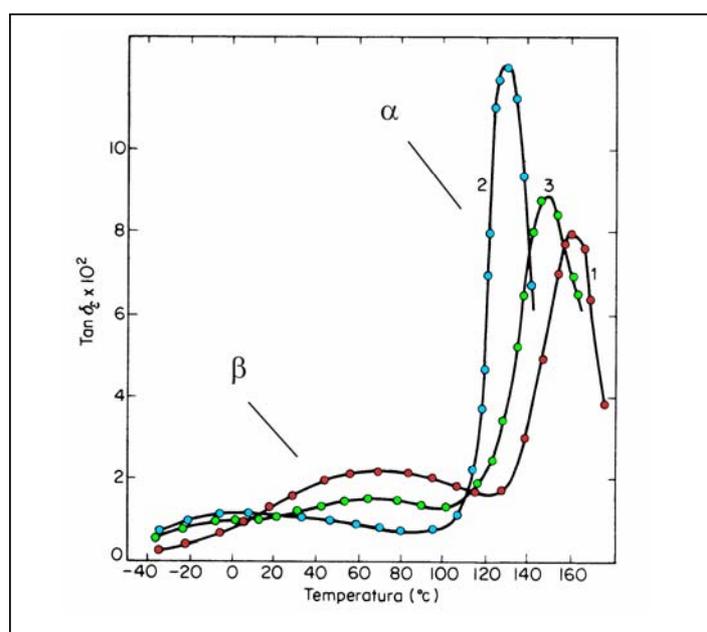


Figura 29. Exemplo de relaxação alfa e beta para o poli-t-butil metacrilato (McCrum, 1991). (1) Atático, (2) Isotático, (3) Taticidade intermediária.

Observa-se nesse exemplo que a taticidade do polímero é refletida nas suas propriedades dielétricas, indicando por analogia que a mudança de morfologia de um

polímero (devida à adsorção de algum volátil) também poderá da mesma forma provocar alterações nas suas características dielétricas.

Uma das aplicações práticas deste efeito de relaxação dielétrica é apresentado no próximo tópico, no qual serão discutidos ainda as respostas na interação de voláteis orgânicos com sensores dielétricos.

4.3 Método e construção de dispositivos:

Para qualquer que seja o material a ser utilizado como sensor de voláteis (polímero ou até mesmo as moléculas de cadeias longas), sempre será mais apropriado a sua imobilização em grandes áreas superficiais para tornar mais elevado a possibilidade de interação com voláteis. Como mencionado anteriormente, a sílica gel porosa é um material que por possuir grandes áreas superficiais (cerca de $120\text{m}^2/\text{g}$) torna a sua utilização apropriada na função de substrato para imobilização de moléculas. Em regiões em que a frequência do campo elétrico é muito baixa, a sílica não deve apresentar a mesma atividade dielétrica que as observadas em polímeros, por não possuir cadeias com movimentos livres. Assim, a sílica porosa é considerada como um substrato dielétrico inerte, e a imobilização de moléculas na sua superfície é um tema que será apresentado na seção 7.7.

As etapas de construção dos dispositivos sensores são extremamente simples. Pastilhas de sílica gel porosa foram preparadas ao pressionar aproximadamente 10mg de sílica modificada pelo uso de um pastilhador de construção própria. Foram aplicadas pressões em torno de $3,5\text{ toneladas}/\text{cm}^2$, durante aproximadamente dois minutos. As pastilhas assim obtidas têm aproximadamente 6mm de diâmetro (devido ao formato do pastilhador) e apresentam aspecto quebradiço, exigindo assim extremo cuidado para serem removidos do pastilhador, de modo a não provocar a sua destruição. Após a formação da pastilha, a sua conexão com eletrodos metálicos pode ser facilmente realizada mediante o uso de cola (ou tinta) condutora que contenha na sua composição partículas de prata, acetato de etila e algum aglutinante. Dois destes dispositivos, depois de montados em duas versões (devido a diferentes formas na aplicação da cola condutiva), são apresentados na Fig. 30 abaixo.

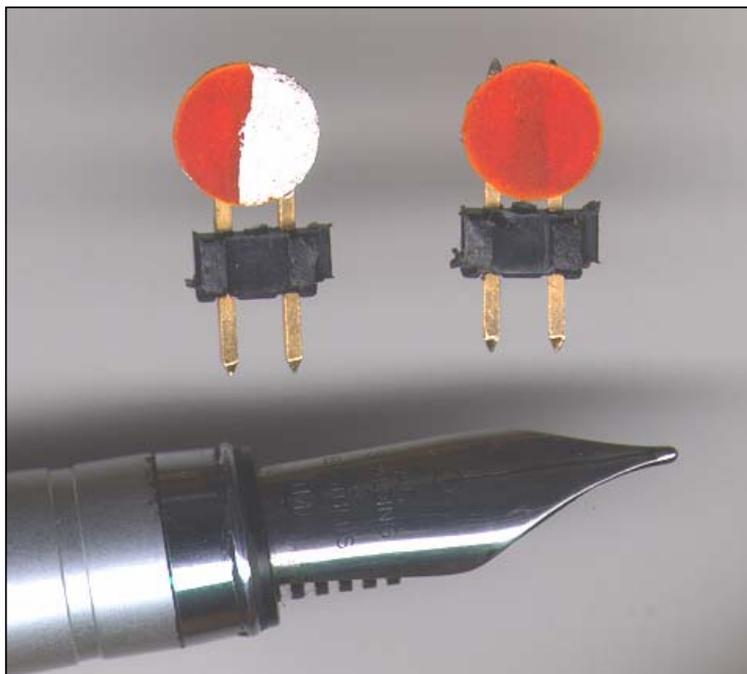


Fig. 30. Aspecto de um dos dispositivos dielétricos baseados na imobilização de moléculas na sílica gel porosa.

Os dispositivos assim construídos possuem eletrodos metálicos rígidos que facilmente podem ser conectados em soquetes apropriados, tais como aqueles que normalmente são destinados à aplicação em componentes eletrônicos.

Na tabela abaixo se encontram as denominações dos sensores construídos com base nos materiais e métodos desenvolvidos neste trabalho, e que serão citados nas etapas seguintes quando na detecção e classificação de voláteis.

Material (10mg)	Denominação do sensor
Sílica gel porosa	Si
Sílica gel silanizada	TriMS
Alaranjado de metila imobilizado na sílica silanizada	MeO
Poliestireno sulfonato imobilizado na sílica silanizada	PSS
Ácido behênico imobilizado na sílica silanizada	AcBehenico
Ácido carmínico imobilizado na sílica silanizada	AcCarmínico

Tabela 4. Denominação dos sensores construídos para os experimentos.

4.4 Resultados preliminares na interação com voláteis

O primeiro experimento realizado sobre o grau e natureza da interação de um destes sensores com voláteis foi realizado de forma bastante simplificada, e tinha como único objetivo observar a existência ou não de alguma resposta para algum destes dispositivos. O sensor baseado na imobilização do alaranjado de metila foi conectado a um multímetro digital na sua função de capacitância, mantido suspenso por meio de um suporte fixo para a exposição a voláteis. Foi utilizado um procedimento no qual um “erlemeyer” por vez, já contendo aproximadamente 10ml de solvente, era posicionado abaixo do sensor durante um minuto para permitir a interação com o volátil, sendo em seguida removido por três minutos. Foram utilizados diferentes erlemeyers cada um contendo o solvente do volátil específico a ser testado (metanol, etanol, acetato de etila e acetona) à temperatura ambiente. Neste procedimento, as medidas dos valores de capacitância foram registradas de forma repetida em intervalos de dois segundos no próprio multímetro digital, e o resultado está apresentado na Fig. 31 (abaixo).

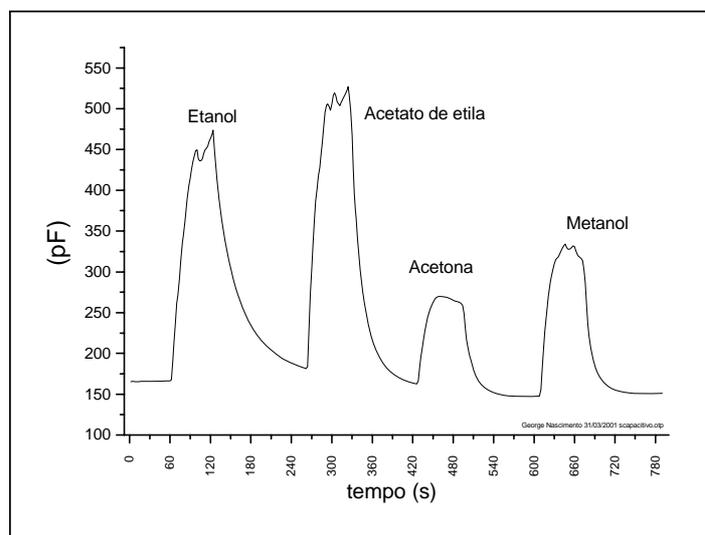


Fig. 31. Resposta preliminar do sensor baseado na imobilização de MeO na sílica, na presença de vários voláteis.

Observa-se nesta figura que em cada caso de exposição, as curvas em resposta à interação com a substância volátil possuem o comportamento de crescimento e decréscimo exponenciais nos processos de equilíbrio existentes no sensor, e que, de forma aproximada, o sensor recupera o seu valor inicial de capacitância ao ser removido o volátil. Esse processo ocorre com sensibilidade bastante elevada, pois pode ser

observada neste mesmo gráfico a existência de mudanças em torno de 400% do valor inicial da capacitância.

Embora um ensaio tão rudimentar não possa indicar de forma discriminatória os voláteis utilizados, estima-se que tal dispositivo já nessa forma apresentada seria capaz de detectar, por exemplo, a presença de algum destes solventes testados, acidentalmente derramados sobre o piso do laboratório. De forma mais elaborada, esse sensor em um circuito eletrônico certamente indicaria por meio de um alarme, a presença de tais produtos, naquele ambiente.

Substâncias que se evaporam em um “erlemeyer” da forma descrita acima não possuem a sua concentração bem controlada principalmente em torno do sensor, porém experimentos bem mais elaborados serão apresentados a seguir, utilizando concentrações pré-estabelecidas de voláteis padrão que foram produzidos no sistema gerador de voláteis padrão apresentado na seção 7.1.

4.5 Interação dos sensores com voláteis padrão.

Neste tópico serão descritos os experimentos relacionados com a obtenção dos sinais das interações de alguns voláteis com os sensores construídos com base nos materiais resultantes na imobilização de moléculas na sílica.

Utilizando o sistema gerador de voláteis padrões, foram produzidos voláteis para uso na sua câmara de testes. A temperatura do sistema foi estabilizada em torno de 22°C por meio de um banho térmico. Os voláteis preparados consistiam em uma mistura de 0,5l/min de ar contendo o solvente evaporado acrescido de mais 0,5L/min de ar ambiente. A umidade desse ar ambiente no momento das análises indicava valores em torno de 60%RH. A concentração final obtida para cada volátil foi medida, e estão apresentados na Tabela 5 abaixo.

Volátil	Concentração (ppm)
Metanol	95
Etanol	54
Acetona	271
Acetato de Etila	110

Tabela 5. Concentração dos voláteis padrões utilizando solventes evaporados.

Para os testes dos sensores confeccionados, o método empregado para avaliar a sua resposta envolveu uma seqüência que é iniciada pela purga dos voláteis existentes na câmara do sensor (tal seqüência está descrita no diagrama apresentado na Fig. 32).

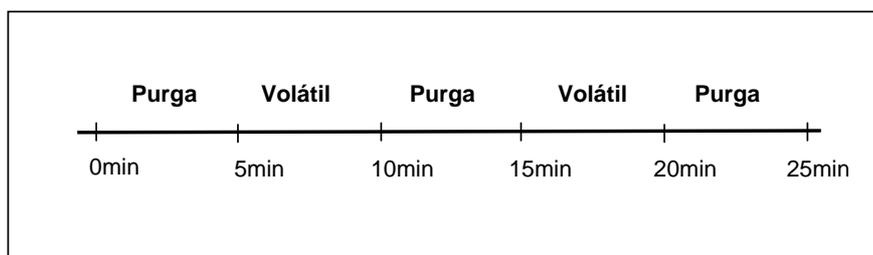


Figura 32. Seqüência de voláteis aplicada nos sensores.

Nesse processo, a purga é realizada mediante a remoção de ar da câmara do sensor, ao ser mantida a válvula “V1” fechada com a bomba em funcionamento (ver a Fig. 45 na seção 7.1). Dessa forma é estabelecida baixa pressão de ar no sensor em análise, o que tornará mínima a concentração de outros compostos nesse mesmo ambiente.

Para cada um dos voláteis produzidos, foram registradas as respostas de capacitância dos diversos sensores. Estas medidas foram feitas de forma automatizada em intervalos de quatro segundos, e simultaneamente transferidas do multímetro digital para um computador por meio de uma das suas portas de comunicação, e finalmente resultando nos gráficos indicados mais adiante.

A construção destes gráficos podem ser melhor compreendida observando a seqüência que foi obtida da interação do sensor MeO (sensor baseado na imobilização do alaranjado de metila) com o metanol (ver a Fig. 33 abaixo). Nessa curva, o seu comportamento periódico segue as condições experimentais estabelecidas no diagrama da figura 32. Esse mesmo comportamento também foi observado para os outros sensores analisados. Observa-se que no momento inicial de exposição a variação de capacitância é bastante intensa (indicado como região “a”) e, em seguida, essa curva apresenta um decréscimo que possui a tendência de se estabilizar tal como indicado na região “b”. Inicialmente se imaginava que este fato do sensor responder de forma tão intensa e depois decair deveria estar de alguma forma relacionado com a variação da concentração do volátil ao longo do tempo. Porém, como se observa que essa mesma proporção não é mantida para os sinais dos outros sensores, acredita-se que esse

comportamento está relacionado com a cinética de adsorção do volátil no material do sensor, que não é constante e dependente da espécie química do sensor.

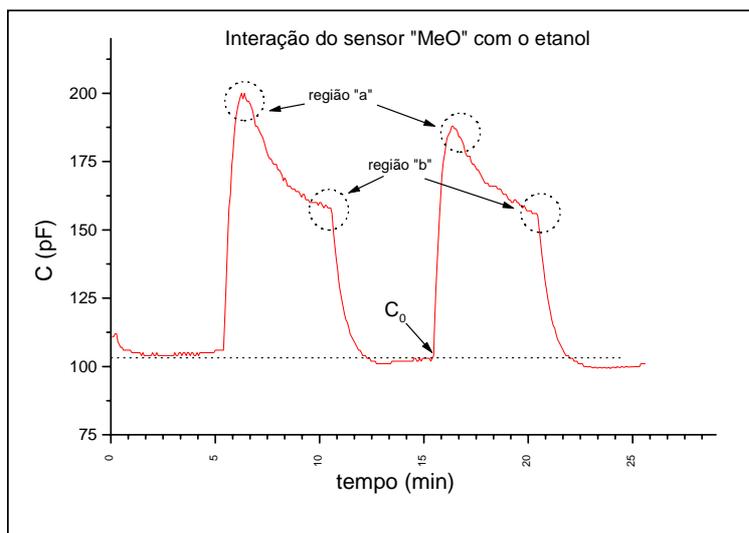


Figura 33. Curva de interação do sensor "MeO" com o etanol, evidenciando as regiões utilizadas para o cálculo de normalização.

Em todas as curvas obtidas, os valores de capacitância foram normalizados para permitir a comparação entre uma curva e a outra. Como referência, foi utilizado o valor inicial da capacitância no momento imediatamente anterior a exposição do volátil, e esse valor foi denominado por C_0 (ver a Fig. 33). Após normalizadas, as medidas obtidas na interação com os voláteis de etanol, acetona, acetato de etila e metanol, foram todas sobrepostas e estão todas indicadas nas Figs. 34 a 37.

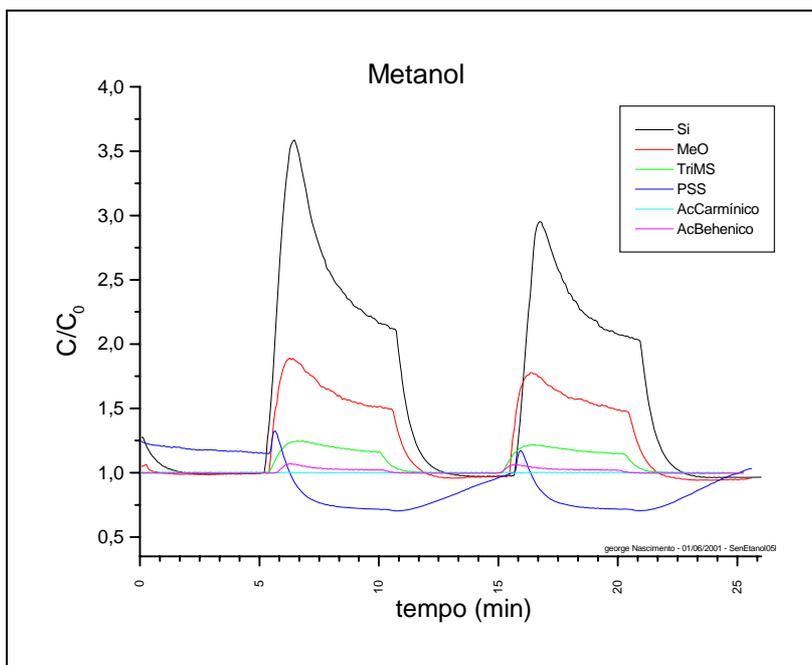


Figura 34. Sobreposição das respostas de todos os sensores com o metanol.

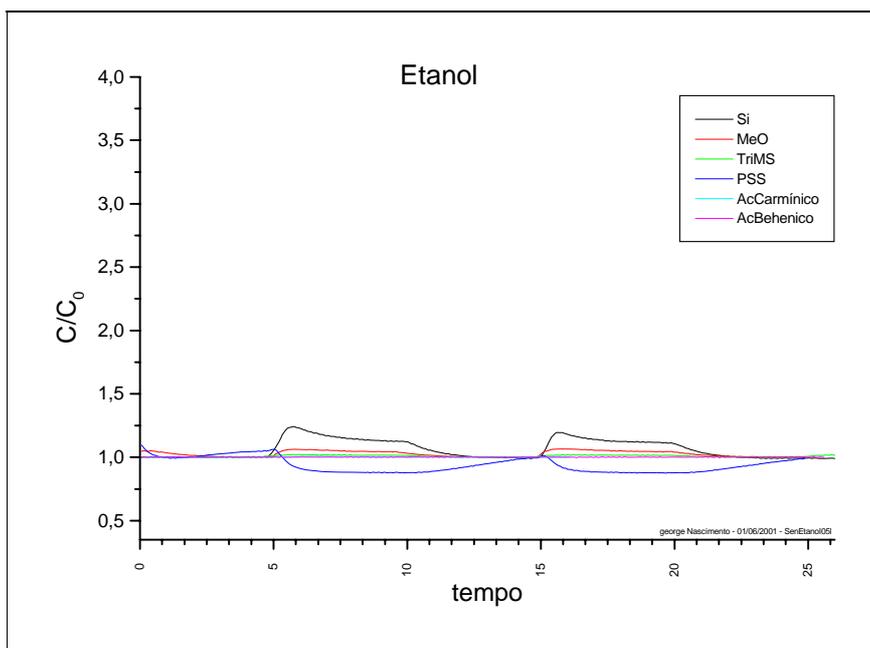


Figura 35. Sobreposição das respostas de todos os sensores com o etanol.

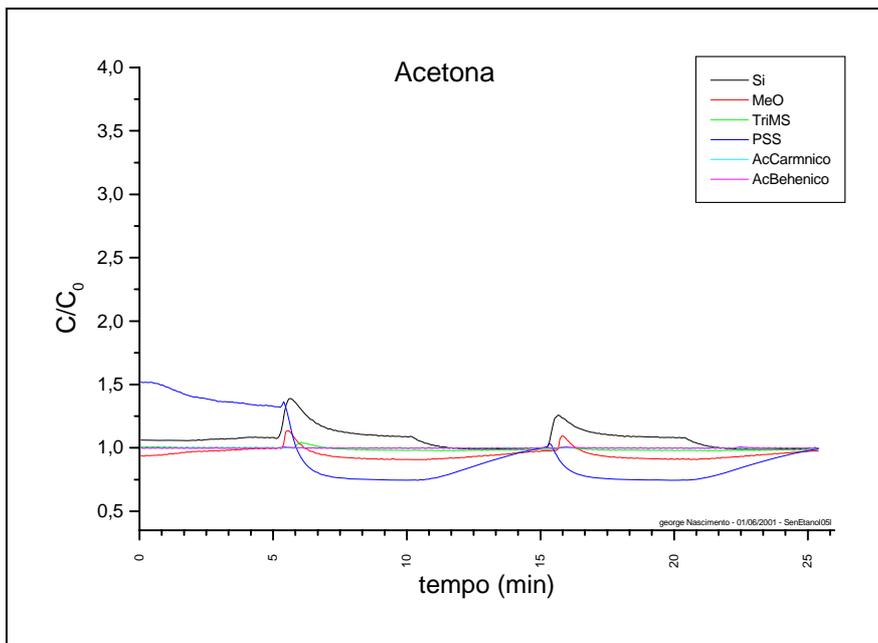


Figura 36. Sobreposição das respostas de todos os sensores com a acetona.

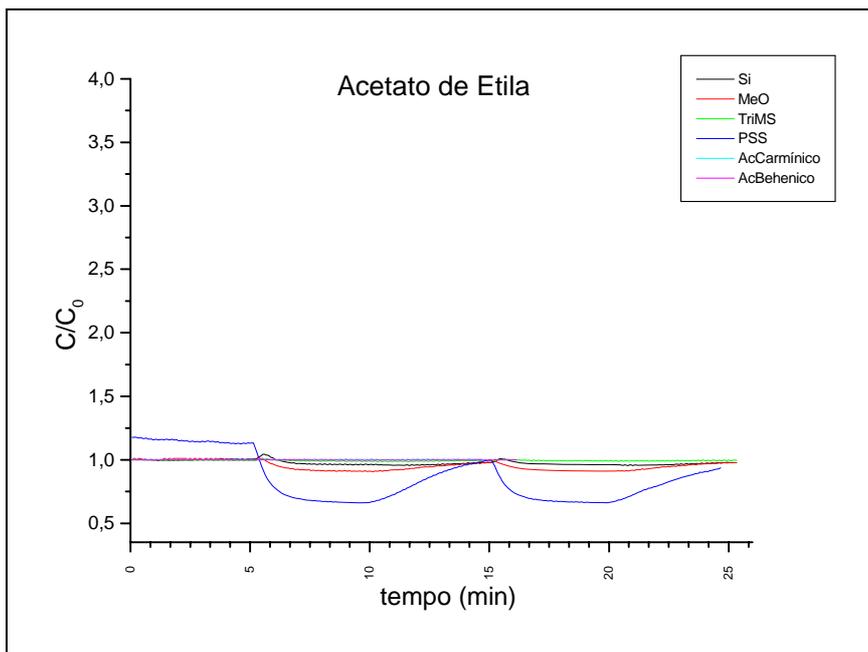


Figura 37. Sobreposição das respostas de todos os sensores com o acetato de etila.

Observa-se nessas curvas que voláteis distintos apresentam respostas distintas na interação com os sensores. Tomando como exemplo o sensor MeO (curvas em vermelho), existe um acréscimo para os seus valores de capacitância ao interagir com o etanol e metanol, havendo porém um decréscimo para os voláteis de acetona e de acetato de etila.

Existe um diagrama bastante conveniente para a representação destas medidas em uma espécie de análise discriminatória, e que é construído quando os valores resposta de cada sensor são representados em um gráfico polar. Nesse caso cada um dos seis sensores utilizado passa a ser representado por seu eixo específico nesse diagrama. Em cada eixo é marcado um único ponto que representa a intensidade de interação do sensor para um volátil particular. As curvas obtidas ao conectar todos os pontos têm o formato de diagramas polar e apresentam geometrias que podem ser relacionadas ao volátil da interação. De certa forma, podem ser facilmente reconhecidas e identificadas por uma simples inspeção visual. O diagrama apresentado na figura 38 abaixo foi construído ao utilizar uma média de dois valores da região “b” (ver a Fig. 33), que são os valores normalizados de capacitância após cinco minutos na interação com o volátil.

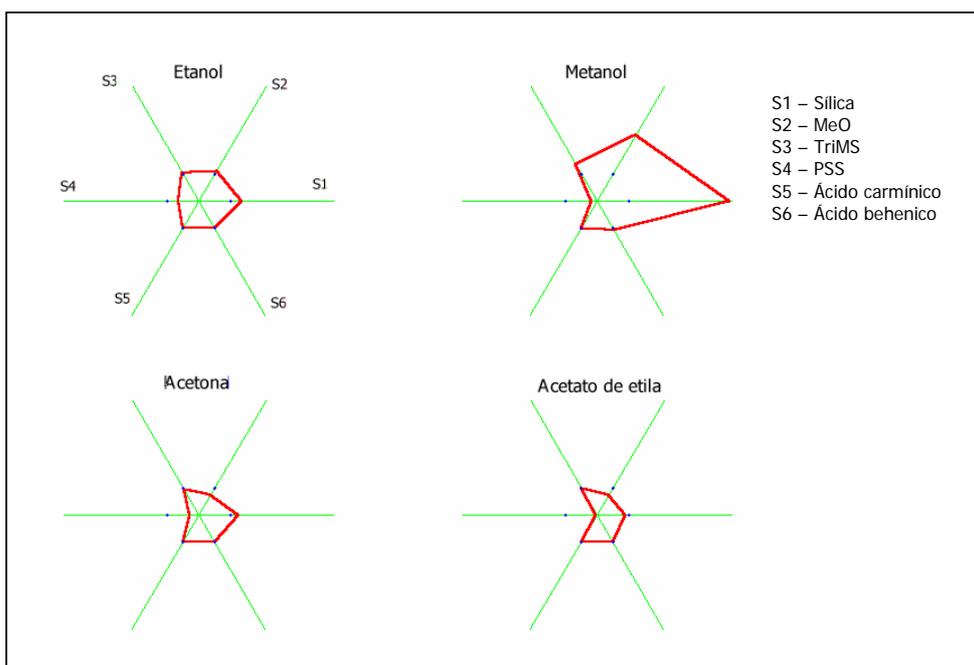


Figura 38. Gráfico polar construído com a resposta dos sensores aos voláteis.

A título de facilitar a comparação entre a resposta dos sensores em cada curva, foram incluídos uma pequena marcação em pontos na cor azul, indicando no eixo de cada sensor o local que a sua relação C/C_0 possuiria o valor unitário, isto é, a situação em que o sensor não apresentaria resposta. Ao comparar um diagrama com outro por meio do seu formato geométrico de polígonos, são observadas diferenças. Essas diferenças indicam a identidade na resposta dos voláteis utilizados, e inclusive podem vir a ser utilizadas como método para uma análise classificatória de voláteis.

Observa-se neste gráfico e nas figuras de 34 a 37, que o sensor preparado com a imobilização do ácido carmínico não apresentou resposta nos seus valores de capacitância ao interagir com os voláteis. De forma diferente aos outros sensores, esta situação permaneceu mesmo quando concentrações intensas de voláteis de acetonitrila, xileno, butano ou tolueno foram expostos cada um, a este sensor. Pode-se considerar que a imobilização do ácido carmínico ocorreu de tal forma que tornou a camada desta molécula orgânica na superfície da sílica, bastante rígida, e essa sua falta de mobilidade impediu a possibilidade de respostas dielétricas. Este caso é de certa forma uma confirmação experimental de que a capacitância medida nos sensores está relacionada com o grau de liberdade que moléculas imobilizadas na superfície da sílica gel porosa, venham a ter para acompanhar o campo elétrico alterado aplicado na amostra.

Pela mesma razão, a baixa intensidade de resposta observada no caso dos sensores baseados na imobilização do ácido behênico poderia ser justificada diante da possibilidade de que esta molécula possua uma conformação na superfície da sílica em que a sua cadeia esteja desdobrada sobre si mesma, o que neste caso tornaria diminuída a influência do campo elétrico.

4.6 Efeito da hidratação nos sensores.

Conforme apresentado anteriormente, a intensidade do fenômeno de relaxação dielétrica está relacionada com o grau de liberdade que as moléculas originalmente presentes ou adsorvidas no material possuem para orientar-se em resposta a um campo elétrico oscilatório aplicado à amostra. Pode-se esperar que a presença de moléculas de água no ambiente apresentem alguma influência na relaxação dielétrica resultante, devido à sua capacidade de também serem adsorvidas pelo material do sensor. É certo

que a água possui um momento de dipolo significativo e, ao formar pontes de hidrogênio, produzirá como resultado cadeias com várias moléculas em uma estrutura molecular que, também possuindo algum grau de liberdade, será influenciada pelo campo elétrico oscilatório aplicado. O efeito que moléculas de água presentes no sensor estabelece na relaxação dielétrica ao interagir com voláteis foi examinado através do experimento brevemente descrito a seguir.

Inicialmente o sensor baseado na imobilização do alaranjado de metila (sensor MeO) foi desidratado ao ser aquecido em uma placa a 90°C por aproximadamente três minutos. A partir do momento inicial do aquecimento, as medidas de capacitância do sensor foram registradas de forma automatizada em intervalos de quatro segundos, gerando os resultados correspondentes apresentados na Fig. 39.

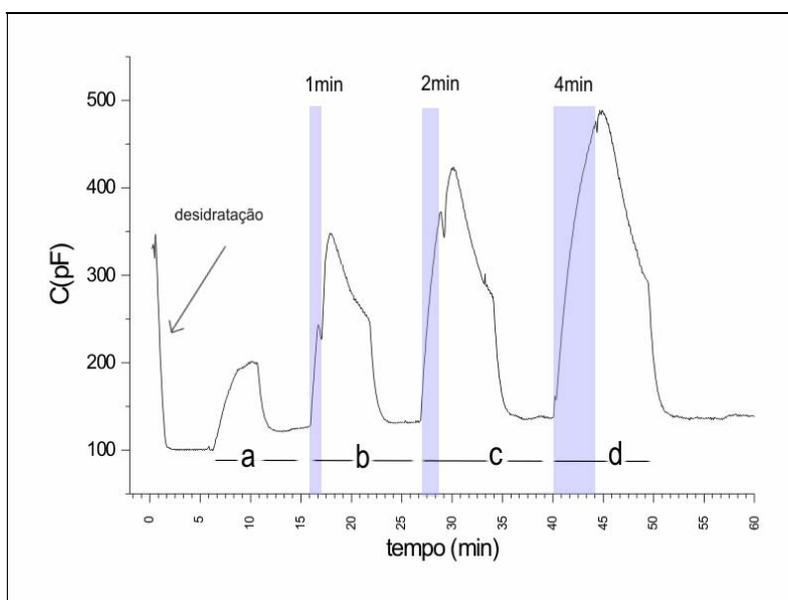


Figura 39. Efeito da sensibilidade ao metanol em função da hidratação no sensor MeO.

Nesse gráfico está indicado que durante a fase de desidratação por aquecimento, o valor de capacitância do sensor atinge um valor limite mínimo de 100pF que não é mais alterado, mesmo nos minutos seguintes após ter sido afixado no interior da câmara de voláteis e mantido em um banho térmico em torno de 22°C. A partir de então foram registrados a interação de cinco minutos com o metanol na concentração de 95ppm, e em seguida, a purga mediante a baixa pressão de ar por mais cinco minutos na câmara de voláteis (ver a fase “a” na Fig. 39). Esse mesmo processo de interação e purga foi

repetido por mais três vezes, porém foi permitida a exposição prévia com ar na umidade de 75%RH, durante um minuto na fase “b”, dois minutos da fase “c” e quatro na fase em “d”. Dessa forma o sensor adsorveu quantidades diferentes de água no início de cada uma destas fases. Como resultado, a sua intensidade de resposta ao metanol gasoso se apresentou alterado numa proporção relacionada com a quantidade de água adsorvida.

O experimento descrito anteriormente indica que para a fase de purga destes sensores deverá ser incluído um procedimento eficaz para a remoção da água que porventura tenha sido adsorvida no processo de detecção de voláteis. Certamente o aquecimento prévio por um aquecedor externo pode não ser o único método para o processo de purga.

Em um outro experimento utilizando o sensor MeO, foram registrados simultaneamente além da capacitância, a componente dissipativa “D”, durante a exposição a variações de umidade que em cada ciclo inicialmente possuía o valor de 10%RH e era modificado para 75%RH. Para este experimento foi utilizado o equipamento medidor LCR SR720 (Stanford Research, E.U.A). O resultado apresentado na Fig. 40 abaixo indica que a componente dissipativa “D” é relativamente significativa neste dispositivo. Com base nesse fato, após a fase de detecção é bem possível que a aplicação de sinais intensos em regiões de adsorção de energia pelo sensor provoque um aumento significativo na intensidade de agitação entre as moléculas, e por consequência haverá um aumento na sua temperatura interna e finalmente a purga do dispositivo.

Neste caso, existirá uma chance bastante elevada de que nem a bomba de vácuo utilizada para a realização da purga nem um sistema de aquecimento externo se torne mais necessários, o que diminuiria a quantidade de elementos do sistema, o seu consumo de energia, levando a redução considerável nas dimensões físicas de equipamentos que venham ser construídos com base nessa técnica.

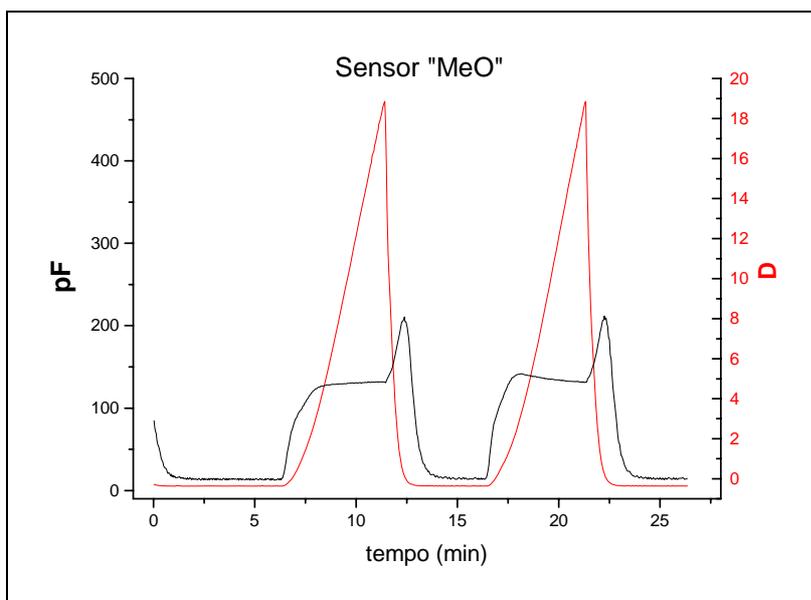


Figura 40. Registro simultâneo da capacitância e da dissipação no sensor MeO durante a exposição a teores de umidade de 10%RH e 75%RH.

A descrição de um protótipo eletrônico, e o seu princípio básico de funcionamento encontram-se detalhadamente apresentados no próximo tópico deste trabalho. Deve ser mostrado porém que naquele protótipo não foi implementado algum procedimento de purga para o sensor. O objetivo principal de tal protótipo é indicar os aspectos fundamentais da engenharia do circuito eletrônico para esses dispositivos, e assim estabelecer elementos a serem utilizados na continuidade posterior deste trabalho de tese.

5 Circuito Eletrônico de um protótipo

O processamento eletrônico e a apresentação do sinal de volátil em algum registro ou indicador visual podem ser realizados de forma bastante simplificada utilizando medidas de corrente elétrica para a obtenção dos efeitos dielétricos, conforme será apresentado a seguir.

Como princípio básico para a elaboração de um circuito eletrônico que indique as mudanças dielétricas do sensor, observa-se que a corrente elétrica que percorre um dispositivo de forma genérica pode ser determinada pela sua variação instantânea de carga, ou seja:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad . \quad (7)$$

Dispositivos dielétricos têm a sua capacitância definida pela carga “ Q ” que se torna acumulada quando uma tensão “ V ” é aplicada sobre os seus terminais, e isto é representado pela seguinte expressão:

$$C = \frac{Q}{V} \quad . \quad (8)$$

Dessa forma, combinando as duas expressões anteriores, podemos obter:

$$\frac{dQ}{dt} = V \cdot \frac{dC}{dt} + C \cdot \frac{dV}{dt} \quad . \quad (9)$$

Supondo que durante a exposição a voláteis a capacitância muda de forma muito lenta em comparação com a variação da tensão aplicada, teremos:

$$\frac{dC}{dt} \cong 0 \quad . \quad (10)$$

Então

$$\frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dV}{dt} \quad . \quad (11)$$

Dessa forma, substituindo o lado esquerdo de (11) pela expressão (7), podemos obter:

$$I = C \cdot \frac{dV}{dt} \quad . \quad (12)$$

A expressão anterior pode ser ainda mais simplificada na situação em que a taxa de variação da tensão aplicada no dispositivo dielétrico é constante, durante o processo de medição da corrente. Assim teremos finalmente;

$$I \propto C \quad . \quad (13)$$

Em resumo, o circuito eletrônico deve processar (amplificar e medir) a corrente que percorre o dispositivo na medida em que um sinal elétrico que possui uma taxa variação da tensão constante é aplicada sobre os seus terminais. A resposta a essa tensão elétrica indicará a mudança de capacitância do dispositivo, ao interagir com voláteis.

Utilizando apenas um sensor, um circuito eletrônico experimental de um sistema que segue os princípios indicados acima pode ser implementado de forma bastante simplificada. O nosso protótipo tem o seu funcionamento descrito por meio do diagrama em blocos apresentado na Fig. 41.

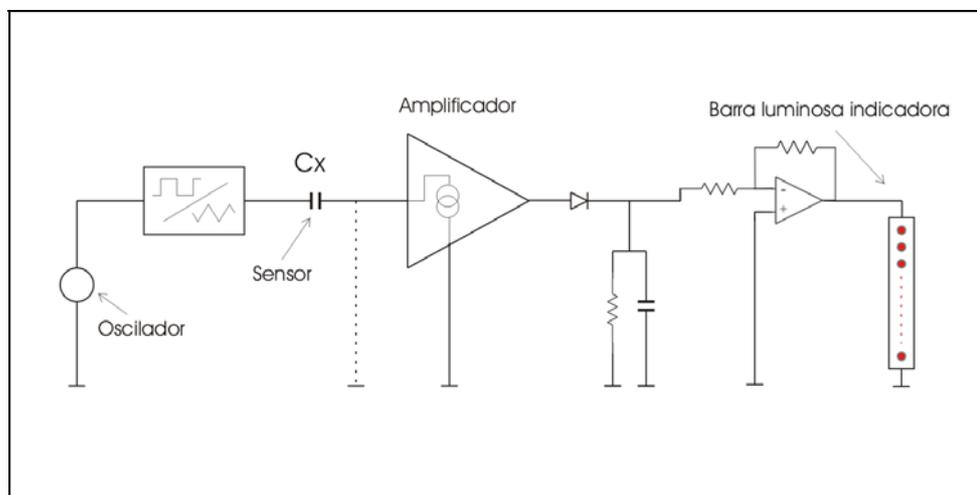


Figura 41. Diagrama em blocos de um sistema eletrônico para a detecção de voláteis

Inicialmente um sinal periódico de corrente constante em formato de rampa é produzido para satisfazer o requisito da Eq. (13) no qual $\frac{dV}{dt} = k$ (aqui k representa o valor constante da corrente). Esse sinal se torna periódico ao ser segmentado em duas partes (uma com a rampa positiva e a outra negativa) para evitar valores infinitamente elevados. Tal sinal pode ser produzido a partir de um gerador de ondas quadradas com a sua frequência ajustada, por exemplo, para um valor em torno de 20Hz. Dessa forma a taxa de variação de tensão constante se torna restrita para intervalos periódicos de tempo. Esse sinal elétrico que tem o formato triangular é aplicado sobre o sensor representado no diagrama pelo capacitor C_x (ver a fig. 41) A partir de então o processamento do sinal detectado pelo sensor é realizado por meio de um circuito amplificador de corrente, e esse valor será proporcional ao valor de C_x . Para a configuração utilizada, o circuito amplificador apresenta ao sensor o comportamento equivalente a um terra virtual, isto é, um dos terminais do sensor é mantido no potencial nulo pelo próprio circuito, ao mesmo tempo em que a corrente é convertida para um sinal de tensão que também será proporcional a capacitância do dispositivo, segundo a Eq (13).

Esse sinal alternado proporcional a capacitância é por sua vez convertido em sinal contínuo por meio de um método conhecido por demodulação de corrente alternada, no qual apenas a parte positiva da envoltória do sinal alternado é separada. A partir de então o sinal resultante é amplificado de forma que se torna condicionado dentro de uma escala de valores ajustados no circuito, e isso fará com que a detecção de voláteis apresente respostas com relação à intensidade inicial dos voláteis a cada momento que o protótipo for novamente utilizado. Finalmente esse sinal é encaminhado a um circuito integrado que tem a função de indicar em um conjunto enfileirado de diodos emissores de luz, a intensidade do sinal meio da representação de barras luminosas. Uma foto que mostra a fase inicial da montagem desse protótipo é apresentada na Fig. 42.

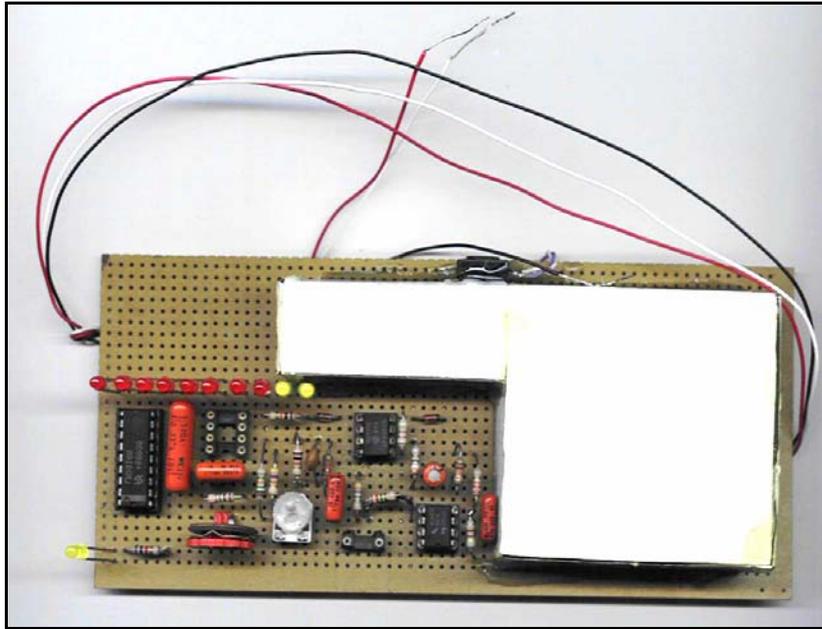


Figura 42. Estágio inicial na construção do protótipo do sistema eletrônico para a detecção de voláteis.

Por sua vez, no funcionamento do sistema, quando o aparelho é ligado, um pequeno aspirador de ar injeta um fluxo constante de compostos a serem detectados, e a partir de então, a presença de volátil passará a ser visualizada por meio dos indicadores luminosos.

O circuito eletrônico completo, que foi implementado utilizando para os amplificadores, circuitos operacionais de altíssima impedância de entrada (TL082 Texas Instruments), está apresentado no Apêndice I.

6 Aplicações e perspectivas dos sensores dielétricos

A título de mostrar o potencial existente na utilização prática dos sensores dielétricos desenvolvidos neste trabalho, serão estabelecidas algumas possibilidades na concepção de equipamentos sensores de voláteis levando-se em consideração os resultados obtidos nos experimentos apresentados nos capítulos anteriores.

6.1 Detector de vazamentos de voláteis inflamáveis

A baixa especificidade de sensores pode ser uma característica bastante favorável para a detecção de vazamentos de compostos orgânicos voláteis. Em uma indústria química, por exemplo, seus operadores a princípio já conhecem os compostos que fluem em uma determinada tubulação que esteja sob suspeita de vazamentos, e assim um equipamento ideal para a detecção poderia ser aquele que apresentasse resposta a uma enorme gama de compostos. Além disso, a sensibilidade de sensores neste caso não necessita de ser alta, pois tais detectores podem ser colocados bastantes próximos dos prováveis locais susceptíveis a vazamentos ou, de forme oposta, o gás ser particularmente confinado na região do sensor para tornar assim a sua concentração mais elevada.

Em grandes indústrias químicas tais como refinarias, existe um grande potencial para vazamento de gases. Em geral esses vazamentos são localizados nos flanges, válvulas, encaixes, etc. Uma indústria típica pode conter 40.000 válvulas, e seis vezes mais flanges, ou seja, cerca de 100.000 a 300.000 possíveis fontes de vazamento (Miller, 1995). Naquela patente é indicado que normalmente se considera uma fonte de vazamento a ocorrência de hidrocarbonetos em proporções acima de 500ppm em torno de um ponto de emissão para o ambiente, embora existam companhias que estabeleçam valores mais baixos. Grandes vazamentos (aqueles da ordem de 50.000ppm) devem ser identificados e reparados com a máxima urgência possível. Certamente nessas indústrias existe a necessidade de instalação de um número significativo de sensores que possam responder de forma ágil e segura a vazamentos, o que poderia reduzir o risco de contaminação e outros possíveis problemas causados no meio ambiente.

Sensores dielétricos necessitam de valores extremamente baixos de energia elétrica e tensão de operação para o seu funcionamento, o que torna seu uso relativamente imune à possibilidade de aquecimento excessivo ou descargas elétricas, e

bastante apropriado para situações de uso em compostos inflamáveis. Um sistema eletrônico similar ao apresentado no tópico anterior nesse trabalho facilmente seria configurado como um detector de vazamentos de hidrocarbonetos.

Entretanto para a monitoração de vazamentos, seria necessário adicionar elementos no circuito que ativasse algum alarme no instante em que o nível da concentração do volátil atingisse valores acima de níveis pré-determinados, e ainda um outro para efetuar a purga do dispositivo por meio de um aquecimento prévio, por exemplo.

6.2 Bafômetro

O bafômetro é o equipamento utilizado para medir a intensidade de bebidas alcoólicas ingeridas por um indivíduo. Após a ingestão, o álcool é transferido para a circulação sanguínea através do intestino. Quando o teor alcoólico se encontra acima de determinados limites, a coordenação motora do indivíduo passa a apresentar respostas lentas e imprecisas comprometendo atividades que exijam concentração e bom controle dos músculos. O monitoramento da ingestão de bebidas alcoólicas tem sido uma crescente preocupação das autoridades de trânsito em todo mundo.

Sabe-se que uma certa proporção do álcool existente na circulação sanguínea é removida naturalmente no processo de respiração, e desta forma o ar exalado passa a ser uma mistura que contém basicamente água, CO₂ e etanol. Essa composição de voláteis contém poucos compostos, e uma boa proposta de elaboração de um bafômetro pode ser apresentada a partir de então.

Inicialmente a água presente nessa mistura deve ser removida porque a resposta dos sensores dielétricos é também função do teor de água que o sensor absorve. Isso pode ser feito ao passar o ar expirado pelos pulmões por um compartimento contendo sílica gel dessecante. A sílica gel não adsorve álcool e mistura restante, que pode conter etanol, é em seguida conduzida para ser analisada pelo sistema eletrônico do sensor dielétrico. A partir de então, a intensidade da sua resposta quando apresentada de forma conveniente em indicador eletrônico visual, irá estabelecer uma correspondência com o nível de álcool expelido pelo indivíduo.

A sílica gel dessecante poderá se tornar saturada no continuar do seu uso, devido a água da expiração. Este material poderá se tornar novamente ativo, e reutilizado em outros exames numa etapa posterior, ao ser apropriadamente mantido em um ambiente seco e temperaturas em torno de 110°C (tal como numa estufa), durante poucas horas.

Observa-se que diferente de outros tipos de bafômetros, o processo de detecção do etanol aqui proposto, não envolve a produção de rejeitos ou descartes, e como não há reações baseadas em misturas estequiométricas, não haverá também a necessidade de aplicação de volumes previamente estabelecidos de ar expelido pelos pulmões, o que torna a sua aplicação mais prática no emprego de um equipamento portátil a ser utilizado na avaliação do estado em que motoristas trafegam no trânsito. Certamente será necessário um levantamento bibliográfico detalhado sobre o assunto e entender a correlação entre a dosagem de álcool no sangue e a concentração dos gases expelidos e assim avaliar o funcionamento de sensores a diferentes concentrações dos gases expelidos antes de iniciar-se a montagem de um bafômetro baseado nesta proposta, além disso, seria necessária a inclusão de um procedimento para a purga da água adsorvida no sensor por meio de um aquecimento prévio, antes do início de cada teste.

6.3 Nariz eletrônico

Nos capítulos iniciais deste trabalho foi estabelecido que um sistema de olfação artificial (nariz eletrônico) pode ser construído em analogia de funcionamento com o sistema de olfação dos animais. Basicamente o nariz eletrônico deve conter uma grande quantidade de sensores aptos a responder a interação com voláteis, cada qual de sua forma particular. Um composto volátil, por mais complexo que seja, se tornaria representado por meio de um conjunto dos diversos sinais de interação, proveniente destes sensores. Da mesma forma que no nariz humano, um sistema desta natureza poderia se tornar capaz de identificar algum composto volátil a partir de um treinamento prévio, existindo para essa finalidade algoritmos computacionais. Existem diversas formas de tratamento das informações, entre as quais a análise de componentes principais (PCA) (Talaie, 1996) e o treinamento por redes neurais (Gardner, 1990) são as mais conhecidas.

A maneira mais simples de representar as informações dos diversos sensores em uma única figura já foi indicada na figura 38, e consiste na montagem em um gráfico polar no qual cada sensor “ i ” é representado em um ângulo “ θ_i ” particular, espaçados de forma conveniente. A intensidade da interação obtida em cada um sensor é então atribuída ao valor de sua norma neste sistema polar de coordenadas. Em geral gráficos desta natureza são construídos com informações após um tempo pré-determinado na interação simultânea do conjunto de sensores com os voláteis. A figura assim construída

possui um formato geométrico bastante característico, e pode ser diretamente relacionado com o volátil em interação. Os voláteis passam então a ser representado por figuras geométricas, e assim podem ter a sua identidade facilmente reconhecida tanto por meio visual, quanto por meio de um processamento computacional apropriado.

Idealmente se procura obter do sistema de sensores a maior quantidade possível de informações para que o treinamento e reconhecimento da espécie volátil pelo processamento computacional possa ocorrer com maiores confiabilidades. Em geral pode ser utilizada apenas a intensidade de resposta dos sensores após um tempo preestabelecido da interação com o volátil. Observa-se, porém, que além da sua intensidade os sinais dos sensores possuem também as suas taxas de variação (no momento inicial da interação) ocorrendo de forma distinta. Enquanto alguns atingem rapidamente o seu valor final de equilíbrio, para outros isso acontece mais lentamente, refletindo de certa forma a cinética da reação de adsorção. Essa possibilidade de utilizar a taxa de variação dos sinais de interação dos voláteis para complementar o processamento das informações não se encontra devidamente explorada na literatura.

Tanto no caso do tratamento das informações por redes neurais, ou por análise de componentes principais, as informações obtidas pelos sensores dielétricos já revelam uma relação sinal/ruído bastante intensa, não se tornando necessário qualquer espécie de tratamento estatístico prévio para a remoção de ruídos antes a utilização de algum destes métodos.

Ao mesmo tempo, devido ao tamanho reduzido dos elementos sensores, um sistema prático de nariz artificial utilizando um conjunto de sensores dielétricos deveria ter a característica de poder se tornar bastante compacto, e assim adequado para a operação em locais remotos.

6.4 Perspectivas

Os métodos e procedimentos apresentados neste trabalho para a construção de sensores foram baseados no uso da sílica gel porosa como substrato para a imobilização de moléculas orgânicas. Sílicas com outros tamanhos de poros também poderão ser utilizados, e certamente outros substratos contendo grandes áreas superficiais, tais como alumina, niobato de lítio, montmorilonita, etc também poderão compor sensores dielétricos. A depender da natureza físico-química de algum destes substratos,

dispositivos assim construídos poderão apresentar características distintas nas suas respostas à presença de voláteis orgânicos. A alumina, por exemplo, é um material que possui excelentes propriedades de estabilidade térmica e rigidez dielétrica, o que a torna recomendada, por exemplo, para aplicações em que são antecipadas razoáveis variações térmicas ou mudanças ambientais na região do sensor. A realização de pastilhas por pressionamento da alumina em pó porém não é tão fácil, mas apesar disso a obtenção de um composto sólido altamente poroso poderá ser conseguido utilizando métodos já empregados na indústria cerâmica. Por sua vez, compostos piezoelétricos tais como o niobato de lítio, apresentam diversos modos de vibração da sua rede cristalina. Assim moléculas imobilizadas na sua superfície seriam influenciadas tanto pela presença de outras moléculas adsorvidas quanto pelo momento dielétrico do cristal e dos seus modos vibracionais durante a aplicação de um campo elétrico. Nesse exemplo, a propriedade do material como um todo seria bem mais complexa, pois seria também dependente da característica do campo elétrico utilizado para medir as suas propriedades dielétricas.

A montmorilonita, por outro lado, é um silicato que além de possuir aproximadamente 700m^2 de área superficial por unidade de grama, apresenta propriedades de expansão e contração ao adsorver ou perder moléculas de água, sendo, além disso, um eficiente trocador de íons. A imobilização de moléculas na superfície deste silicato pode utilizar os métodos e processos já estabelecidos neste trabalho ou aqueles rotineiramente aplicados para a funcionalização da sílica gel porosa. A título de uma investigação inicial, foi construído um dispositivo após a preparação de uma pastilha contendo 10mg deste mineral. O dispositivo obtido é similar a aquele indicado na Fig. 30, e um teste preliminar da sua resposta à exposição ao volátil de acetona na concentração próxima de 270ppm foi realizado no nosso laboratório, e os resultados apresentados na Fig. 43. Ainda nesta mesma figura, um fato bastante curioso, que também está presente na Fig. 40, é que mesmo após a remoção do volátil no momento inicial da purga pelo vácuo, o valor da capacitância aumenta repentinamente para depois se tornar decrescente em resposta a ausência do volátil. Isto pode ser uma indicação de que a medida de capacitância reflete a cinética de desorção do volátil pelo dispositivo. Essa característica expressa uma identidade entre o sensor e o volátil, e que também poderá ser utilizada como uma informação adicional no processo de treinamento e identificação de voláteis por um conjunto de dispositivos.

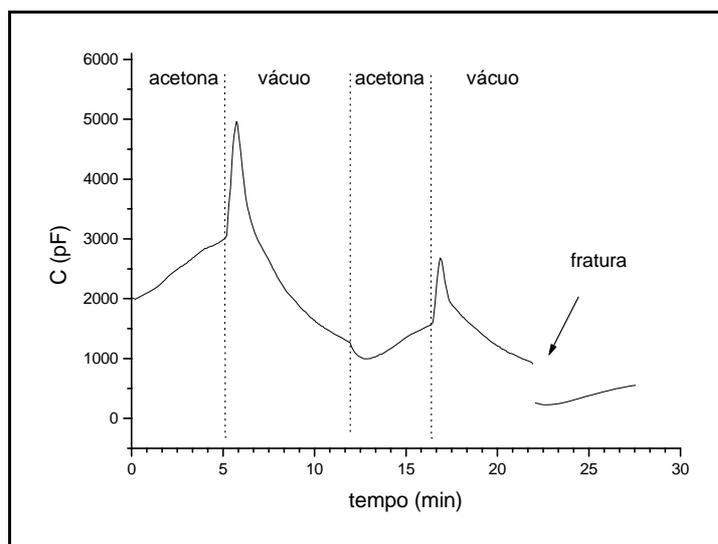


Figura 43. Teste de um sensor dielétrico baseado no uso da montmorilonita.

Por sua vez, deve ser notado que os valores de capacitância apresentados neste trabalho foram baseados na utilização de um multímetro que tem o seu funcionamento em torno de 120Hz para o campo elétrico aplicado, e este resultado representa apenas um único ponto num espectro de impedâncias do sensor. Pode-se esperar que os sensores dielétricos (principalmente aqueles que possuem moléculas imobilizadas) apresentem cada qual o seu espectro de impedância característico para a espécie volátil em interação. Esse espectro estará relacionado com os diversos mecanismos de relaxação dielétrica que poderão existir em um único material imobilizado. Por exemplo, na Fig. 29 é indicada a existência das relaxações alfa e beta para o poli-t-butil metacrilato (McCrum, 1991). Em outras palavras, os valores de capacitâncias medidos em um único sensor deverá ser dependente da frequência do campo elétrico aplicado diante das bandas de relaxação dielétrica originadas no material imobilizado. Esses valores serão por fim modulados pela presença ou não de moléculas voláteis adsorvidas no material do sensor, e assim um único sensor poderá apresentar medidas distintas de um único volátil.

Finalmente, as medidas da dissipação elétrica nestes dispositivos, tal como o resultado apresentado na Fig. 40, poderão também ser utilizados como informação adicional no procedimento numérico de identificação de voláteis.

7 Etapa Experimental:

7.1 Gerador de voláteis padrão.

No processo de caracterização dos sensores torna-se necessário expor os dispositivos a compostos voláteis ou a gases conhecidos, e simultaneamente medir a mudança de algum parâmetro macroscópico, tal como a variação de sua resistência elétrica, de sua capacitância, ou até mesmo de sua impedância. Tais compostos voláteis, quando produzidos em misturas ou em concentrações controladas e de forma bem estabelecida, podem ser considerados como padrões, e assim utilizados nos ensaios experimentais descritos neste trabalho. Para atender a esta necessidade de geração de padrões, foi construído no laboratório de Polímeros Não Convencionais do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco um sistema capaz de preparar voláteis, de forma bem controlada, a partir de misturas de ar com solventes.

Método.

Embora alguns sistemas para a geração de voláteis que se baseiam na mistura de gases possam ser encontrados na literatura ((Endres, 1995) e (Legin, 1997)), o grau de sofisticação e automação envolvidas naqueles processos tornariam difícil a sua implementação no nosso laboratório e estaria acima dos objetivos principais deste trabalho. Ao invés disto, decidimos realizar a preparação de compostos voláteis padrão mediante o controle direto da evaporação de solventes. A sua produção à temperatura ambiente torna-se mais fácil após a passagem de um fluxo de ar perto do solvente, conforme indicado na Fig. 44.

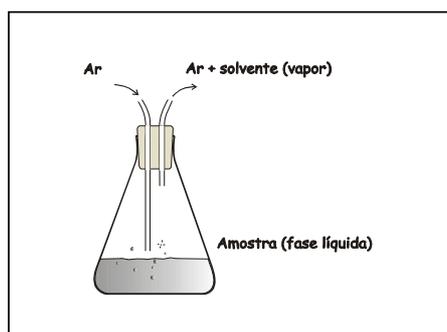


Figura 44. Geração de voláteis padrões utilizando um erlemeyer de 125ml e 50ml de solvente.

Nos experimentos iniciais, o tubo de entrada de ar era parcialmente imerso no solvente. As bolhas produzidas pela passagem de ar provocavam o aumento da área de contato entre o ar e o solvente, e isso tornava maior a taxa de evaporação por unidade de fluxo. Entretanto, como essas bolhas também provocam turbulência no solvente e seus tamanhos significativamente diferentes em função do fluxo, não deveria existir uma correspondência muito simples e linear entre a quantidade de ar aplicada e a massa de solvente evaporada. Além disso, a pressão de ar necessária para manter um fluxo constante era função tanto dessa turbulência quanto da altura do tubo imersa no solvente. Uma situação mais estável, aqui adotada e indicada na Fig. 43, é estabelecida ao retirar o tubo de entrada de ar do contato com o solvente, mantendo-o afastado cerca de 10mm da superfície do solvente. Por sua vez, como será explicado adiante, o controle da concentração é realizado em uma etapa posterior, mediante a mistura do solvente evaporado com próprio ar ambiente ou nitrogênio, em proporções estabelecidas pelo próprio fluxo.

A temperatura é um parâmetro importante no processo, pois influencia fortemente a evaporação dos solventes e, em alguns casos, o funcionamento dos próprios sensores. O seu valor deve ser mantido constante durante a geração de voláteis, o que pode ser conseguido, por exemplo, pela utilização de um banho térmico. Além da variação externa da temperatura ambiente, o processo termodinâmico da mudança de estado líquido/gasoso é efetivamente acompanhado pela redução da temperatura do solvente. Para evitar tais efeitos durante a preparação dos voláteis e o teste dos sensores, o sistema como um todo foi imerso em um recipiente contendo aproximadamente 30 litros de água (à temperatura ambiente). Um pequeno motor acoplado a uma hélice permite manter a água em movimento e tornar mínimas as diferenças de temperatura entre as diversas partes do sistema. Dessa maneira, observou-se que durante a execução de seguidos experimentos a variação dos valores de temperatura se manteve dentro de uma faixa em torno de 1°C, mesmo com as mudanças das condições ambientes no laboratório que, em várias ocasiões, registrou variações acima de 4°C.

Medidor de Fluxo.

No funcionamento deste sistema de testes, o ar é aspirado ao seu interior por meio de um capilar pelo uso de uma bomba de vácuo. O valor da quantidade desse fluxo de ar é obtido por um método no qual se utiliza um medidor de pressão, conforme ilustrado na Fig. 45.

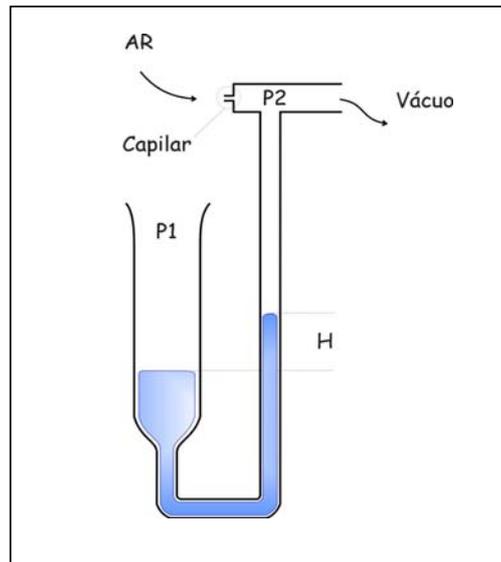


Figura 45. Configuração do medidor de pressão utilizado para monitorar o fluxo de ar. O fluxo é determinado pela altura "H" da coluna do líquido.

A passagem forçada de ar pelo capilar provoca por uma diferença de pressão entre a parte exterior (P1) e a parte interior (P2) dos vasos comunicantes. O controle do fluxo de ar é feito ao se regular a pressão P2 do sistema de vácuo, e a sua intensidade pode ser relacionada à diferença H entre as alturas nas duas colunas de líquido, resultante da diferença de pressão entre os pontos P1 e P2.

A calibração desse medidor de fluxo é realizada simplesmente medindo-se o tempo que um volume padrão de ar é aspirado pelo capilar. Isso pode ser feito, por exemplo, conectando-se temporariamente um tubo com volume padronizado de 100ml na entrada do capilar e medindo-se o tempo de passagem de uma bolha de sabão entre as extremidades do tubo. Neste caso, se o sistema for regulado para que o tempo de transporte da bolha no tubo se torne, por exemplo, igual a seis segundos, a altura "H" indicará um fluxo de:

$$H = \frac{\Delta_{Volume}}{\Delta_{Tempo}} = \frac{0.1}{6} L \cdot s^{-1} \quad (14)$$

$$= 1 L \cdot \text{min}^{-1} .$$

Após a obtenção correta de alguns valores de fluxo de ar (observado pelo tempo de transporte da bolha de sabão), essas indicações são impressas no próprio tubo do medidor de fluxo, passando a existir então uma escala correspondente entre a altura "H" e o fluxo de ar que atravessa o capilar.

Idealmente, neste tipo de medidor o líquido a ser utilizado nos vasos comunicantes não deve evaporar facilmente à temperatura ambiente, para que não se misture assim com os demais voláteis produzidos. Óleo mineral (ou mercúrio metálico) seria uma escolha bastante apropriada, caso não houvesse a questão da contaminação nas paredes dos tubos (principalmente nas situações imprevistas da aplicação de pressões intensas pela bomba de vácuo, o que em seguida poderia tornar difícil à limpeza do sistema). Porém, em todos os ensaios, a água foi utilizada no lugar de óleo, pois é estimado que a quantidade de água evaporada dentro dos vasos tem um valor insignificante em comparação à quantidade de água existente no ar utilizado nas misturas, não devendo assim alterar de forma significativa, a composição final dos voláteis produzidos.

O sistema construído apresentou-se relativamente estável. Após 25 leituras do tempo de transporte da bolha, os valores obtidos nas medições de vazão no tubo padronizado foram as seguintes:

<i>Fluxo indicado no tubo (L/min)</i>	<i>Fluxo medido (L/min)</i>
1.0	0.90 ± 0.18
0.5	0.55 ± 0.05

Tabela 6. Medidas de fluxo de ar no sistema de testes.

Sistema de Testes.

O diagrama do sistema é apresentado na Fig. 46. Por meio da bomba de ar as misturas de voláteis são produzidas e aspiradas, de modo a possibilitar a interação com os sensores na câmara de testes. O controle de fluxo das misturas é feito regulando manualmente as diversas válvulas do circuito, conforme indicado abaixo.

No processo, a bomba de ar deve funcionar mantendo um fluxo constante de ar, para evitar sobreaquecimentos e posteriores danos aos seus circuitos elétricos. Na válvula "V4" é regulada essa quantidade de fluxo adicional para manter a bomba em funcionamento normal, e na válvula "V5" é regulado o limite máximo do fluxo de voláteis produzidos, de modo a evitar que o líquido do medidor de fluxo seja arrastado para o interior do sistema. O filtro de ar posicionado antes de V5 é também uma proteção adicional para impedir que sejam introduzidas na bomba partículas sólidas que venham a desprender-se dos sensores em teste.

O sensor é por sua vez instalado no interior da câmara de testes e, passando através de uma rolha de borracha, os seus terminais de contatos elétricos tornam-se acessíveis externamente para a realização das medidas elétricas.

Os voláteis são introduzidos na câmara por meio da válvula "V1" que, de acordo com cada uma das suas três posições, permite a passagem das misturas produzidas (ou de ar), ou ainda que seja fechada a câmara e produzido vácuo no seu interior (a realização de vácuo é uma etapa no processo de purga dos voláteis). Supondo que esta válvula está na posição que conecta a câmara aos voláteis, a composição desejada da mistura é obtida por meio da abertura apropriada de cada uma das válvulas "V2" e "V3". A válvula "V2" regula o fluxo de ar, enquanto "V3" controla o fluxo de voláteis produzidos pela solução.

A concentração dos voláteis produzidos pelo sistema pode ser medida tomando como base o fluxo de ar aspirado pelo sistema e a massa evaporada do solvente em um determinado tempo (Musio, 1997). Desta forma a concentração pode ser determinada como:

$$\text{conc.}(ppm) = \frac{10^6 \cdot \Delta M}{t \cdot D \cdot A_f} \quad , \quad (15)$$

onde:

ΔM - variação de massa durante o experimento.

t - tempo do experimento.

D - densidade do volátil.

A_f - fluxo de ar no composto.

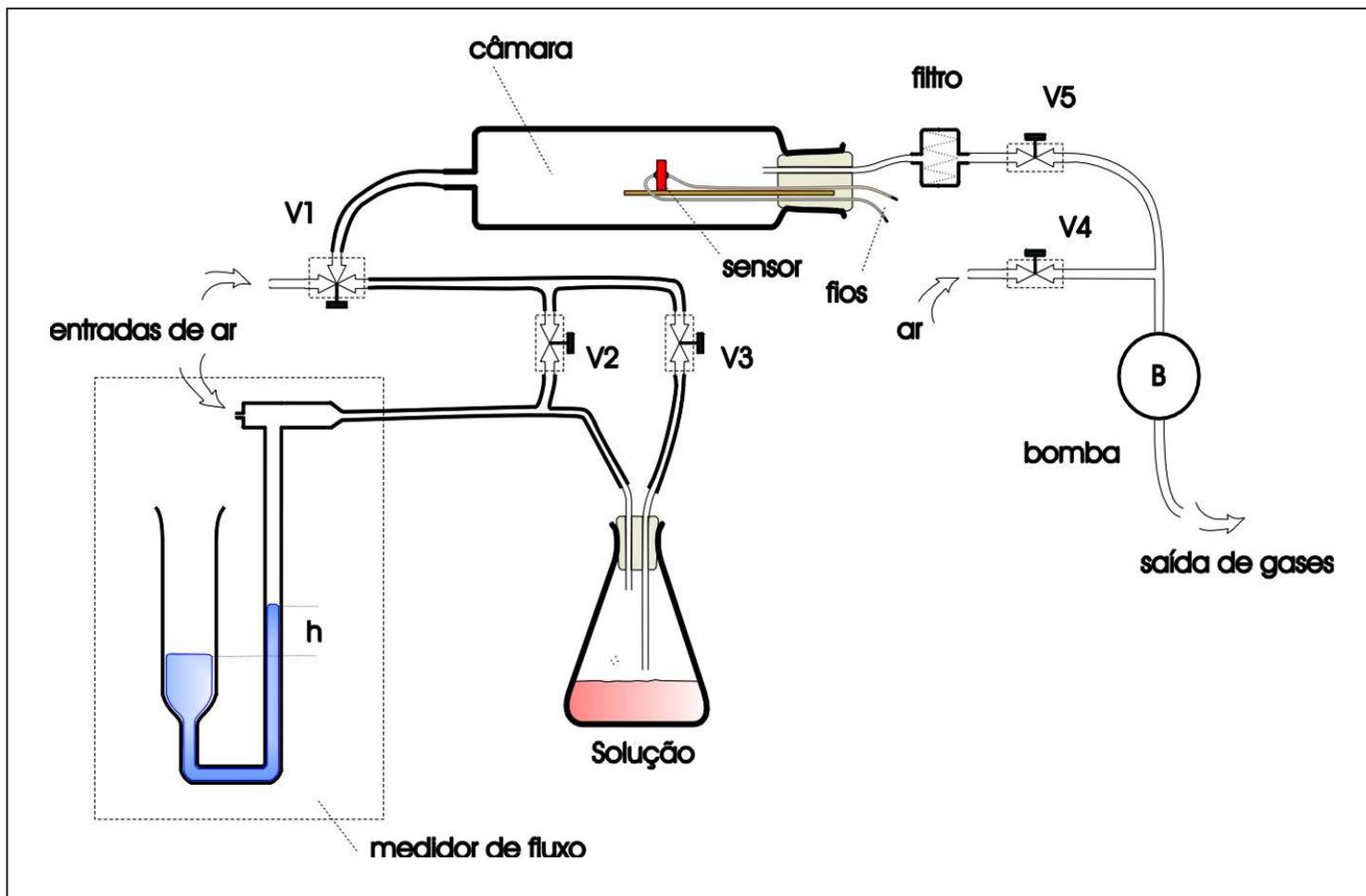


Figura 46. Diagrama em bloco do sistema de testes. Os sensores são instalados no interior da câmara, onde serão expostos aos voláteis.

A concentração dos voláteis produzidos pelo sistema pode ser medida tomando como base o fluxo de ar aspirado pelo sistema e a massa evaporada do solvente em um determinado tempo (Musio, 1997). Desta forma a concentração pode ser determinada como:

$$conc.(ppm) = \frac{10^6 \cdot \Delta M}{t \cdot D \cdot A_f} , \quad (15)$$

onde:

ΔM - variação de massa durante o experimento.

t - tempo do experimento.

D - densidade do volátil.

A_f - fluxo de ar no composto.

As misturas utilizadas neste trabalho foram produzidas nas concentrações próximas de 100 ppm. Como cada solução apresenta taxa de evaporação distinta para o mesmo fluxo de ar, foram realizados vários ensaios para encontrar as proporções adequadas entre o fluxo de ar e o de solvente. Estes valores finais encontram-se apresentados na Tabela 7.

Composto	Fluxo de ar no composto (L/min)	Fluxo de Ar Adicional (L/min)	Concentração (ppm)
Acetona	1	0	606
Acetona	0.25	0.75	230
Acetato de Etila	1	0	327
Acetato de Etila	0.5	0.5	145
Metanol	1	0	230
Metanol	0.5	0.5	104
Etanol	1	0	134

Tabela 7. Proporção das misturas para a preparação de voláteis.

A exposição ou não de um volátil a algum sensor em testes é realizada por meio da comutação rápida da válvula V1. Desta forma o sensor passa a interagir com um volátil que rapidamente tem seu nível de concentração já estabelecido e num fluxo constante. A finalidade da introdução deste transiente é permitir avaliar o tempo de resposta dos sensores nas etapas de adsorção ou desorção a voláteis.

Geração de vapores de água.

Nesse sistema podem ser produzidas duas concentrações diferentes para padrões de vapores de água (ou teores de umidade). Para isso torna-se necessária uma pequena alteração na configuração do sistema original, tal como indicado na Fig. 47.

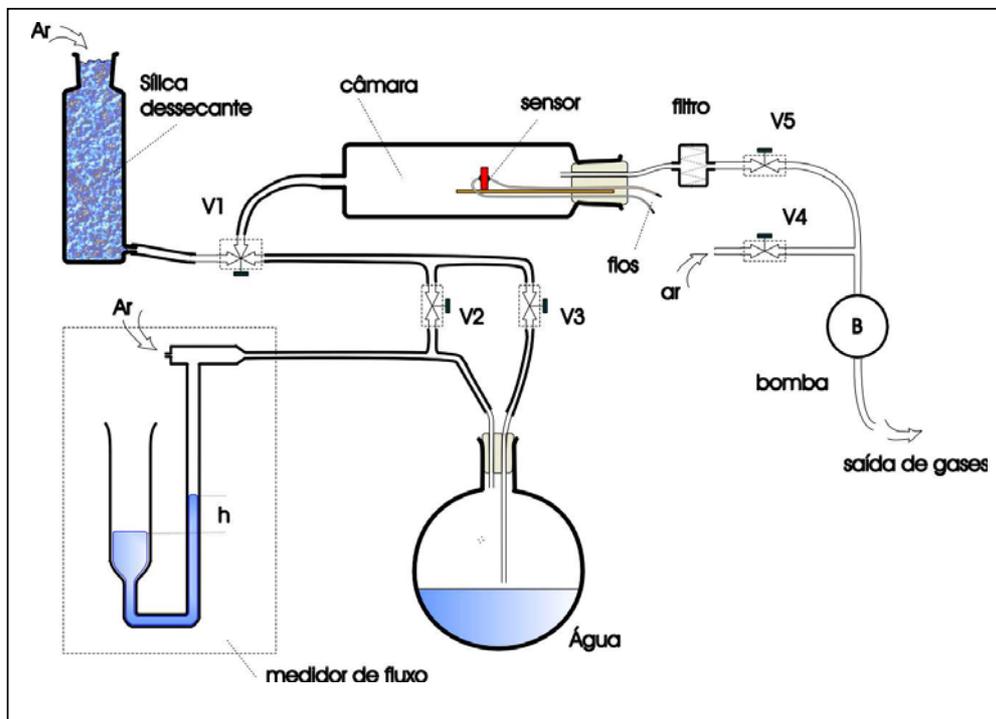


Figura 47. Diagrama em bloco do sistema de testes na configuração para gerar umidade.

Observa-se que o erlemeyer foi substituído por um balão de 2000ml. Neste balão é mantido um volume de 1000ml de água, de modo a que sua evaporação à temperatura ambiente promove valores relativamente significativos de umidade relativa na fase gasosa em seu interior. A passagem de um pequeno fluxo de ar pela superfície da água permite a obtenção de valores em torno de 75% para a umidade relativa. Por sua vez,

Excluído: Tese de doutorado - George Nascimento . . 95¶
Dezembro de 2002

valores baixos de umidade são obtidos mediante a passagem de ar ambiente pelo recipiente contendo o dessecante sílica gel à temperatura ambiente, que foi previamente seco em uma estufa a 110°C. Novamente, o controle sobre qual das duas concentrações é aplicada na amostra é realizado por intermédio da comutação da válvula V1.

Uma avaliação sobre o funcionamento do sistema foi feita utilizando-se um pequeno medidor de umidade ("TinnyTalkII datalogger"- GEMINI data loggers - Inglaterra) inserido no circuito logo após a câmara de testes. O resultado obtido mediante a repetida comutação da chave V1 em intervalos de cinco minutos, é apresentado na Fig. 48.

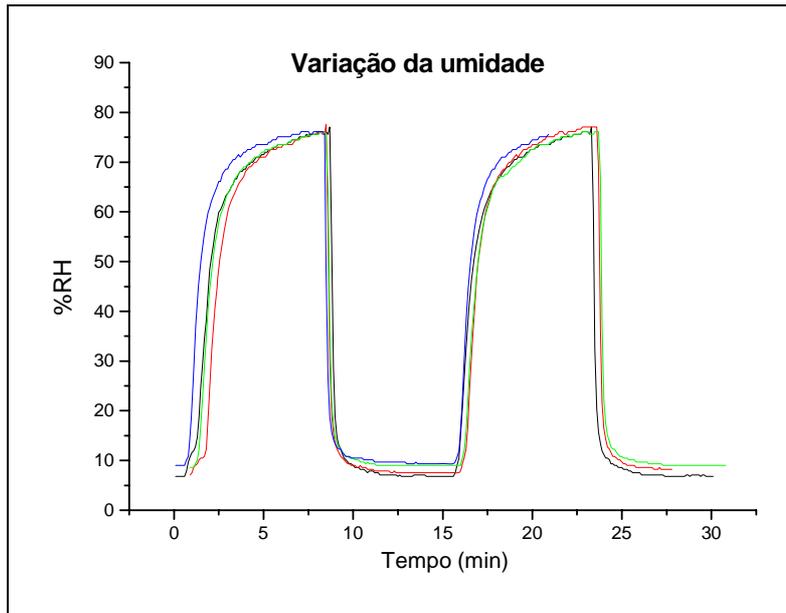


Figura 48. Resultado da sobreposição das leituras de umidade mediante a comutação entre os valores altos e baixos de umidade relativa (%RH).

Nessa figura foram sobrepostas todas as repetições destas leituras de umidade relativa (no total de oito) realizadas na câmara de testes. Observa-se que tanto os valores de baixa umidade quanto os de alta umidade apresentaram pequenas variações entre si (da ordem de 3%RH). Esta pequena variação entre cada repetição indica que o método adotado na geração de umidade é relativamente estável.

O uso do gerador de umidade requer que a sílica gel dessecante já tenha sido previamente seca em uma estufa (à temperatura de 110°C), durante no mínimo quatro horas. A coloração da sílica seca é de um tom fortemente azulado. A partir de então o

seu uso não deve exceder a 80 minutos de fluxo contínuo de ar, de modo a evitar que ela se torne saturada, deixando assim de absorver água.

7.2 Síntese do poli(3-etil tiofeno acetato) (P3ETA).

Para a síntese do P3ETA (cuja fórmula química está representada na Fig. 8, seguimos a rota eletroquímica descrita na referência (Souto Maior, 1988). A sua preparação foi realizada em uma célula, sob uma atmosfera de argônio. Inicialmente foi preparado uma solução eletrolítica ao misturar 745mg de perclorato de lítio de qualidade analítica (Aldrich, EUA) previamente seco, em 30ml de nitrobenzeno de qualidade analítica (seco com cloreto de cálcio e destilado antes do uso). A solução na câmara permaneceu sob agitação magnética por 12 horas aproximadamente e, apesar disto, observou-se a existência do perclorato de lítio ainda insolúvel no fundo do recipiente, indicando que a solução está saturada. Em seguida, com ajuda de uma seringa, foram acrescentados 0,46ml do monômero “3 etil-tiofeno-acetato” (Aldrich, EUA) (previamente destilado). A partir de então, com a aplicação de uma corrente constante de $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ por 45 minutos, o polímero foi formado na superfície de um dos eletrodos de platina em uma área aproximada de 3cm^2 . Os filmes assim produzidos são homogêneos, têm a coloração laranja-avermelhada, possuem boas propriedades mecânicas e podem ser facilmente removidos dos eletrodos.

Antes do seu uso para testes de sensibilidade a voláteis, o filme preparado foi mantido por nove meses dentro de um pequeno recipiente de vidro, em ambiente seco e ao abrigo da luz. Pequenas amostras medindo aproximadamente (4mm x 5mm) foram cortadas deste filme e utilizadas, num sistema de medição elétrica de quatro pontas de acordo com o processo descritos nas seções 3.4 e 7.3.

7.3 Sistema de detecção de voláteis utilizando o P3ETA.

Método

Por definição, a impedância Z de algum dispositivo é a relação entre a tensão elétrica V e a corrente que percorre o dispositivo, para uma determinada frequência ω , isto é:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad . \quad (16)$$

O espectro de impedâncias de um material pode ser obtido por diversos métodos. No nosso caso é aplicado um pulso elétrico de excitação, transitório, sendo sua resposta elétrica analisada matematicamente. Por ser um pulso, o sinal de excitação aplicado tem a sua banda de frequência muito larga, e quando o polímero interage com esse sinal apresenta respostas naquelas frequências correspondentes à energia adsorvida pelo material. Esse método conhecido por análise linear, muito empregado em sistemas de comunicações (Lathi, 1979), necessita do uso de uma transformada matemática do tipo Fourier para que o sinal transitório de resposta seja convertido no correspondente espectro de frequências.

Em essência, o método pode ser descrito como no esquema mostrado na Fig. 49.

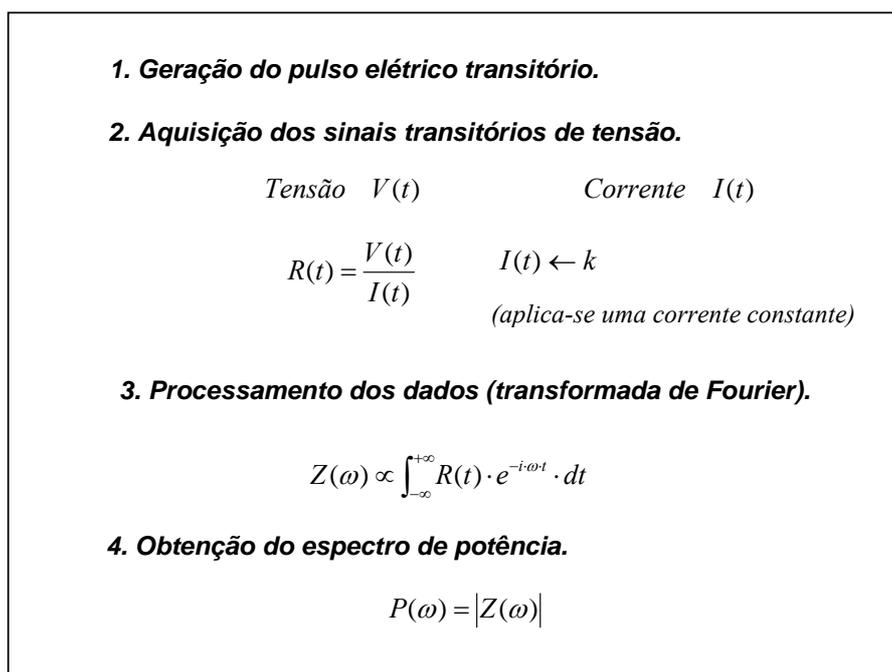


Figura 49. Resumo do método adotado para o processo de medição de impedância.

Excluído: Tese de doutorado - George Nascimento . . 95¶
Dezembro de 2002

Todo o processo envolvido em cada uma das etapas foi realizado de forma automatizada por meio de um computador pessoal, utilizando a linguagem de programação Labview v.4.1 (National Instruments, EUA), e para as demais rotinas de processamento matemático (como, por exemplo, a transformada de Fourier) utilizou-se a linguagem de programação Turbo Pascal v4.0 (Borland, EUA). Na etapa de aquisição dos sinais, o processo pode ser simplificado quando o pulso de corrente elétrica aplicado sobre o polímero é constante e, desta forma, as leituras da resistência em cada instante passam a apresentar uma relação direta com a tensão medida sobre o material. Um esquema que descreve essas etapas de aquisição dos sinais transitórios é representado na Fig. 50. Cada sinal transitório tem a sua duração em 0,2s aproximadamente e, imediatamente após a aquisição do primeiro sinal, a quantidade de 10mL de um dos solventes voláteis foi injetada em uma placa de Petri, localizado nas proximidades do sensor. Dessa forma apenas o primeiro sinal do conjunto não possui informação acerca da interação com o solvente em evaporação, passa a representar o sinal de referência para efeito comparativo nas aquisições que se seguem.

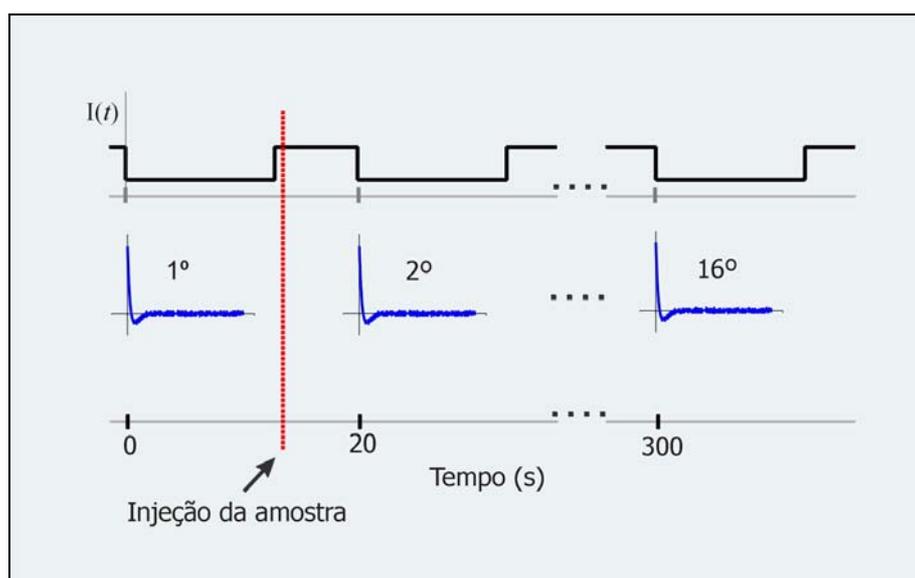


Figura 50. Esquema do processo utilizado na obtenção dos sinais de interação com voláteis.

O sistema eletrônico para a medição da interação com voláteis montado em nosso laboratório possui características similares a aquele descrito por Fafilek (Fafilek, 1997). O seu diagrama em blocos é apresentado na Fig. 51, em que pode ser observada

Excluído: Tese de doutorado -
George Nascimento . . 95¶
Dezembro de 2002

a existência de quatro terminais conectados ao polímero. Uma tensão $v(t)$ que possui o comportamento de passo constante (e proveniente de uma fonte externa) é convertida em corrente e aplicada na amostra por meio dos dois terminais mais externos.

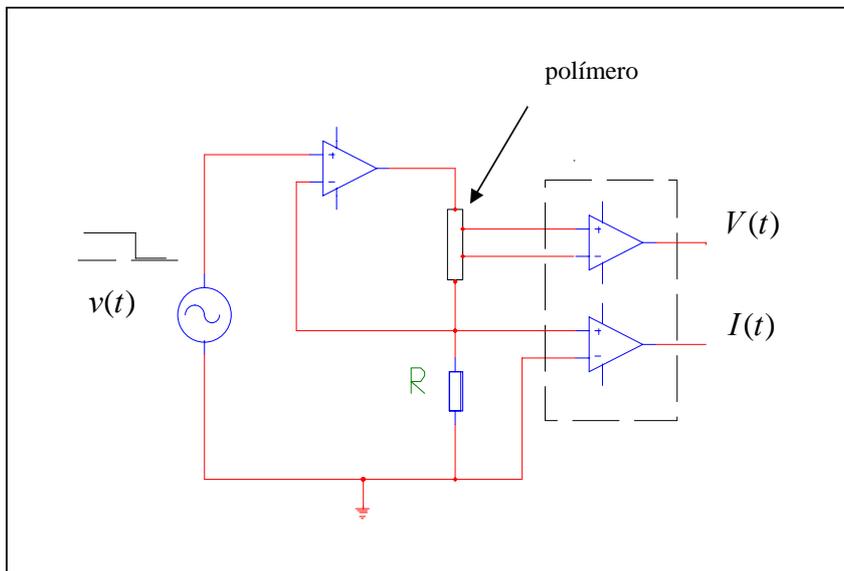


Figura 51. Diagrama em blocos do sistema utilizado para a medição de impedâncias em baixas frequências.

Por sua vez, o transiente de tensão elétrica que resulta no polímero é medida entre os dois eletrodos mais internos, por meio de amplificadores operacionais cuja impedância de entrada é da ordem de $10^{12}\Omega$. O sistema após construído foi acomodado em uma caixa metálica apropriada para evitar acoplamentos eletrostáticos com a rede elétrica do ambiente. As leituras de tensão $V(t)$ e de corrente $I(t)$ foram realizadas no formato de 8 bits, por meio de um osciloscópio HP54600A (Hewlett Packard, EUA). Por sua vez, essas informações armazenadas no osciloscópio foram transferidas para o computador através da linha de comunicação serial RS232.

7.4 Polimerização do polipirrol na superfície do vidro.

O método de polimerização aqui descrito é conhecido como “polimerização in situ” e segue o apresentado por Rubner (Rubner, 1996) e também por Cheung (Cheung, 1994).

O vidro na forma de lâminulas utilizado para a deposição do polímero é do tipo utilizado em microscopia ótica, e basicamente constituído por Boro e Silício. Estes substratos foram limpos em um banho de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3) por uma hora, e em seguida numa solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ por meia hora. Após cada um destes passos as lâminas foram vigorosamente lavadas com água destilada e deionizada sob sonificação. Após secos em uma estufa, os substratos foram mantidos num ambiente a vácuo até o seu uso.

Em um béquer de 30mL, foram preparados 10mL de uma solução aquosa de cloreto férrico na concentração de 0,006M, utilizando água deionizada. Nessa solução foram acrescentados 10mL de uma solução aquosa na concentração de 0,005M de ácido antraquinona sulfônico e, após agitação magnética por 10 minutos, o pH da solução foi ajustado para o valor 1 pela utilização de HCl concentrado. Sob uma leve agitação magnética, foram acrescentados na solução 0.020M de pirrol recém destilado (conservado ao abrigo da luz e sob refrigeração). Mantendo-se a solução em repouso, a polimerização ocorre inicialmente de forma bastante rápida, e em apenas dez minutos a solução se torna escurecida, havendo a formação de aglomerados de polímeros em suspensão. Após a remoção dos aglomerados com um filtro de papel, as lâminas de vidro foram acomodadas na solução, sendo algumas mantidas por 10 minutos, outras por 20 minutos e, finalmente, as demais por 30 minutos. Em seguida, cada uma das lâminas foi vigorosamente lavada com água deionizada, seca sob um jato de nitrogênio e finalmente mantida num dessecador antes do seu uso.

7.5 Técnica de Automontagem

Preparação dos Substratos

Substratos de vidro utilizados no processo de deposição das múltiplas camadas podem ser preparados de modo a exibir em sua superfície características hidrofílicas, lipofílicas ou com excesso de cargas positivas (Ferreira, 1994). Em nossos experimentos iniciais foram utilizadas lâminas de vidro do tipo empregado em microscopia ótica. O processo adotado para a limpeza e tratamento dos substratos foi o de tornar hidrofílica a superfície, de acordo com procedimento descritos por Cheung. (Cheung, 1994). Os substratos foram inicialmente limpos pela colocação em um banho de H_2SO_4/H_2O_2 (7:3) por uma hora, sendo em seguida lavados vigorosamente com água destilada e deionizada e, logo após imersos em um banho de $H_2O/H_2O_2/NH_3$ (5:1:1) por 30 minutos. Após uma nova limpeza com água destilada e deionizada, e secagem em uma estufa a temperatura de $90^\circ C$, as lâminas assim tratadas passaram a ser conservadas em ambiente seco e a vácuo até seu uso.

Preparação de Multicamadas do sistema polihexadeciltiofeno/politiofeno ácido acético (PHDT/P3ETA)

Em uma das diversas possibilidades de emprego da técnica de automontagem, o polímero a ser utilizado nas deposições já deve estar sintetizado previamente e solubilizado em um meio conveniente. Polímeros derivados do tiofeno são difíceis de ser manipulados e requerem que existam substituintes apropriados na sua cadeia para que se tornem solúveis em algum solvente de polaridade compatível com a dos grupos substituintes.

O polihexadecil tiofeno foi sintetizado, caracterizado e cedido pelo grupo de materiais orgânicos do Departamento de Química Fundamental da UFPE (amostra XI-39'C40). A preparação do poli(tiofeno ácido acético) foi realizada de acordo com a rota de síntese desenvolvida por Royappa (Royappa, 1992).

A quantidade de 20mL de uma solução do polímero condutor na concentração de 0.5mM (baseado na unidade de repetição) foi obtida pela solubilização do polihexadeciltiofeno em clorofórmio. No processo, o material foi mantido sob leve agitação magnética durante seis horas em um balão de 30ml, e no momento de

transferência para um becker de 25ml utilizou-se um filtro de papel para remover as partículas sólidas ainda não solubilizadas. A adição de algumas gotas de uma solução de 0.017M de FeCl_3 em nitrometano tornou a solução de uma coloração verde profundo, em uma indicação da existência do polihexadexiltiofeno na sua forma condutora.

As multicamadas foram sucessivamente produzidas imergindo por cinco minutos o substrato de vidro previamente tratado para exibir superfícies hidrofílicas, numa solução aquosa de 20 mL composta de P3ETA (0.001M) e NaOH (0.1M). Em seguida, o material foi lavado por 15 segundos em água deionizada, seco sob um leve jato de nitrogênio e imerso na solução do PHDT por mais 5 minutos. Finalmente o substrato foi imerso em 20mL de clorofórmio por 4 segundos, para remover o excesso de polímero condutor não adsorvido na superfície. Esse processo para deposição foi sucessivamente repetido para criar 14 bicamadas de PHDT/P3ETA.

7.6 Deposição de polipirrol na sílica gel porosa.

A deposição de polipirrol sobre a sílica gel porosa segue um roteiro similar ao apresentado no tópico 7.4 deste trabalho. Esta deposição foi feita utilizando-se o método de polimerização “*in situ*” tal como descrito por Rubner (Rubner, 1996) e também por Cheung (Cheung, 1994).

Em um béquer de 30mL, foram preparados 10mL de uma solução aquosa de cloreto férrico na concentração de 0,006M, utilizando água deionizada. Nessa solução foram acrescentados 10mL de uma solução aquosa na concentração de 0,005M de ácido antraquinona sulfônico e, após agitação magnética por 10 minutos, o pH da solução foi ajustado para o valor 1 pela utilização de HCl concentrado. Sob uma leve agitação magnética, foram acrescentados na solução 0.020M de pirrol recém destilado (conservado ao abrigo da luz e sob refrigeração). Mantendo-se a solução em repouso, a polimerização ocorre inicialmente de forma bastante rápida, e em apenas dez minutos a solução se torna escurecida, havendo a formação de aglomerados de polímeros em suspensão. Após a remoção dos aglomerados com um filtro de papel, são acrescentados 4 gramas de sílica gel porosa (ref. 60/230-400, Aldrich, EUA) e a mistura é mantida sob agitação magnética lenta. Metade da sílica é removida da solução após 15 minutos, permanecendo o restante por mais 15 minutos. Cada fração da sílica gel porosa obtida

da solução é vigorosamente lavada com água deionizada para retirar o cloreto férrico remanescente, sendo após isso filtrada e mantida separada em dois béqueres para secagem à temperatura ambiente. Os compostos são mantidos isolados em um dessecador até o seu uso para a preparação de pastilhas.

O mecanismo que descreve a polimerização do polipirrol (Cheung, 1994) e uma possível forma de sua adsorção ao substrato (sílica gel porosa) são descritos na Fig. 52.

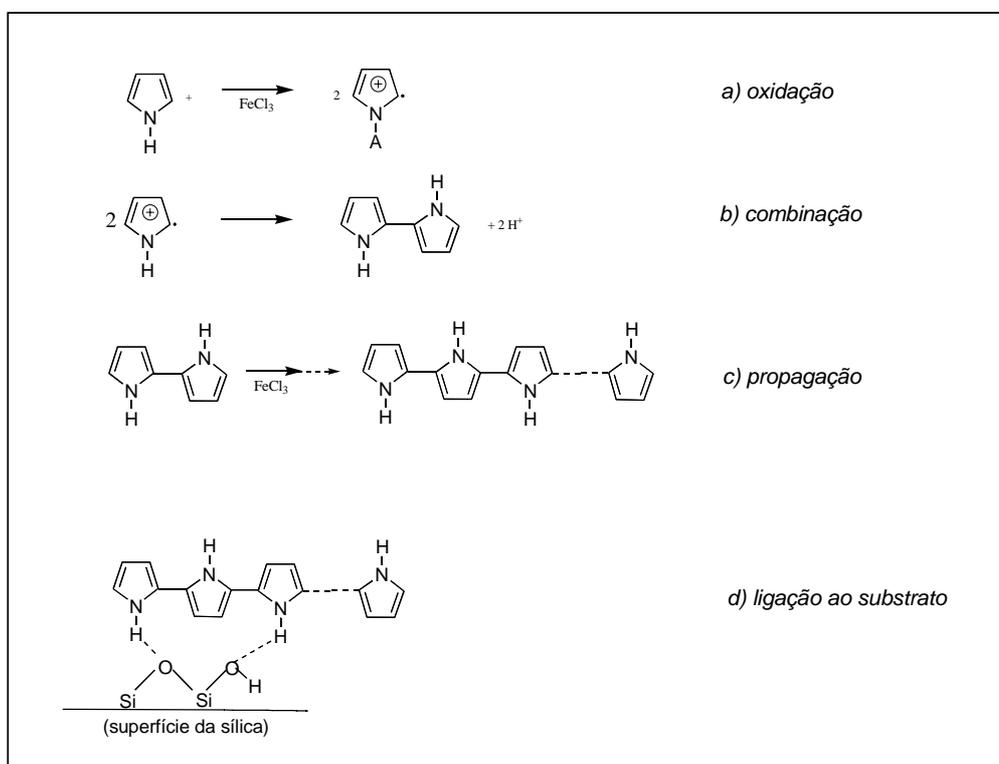


Figura 52. Etapas no processo de deposição do polipirrol sobre a sílica gel porosa (Cheung, 1994).

O processo é iniciado pela oxidação do monômero (pirrol), levando assim à formação do radical cation (Fig. 52a). Por sua vez, o acoplamento de dois destes cations radical leva à formação de um dîmero, mediante a abstração de prótons (Fig. 52b). A partir de então o processo de oxidação e acoplamento é mantido enquanto houver monômeros disponíveis e, em sua maior parte, ocorre no seio da solução. Simultaneamente o material em crescimento pode se tornar ligado à sílica gel porosa por intermédio de pontes de hidrogênio (Fig. 52d), o que ainda mantém o processo ativo, permitindo o crescimento do polipirrol na superfície.

7.7 Imobilização de Moléculas na Sílica.

A modificação da sílica por meio da imobilização de moléculas na sua superfície é um tema que tem sido bastante explorado devido às suas diversas aplicações na área de cromatografia, já existindo para isso inclusive vários tipos de sílicas modificadas disponíveis comercialmente para aplicações específicas e que podem ser selecionadas nos catálogos de seus fabricantes. Na nossa aplicação em sensores de voláteis, será necessária a modificação das suas propriedades de superfície de forma distinta para a obtenção de respostas distinta aos diferentes voláteis.

Há várias rotas de reação que podem ser adotadas para a imobilização de moléculas em superfícies, entre as quais aquelas que envolvem ligações químicas covalentes de moléculas na sílica (Sagiv, 1983), processo de polimerização *in situ*, ou ainda a utilização de técnicas de automontagem. Os nossos experimentos de imobilização foram iniciados com a silanização da sílica com o N-2-aminoethyl-3-aminopropil trimetoxysilano (TriMS). Essa molécula foi escolhida por ser um silano contendo uma cadeia longa, e por possuir um grupo terminal amina. Devido à existência do grupo funcional amina, é possível a continuidade de ligações dessa molécula já imobilizada com outras moléculas, tal como ácidos carboxílicos.

As propriedades dielétricas de materiais preparados pela imobilização de moléculas na superfície da sílica não podem ser previstas, devido à ausência de estudos teóricos e experimentais. Certamente tais propriedades são determinadas pela complexa relação entre a natureza química do material, sua morfologia, temperatura, presença de solventes, afinidade de adsorção, etc. Por isso, foram preparados materiais distintos na perspectiva de se obter uma maior gama de sensores a serem examinados no processo de interação com voláteis.

Silanização da sílica gel porosa – (amostra LL121)

Inicialmente a quantidade de 1g de sílica gel porosa Aldrich (60/250-400) foi transferida para um balão de 25ml, e, com a finalidade de remover a maior parte da água adsorvida, esse material foi mantido em forno a vácuo sob a temperatura de 150°C durante 45 minutos. Em seguida essa sílica gel teve a sua superfície limpa com sucessivos banhos na solução de metanol-tolueno (5ml:5ml) por 10 minutos e em tolueno (10ml) por mais 10 minutos (utilizou-se filtro de papel para separar a sílica das

soluções em cada etapa). A sílica foi imersa em tolueno (10ml), e a reação de silanização (Cheung, 1994) ocorreu após a adição da quantidade de 1ml de N-2 aminoethyl-3-aminopropil trimetoxysilano (TriMS). A mistura foi mantida sob agitação lenta durante quatro dias (embora esta reação necessite apenas de algumas horas). A suspensão formada apresentou uma cor levemente leitosa, e foi aquecida sob refluxo durante uma hora a uma temperatura de 120°C para possibilitar um pouco mais de novas ligações entre a sílica e o TriMS. A partir de então, o solvente foi removido da sílica utilizando-se um filtro de vidro poroso. Em seguida o material foi lavado no próprio filtro com 20ml de tolueno, e depois com 20ml de metanol. O material ainda no filtro foi então colocado no interior de um dessecador a baixa pressão, à temperatura ambiente, e mantida durante um dia. Por fim, o material obtido foi transferido para um saquinho plástico e mantido num ambiente seco até o seu uso na preparação de pastilhas, ou no uso para a imobilização de outras moléculas. A caracterização deste material está descrita mais adiante.

Provavelmente esse processo envolve a substituição da metoxila, com a formação de ligação covalente entre o oxigênio do grupo hidroxila livre existente na sílica e o TriMS, conforme ilustrado na Fig. 53 abaixo.

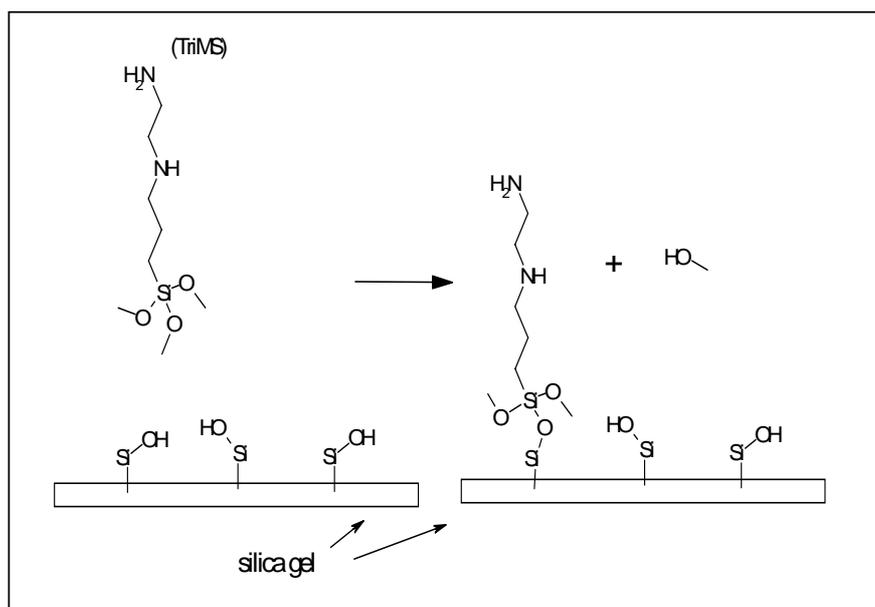


Figura 53. Provável mecanismo de silanização da sílica gel (Rubner, 1996).

Imobilização de moléculas na sílica silanizada.

Devido à presença do grupo terminal amina na sílica silanizada, pode haver a sua condensação com moléculas que possuam um grupo funcional carboxílico. Neste caso, a reação envolve a formação de produto bastante estável. Também será explorada a reação que pode ocorrer quando o composto é colocado em um meio ácido, ionizando assim o grupo amina. A partir de então poderá ser formado um sal com outros compostos, desde que exista a disponibilidade de que o contra-íon dessas moléculas, no meio aquoso, se encontre com a molécula ionizada de amina. Exemplos desses processos serão apresentados a seguir.

Imobilização do poliestireno sulfonado na sílica silanizada.

A imobilização do poliestireno sulfonado na sílica silanizada foi feita segundo a literatura (Rubner, 1996), utilizando o processo de automontagem. Inicialmente foram preparados 20ml de uma solução na concentração em 2mM (em relação as unidades de repetição) de poliestireno sulfonado (ALDRICH EUA, PM70.000) utilizando-se água deionizada. Após filtrada em um filtro de vidro poroso, o seu pH foi ajustado para o valor de 1,5, utilizando-se o HCl. Essa solução de poliestireno sulfonado foi mantida em um recipiente de vidro e ao abrigo do calor e da luz, até o momento de seu uso.

A quantidade de 5ml da solução acima foi transferida para um balão de 25ml e acrescidos aproximadamente 300mg da amostra LL121 (sílica silanizada com TriMS). O material foi mantido sob agitação magnética lenta por 10 minutos. Em seguida o composto sólido foi filtrado em um funil de placa porosa, sem o uso de vácuo, o que provocou um aumento no tempo disponível para a síntese. O material foi em seguida lavado com diversas porções de água destilada e deionizada numa quantidade total de 50ml água, filtrado, e mantido em um dessecador à baixa pressão na temperatura ambiente por 18 horas. Por fim, o material resultante se apresentou de cor amarelo opaco suave, semelhante ao poliestireno sulfonado na sua forma de pó.

O mecanismo de reação provavelmente envolve a protonação inicial do grupo amina devido a sua presença no meio ácido. Esse grupo interage com o grupo sulfônico do poliestireno sulfonado, formando assim um sal, conforme descrito no mecanismo da Fig. 54.

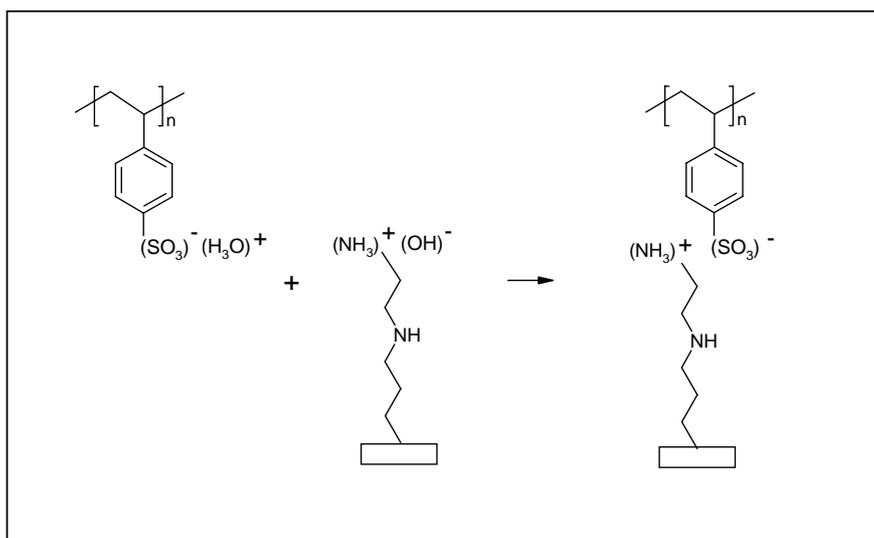


Figura 54. Provável mecanismo de reação na imobilização do poliestireno sulfonado na sílica (Rubner, 1996).

Imobilização do ácido behênico na sílica silanizada.

Uma solução 10mM de ácido behênico (ALDRICH EUA) foi preparada em 10ml de metanol e transferida para um balão de 25ml. Nesse balão foram acrescentados 300mg de sílica silanizada (amostra LL121). A mistura foi mantida sob agitação magnética lenta por aproximadamente 48 horas na temperatura ambiente, em seguida a porção sólida foi separada utilizando-se um filtro de vidro poroso sob vácuo, e lavada com a quantidade de 50ml de metanol em porções sucessivas. O pó claro obtido demonstrou pouco atrito entre os grãos. Esse material foi mantido em um dessecador até o seu uso na preparação de pastilhas.

O mecanismo de reação mais provável pode ocorrer duas formas distintas. Em uma delas haverá a formação de um sal de amônia com o grupo carboxílico (Pine, 1987), conforme esquematizado na Fig. 55 abaixo. No outro caso, porém, a ligação será realizada por meio de pontes de hidrogênio entre os grupos terminais amina e o do ácido carboxílico, (não esquematizadas na figura).

Excluído: Tese de doutorado -
George Nascimento . . . 95¶
Dezembro de 2002

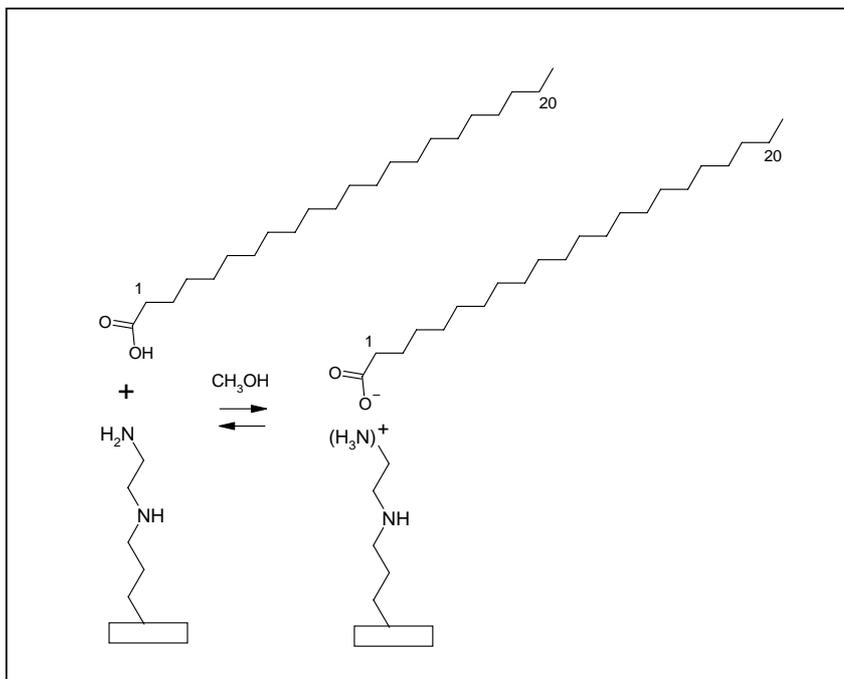


Figura 55. Um dos prováveis mecanismos de reação do ácido behênico na sílica silanizada (Pine, 1987)

Imobilização do “Alaranjado de Metila” na sílica silanizada (Amostra LL124)

Uma solução de 2mM de alaranjado de metila (Merck, Alemanha) foi preparada em 20ml de água deionizada. Esta solução foi acidificada com HCl para um valor de pH próximo de 3,5, o que tornou a sua cor em vermelho profundo. Após filtragem em um filtro de vidro poroso, a solução foi transferida para um becker de 50ml, e acrescidos 300mg da amostra LL121. Nesse mesmo instante a mistura teve a sua cor transformada em alaranjada, refletindo a basicidade do grupo terminal amina imobilizado na sílica.

O pH da solução foi ajustado para o valor em torno de 4 utilizando-se HCl, tendo por objetivo manter o grupo terminal amina protonado e facilitar a ligação iônica com o grupo sulfona do alaranjado de metila. A mistura apresentou mais uma vez a coloração vermelha e foi mantida sob agitação lenta durante 15 minutos. O material sólido foi removido da solução por meio de filtração a vácuo em funil de vidro poroso e lavado com a quantidade aproximada de 200ml de água morna (60°C aproximadamente) para remover as moléculas orgânicas não adsorvidas na sílica modificada.

Excluído: Tese de doutorado - George Nascimento . . . 95¶
Dezembro de 2002

Como o pH de transição do alaranjado de metila ocorre entre 3,1 e 4,4, o provável mecanismo de reação é iniciado ao se protonar o alaranjado de metila por meio da adição de HCl até a concentração em que o pH da solução se torna 3,5. O alaranjado de metila protonado interage com o TriMS, e provavelmente será formado um sal de amônia, conforme esquematizado na Fig. 56 abaixo.

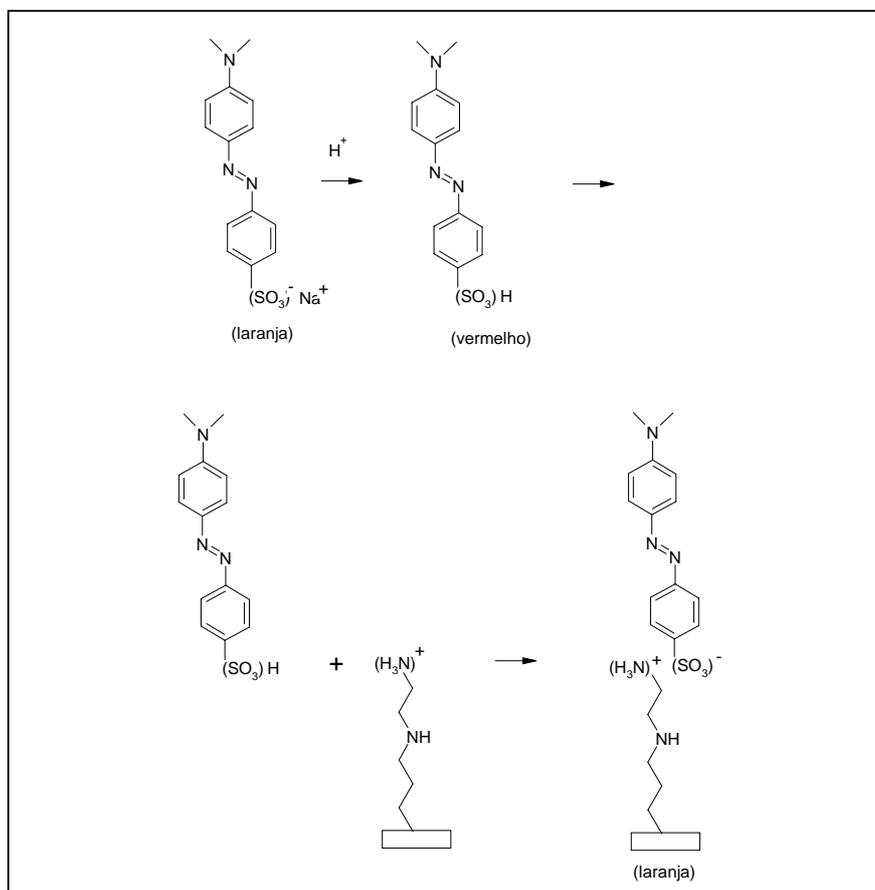


Figura 56. Provável mecanismo de reação do alaranjado de metila na sílica silanizada

Imobilização do ácido carmínico na sílica silanizada (Amostra LL124)

Dentro de um becker de 25ml contendo 10ml de metanol foram acrescentados 9.8mg de ácido carmínico (Merck, Alemanha) na sua forma de pó. Essa mistura, na concentração de 2mM e de cor vermelha, foi mantida sob agitação magnética lenta por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, ainda sob agitação magnética, foram acrescentados 300mg de sílica gel silanizada, e assim mantidos por mais 50 minutos aproximadamente. O material sólido foi separado da solução por meio de um filtro de vidro poroso, e nesse mesmo filtro foram realizados diversos banhos utilizando a quantidade de 100ml de metanol para remover as moléculas de ácido carmínico ainda não adsorvidas na sílica modificada. O material resultante em forma de pó, após seco no próprio filtro, foi transferido para um recipiente de vidro e mantido em um dessecador até o seu uso na preparação de pastilhas.

Um provável mecanismo dessa reação de imobilização envolve a produção de um sal a partir do grupo ácido carboxílico (ver a Fig. 57). Além disso, devido à presença de vários grupos hidroxilas no ácido carmínico, certamente haverá uma forte interação destes grupos com as hidroxilas da sílica gel que não se tornaram silanizadas. Essa interação que ocorre por meio da formação várias pontes de hidrogênio possibilita um vínculo significativamente forte do ácido carmínico com a sílica gel porosa. O sistema resultante provavelmente apresentará a configuração ilustrada na Fig. 57.

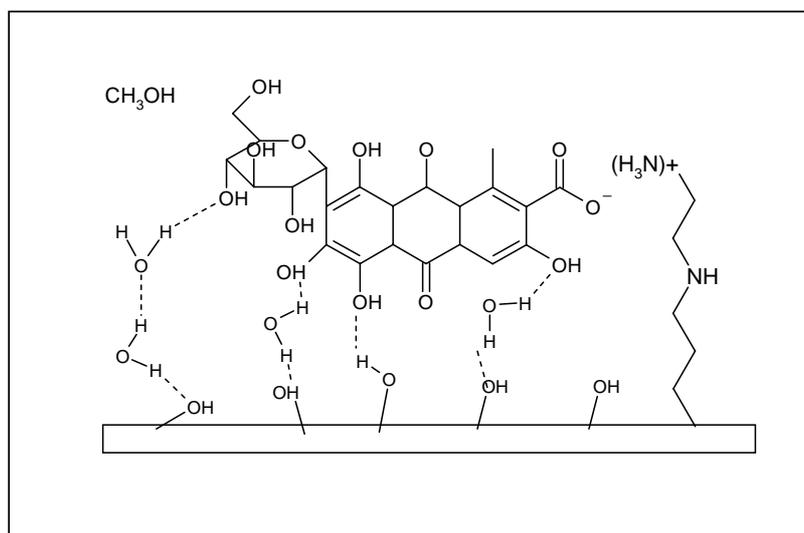


Figura 57. Provável mecanismo de interação do ácido carmínico imobilizado, com a sílica silanizada

Observa-se neste caso, que a imobilização resulta em uma molécula orgânica que possui seu grau de liberdade bastante restrito devido existência de várias pontes de hidrogênio entre o ácido carmínico e a sílica gel porosa. Isso irá dificultar a influência que um campo elétrico alternado possuirá em polarizar essa molécula. Pode-se esperar que devido a essa restrição na sua mobilidade, a resposta deste material a uma análise dielétrica não se apresente tão intensa, tendo dessa forma características bastante distintas quando em comparação com os outros sistemas de moléculas imobilizadas neste trabalho, que a princípio possuem liberdade para se orientarem com algum campo elétrico alternado aplicado.

Caracterização das moléculas imobilizadas.

Em qualquer processo envolvendo síntese química, é necessária a caracterização do material finalmente obtido para determinar a eficiência do procedimento de rota utilizado, e tornar conhecido à nova identidade do produto produzido. A caracterização química de superfícies em geral envolve técnicas que apresentam informações espectroscópicas da superfície na região ótica. A utilização de outras técnicas, tal como ressonância magnética nuclear, por exemplo, nem sempre é possível devido a limitações provocadas pela presença do substrato. Em qualquer forma de espectroscopia, o substrato não deve apresentar atividades de adsorção da radiação eletromagnética incidente na região de frequências em interesse. Substratos de sílica gel porosa apresentaram intensa adsorção na região do infravermelho, e assim em nossos experimentos, não se tornou possível a determinação das espécies de moléculas imobilizadas na superfície do substrato por meio das suas bandas características de adsorção na região do infravermelho.

Uma possibilidade adotada nesse trabalho foi à utilização simultânea da análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) nas amostras preparadas e descritas no parágrafo anterior. Conforme indicado na Fig. 58(a), a análise da sílica gel porosa sem tratamento foi obtida inicialmente com a finalidade de ser utilizada como referência das análises seguintes, no qual passaram a existir moléculas imobilizadas na sua superfície. É observado que nas regiões abaixo de 100°C, existe água na amostra, o

que é identificado por meio da intensa perda de massa apresentada na inclinação inicial da sua curva termogravimétrica, além da transição de fase na sua curva ATD. No caso da sílica contendo TriMS immobilizado se observou um comportamento diferente, conforme indicado na Fig. 58(b). Nesse caso, a presença dessa molécula tornou o composto menos hidrofílico e, em comparação com a sílica sem tratamento, houve uma leve indicação de perda de água na região abaixo de 100°C. Houve também o surgimento de um pico exoenergético na curva ATD com correspondente perda de massa em torno de 450°C devido à decomposição do TriMS e conseqüente combustão dos seus fragmentos moleculares com o oxigênio ambiente. A análise do TriMS isolado não foi necessária por ser um líquido orgânico volátil. A análise da imobilização do alaranjado de metila e ácido carmínico, de certa forma apresentou um aspecto similar a aquela do ácido behênico, indicada na Fig. 58(c).

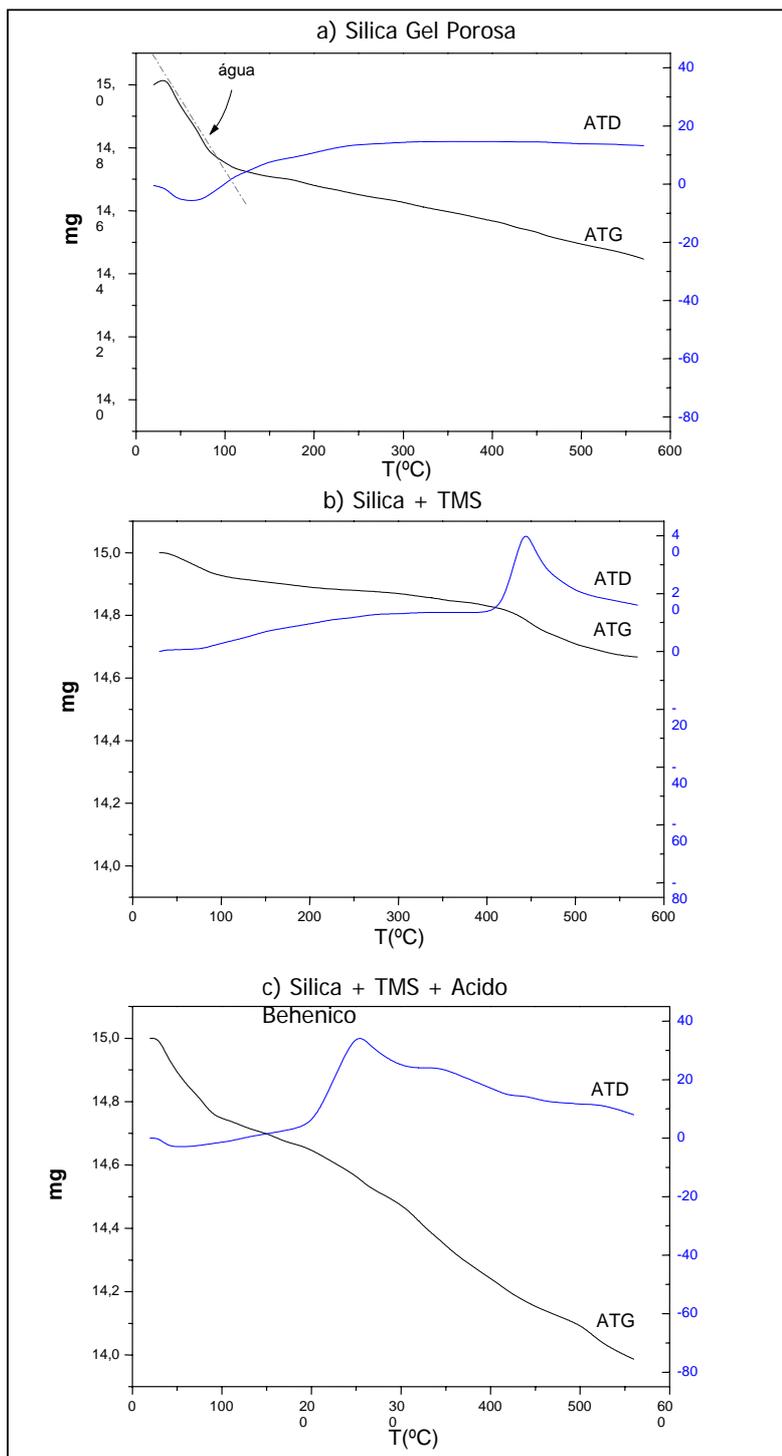


Figura 58. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica. Silica gel porosa (a). Silica gel contendo o trimetil silano (TriMS) imobilizado (b). Silica gel contendo o TriMS e o ácido behênico imobilizados na sua superfície (c).

Excluído: Tese de doutorado - George Nascimento . . 95¶
Dezembro de 2002

8 Conclusão

Nesta tese, dedicada ao desenvolvimento de sensores capazes de identificar voláteis, inicialmente analisamos o mecanismo responsável pelo sistema de olfação dos animais. Por analogia com o que é observado nesses sistemas, foi reconhecida a necessidade da utilização de um conjunto de informações distintas que se tornasse univocamente associado à identidade do volátil sob análise. Embora a solução geralmente adotada nesses casos envolva o uso de um conjunto de sensores distintos funcionando de forma simultânea, foi indicado neste trabalho que nem sempre isto é necessário, pois com a utilização de apenas um único sensor baseado no polímero condutor poli(3-tiofeno acetato de etila), tal como apresentado na seção 3.4 (Nascimento, 2000), nos foi possível observar a distinção entre diversos voláteis.

Apesar de um grande número de polímeros condutores apresentar sensível alteração em suas propriedades quando da interação com voláteis, os experimentos conduzidos com polipirróis e politiofenos não levaram a resultados que satisfizessem nossos objetivos, nem as características dos polímeros que sintetizamos se mostraram adequadas para seu uso em dispositivos sensores. Em especial, foi notado que é grande a sua facilidade de desdopagem, e este é o efeito mais indesejado dentre todas as características observadas. Certamente um estudo sistemático poderia ter sido conduzido para otimizar as propriedades desses materiais; porém, a nós pareceu mais interessante explorar o processo em que as respostas de interação estariam associadas a um efeito dielétrico, principalmente pelo fato de ter sido de grande intensidade a resposta dielétrica obtida nos experimentos iniciais com os sensores testados. Além disto, sensores dielétricos de voláteis haviam sido até então poucos descritos na literatura o que nos fez permitir reconhecer um nicho de oportunidades a ser explorado.

Para a avaliação dos sensores dielétricos, se tornou necessária a construção de um sistema de geração de voláteis baseado no controle da evaporação de líquidos (em geral solventes orgânicos), o que nos permitiu quantificar de forma precisa a resposta dos sensores em função da concentração pré-estabelecida de cada volátil. No processo de interação, alguns dos sensores construídos apresentaram valores intensos para a relação sinal/ruído, que foi estimada como sendo maior do que 250 para a análise de concentrações de etanol em torno de 100 ppm. Dos experimentos iniciais, ficou também

evidente a existência de boa estabilidade na resposta dos dispositivos construídos, pois eles mantêm um mesmo padrão geral de sinal de saída quando é feita a repetição dos experimentos sob idênticas condições. Todas essas características poderiam ser tomadas como um indicativo de que as informações produzidas não necessitariam, em geral, de tratamento estatístico para garantir a confiabilidade das informações. Além disto, apesar de não terem sido realizados ensaios específicos para a avaliação de envelhecimento dos dispositivos, podemos constatar que alguns deles chegaram a funcionar por mais de um ano sem apresentar mudança notável nas suas características elétricas quando da interação com voláteis sob as mesmas concentrações.

Foi observado ainda que o processo de medida das capacitâncias do sensor envolve a utilização de tensões elétricas muito baixas (dezenas de milivolts), o que torna o dispositivo completamente imune à produção de centelhas elétricas. Portanto com isso, deverá haver uma significativa diminuição dos riscos associados ao uso dos sensores em ambientes que contenham voláteis orgânicos (os quais, em sua maioria, são de natureza inflamável).

Segundo o nosso melhor conhecimento, este trabalho é pioneiro em justificar que o fenômeno da relaxação dielétrica de materiais pode ser alterado pela presença de voláteis. Deve ser notado que esta relaxação deve ser associada a graus de liberdade que algum segmento da cadeia dos materiais orgânicos possua para acompanhar um campo elétrico alternado aplicado e que, portanto, deve ocorrer em regiões de frequência de apenas alguns Hertz. Uma confirmação experimental adicional desta proposta foi obtida pela observação de que sensores baseados na imobilização do ácido carmínico não apresentaram mudanças dielétricas, o que é justificado pela falta de movimentos que a molécula desse ácido passa a possuir na superfície da sílica (devido às diversas ligações por pontes de hidrogênio estabelecidas entre os grupos hidroxilas do ácido carmínico e o substrato).

Por sua vez, a etapa principal no processo para a produção industrial de sensores aqui descritos já é bem estabelecido e realizado na prática, ao considerarmos que diversas empresas já funcionalizam a sílica gel porosa ao imobilizar moléculas na sua superfície, por exemplo, para as mais diversas aplicações nas áreas de cromatografia líquida. (Resta salientar que 200g de sílica gel porosa seriam suficientes para construir aproximadamente 15.000 sensores similares aos apresentados neste trabalho, mesmo considerando um fator de 25% de prováveis perdas no processo.)

Todas estas características, aliadas à facilidade e à inerente simplicidade existente no processo de construção, fazem desta classe de sensores promissores dispositivos com aplicações diversas no processo de detecção de voláteis. Dentre essas, destaca-se o seu uso em sistemas eletrônicos portáteis tais como alarmes, narizes eletrônicos, bafômetros, etc. A possibilidade concreta de utilização prática da proposta desenvolvida neste trabalho fez com que cuidados fossem tomados para a proteção desta idéia, cujos direitos pertencem a UFPE e aos seus inventores, o que foi assegurado por meio do pedido de invento de número PI0204670-9, depositado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

9 Referências Bibliográficas:

- AMMOORE, John E., JOHNSON JR, James W., RUBIN, Martin, The Stereochemical Theory of Odor, Scientific American, v.210, n.42, 1964.
- AMRANI, M. E. H., PERSAUD, K. C., PAYNE, P. A. High-Frequency Measurements of Conducting Polymers: Development of a new technique for sensing volatile chemicals. Meas. Sci. Technol., v.6, p.1500-1507, 1995.
- AMRANI, M. E. H., DOWDESWELL, R. M., PAYNE, P. A., PERSAUD, K. C., An Intelligent Gas System System, Sensors and Actuators B, v.44, p512-516, 1997.
- ATKINS, P. W., Physical Chemistry, Oxford, Oxford, Sixth edition 1998.
- AXEL, Richard, The molecular Logic of Smell, Scientific American, p.130-137, october 1995.
- BARD, J. A., FAULKNER, L. R., Eletrochemical Methods Fundamentals And Applications. John Willey & Sons, New York, 1980.
- BIDAN, Gerard, Electroconducting Conjugated Polymers: New Sensitive Matrices To Build Up Chemical Or Eletrochemical Sensors. A review, Sensors and Actuators B, v.6, p.45-56, 1992.
- CATTEY, H., AUDEBERT, P., ATTIAS, A. J., Multilayered Type Hibrid Glass/Polypyrrole Composite, Synthetic Metals, v.93, p.127-131, 1998.
- COVINGTON, J. A., GARDNER, J. W., TOH, C., BARTLETT, P. N., BRIAND, D., ROOIJ, N. F., Characterization of an Electrodeposited Conducting Polymer FET Array for Vapour and Odour Sensing. Electronic Noses and Olfaction 2000., GARDNER, J. W., PERSAUD, K. C., Institute of Physics Publishing – Bristol and Philadelphia, U.S.A, 2000.
- CHEUNG, J. H., FOU, A. F., RUBNER, M. F., Molecular Self-Assembly of Conducting Polymers, Thin Solid Films, v.244, p.985-989, 1994.
- DECKER, G., HONG J. D., SCHMITT J., Build of Ultrathin Multilayer Films By a Self-Assembly Process, Thin Solid Films, v.210/211, p.831-835, 1992.
- DIAZ, A. F., KANAZAWA, K. K., GARDINI, G. P. Electropolymerization of Pyrrole, Journal of Chem. Soc. Chem. Commun. v.14, p.635-636, 1979.
- DYSON, G. M., The Scientific Basis of Odour, Chem Ind., v.57, p.647-651, 1938.
- ENDRES, Hanns-Erik, JANDER, Hildegard D., GÖTTLER, Wolfgang, A Test System For Gas Sensors, Sensors and Actuators B, v.23 p.163-172, 1995.

FAFILEK, G., BREITER, M. W., Journal of Electroanalytical Chemistry, v.430, p.269-278, 1997.

FERREIRA, M. CHEUNG, J. H., RUBNER, M. F., Molecular Self-assembly of Conjugated Polyions: A New Process For Fabricating Multilayer Thin Film Heterostructures, Thin Solid Films, v.244, p.806-809, 1994.

FOOT, P., RITCHIE, T., MOHAMMAD, F., Mechanisms of Chemical Undoping of Conducting Polymers by Ammonia. J. Chem. Soc., Chem. Communication, p1536-1537, 1988.

FRIED, J. R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, USA, ISBN 0-13-685561-X, 1995.

GARDNER, J. W., HINES, E. L., WILKINSON., Application of Artificial Neural Networks to an Electronic Olfactory System, Meas. Sci. Technol., v.1, p.446, 1990.

GARDNER, J. W., SHURMER, H. V., TAN, T. T., Application of An Electronic Nose to Discrimination of Coffees, Sensors and Actuators B, v.6, p.71-75, 1992.

GARDNER, J. W., A Brief History of Electronic Noses, Sensors and Actuators B, v.18-19, p.211, 1994.

GUYTON, Arthur C., Tratado de Fisiologia Médica, Guanabara Koogan, 1992.

HARSÁNYI, G., Polimeric Sensing Films: New Horizon in Sensorics?, Material Chemistry and Physics, v.43, p.199-203, 1996.

HILL, S., Sniff'n' snake, New Scientist, p.34-37, 1998.

KARUNANAYAKE P. A. P. E., STANISLAW S. S., Capacitive Sensors for In-Vivo Measurements of The Dielectric Properties of Biological Materials. IEEE Transactions On Instrumentation and Measurement. V37, p101-105, 1998.

LATHI, P. B., Sistemas de Comunicação, Editora Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro RJ, John Willew & Sons, Inc., 1979.

LEGIN, A., RUDNITSKAYA, A., VLASOV, Y., NATALE, C. D., DAVIDE, F., D'AMICO, A., Tasting of Beverages Using an Electronic Tongue, Sensors and Actuators B, v.44, p291-296, 1997.

LEWIS, N. S., FREUND, M. S., Sensor Arrays for Detecting Analytes in Fluids. United States Patent 5,571,401 Pasadena, California, 1996.

LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption, Journal of American Chemical Society, v.117, p6117-6123, 1995.

Excluído: Tese de doutorado - George Nascimento . . 95¶
Dezembro de 2002

MAIOR, Rosa Souto, Tese de doutorado, Universidade da Califórnia – Santa Bárbara – E.U.A, 1988.

MADOU, M., SHER, A., SPINDT, C., PARK, M., Capacitive Gas Detector Having a Solid Rare Earth Fluoride Dielectric. U. S. Patent N° 4864462, 1989.

McCRUM, N. G., READ, B. E., WILLIAMS, G, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. Dover Publications, New York, 1991.

MILLER, Leroy J., AST, I. Van, YAMAGISHI, Frederick G., Reversible Sensor For Detecting Solvent Vapors, United States Patent n°.5,417,100, 1995.

MUSIO, F., FERRARA, M. C., Low Frequency A. C. Response of Polypyrrole Gas Sensors. Sensors and Actuators, v.B41, p.97-103, 1997.

NASCIMENTO, G. C., SOUTO-MAIOR, R., MELO, C. P., Low Frequency A.C. Polymeric Gas Sensor. Electronic Noses and Olfaction 2000., GARDNER, J. W., PERSAUD, K. C., Institute of Physics Publishing – Bristol and Philadelphia, U.S.A, 2000.

NEAVES, P. I., HATFIELD, J. V., A New Generation of Electronic Noses, Sensors and Actuators B, v.26-27, p.223-231, 1995.

NIGORIKAWA, Kiyomi, KUNUGI, Yoshihito, HARIMA, Yutaka, YAMASHITA, Kazuo, A selective gas sensor using a polypyrrole thin film as a sensitive matrix on a piezoelectric crystal. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 396, p563-567, 1995.

OLMEDO, L., HOURQUEBIE, P, JOUSSE F., Synthetic Metals, v.69, p.205-208, 1995.

PEREPECHKO, I. Low Temperature Properties of Polymers. Editora MIR, 1980.

PETTY, M.C., PEARSON, C., MONKMAN, A. P., CASALINI, R., CAPACCIOLI, S., NAGEL, J., Application of Impedance Spectroscopy to the Study of Organic Multilayer Devices, Coloids and Surfaces, v. 171, p.159-166, 2000.

PETTY, M. C., Molecular Electronics: Prospects for instrumentation and Measurement Science, Meas. Sci. Technol., v.7, p.725, 1996.

PUD, A. A., Stability and Degradation of Conducting Polymers in Electrochemical Systems, Synthetic Metals, v. 66, p. 1, 1994.

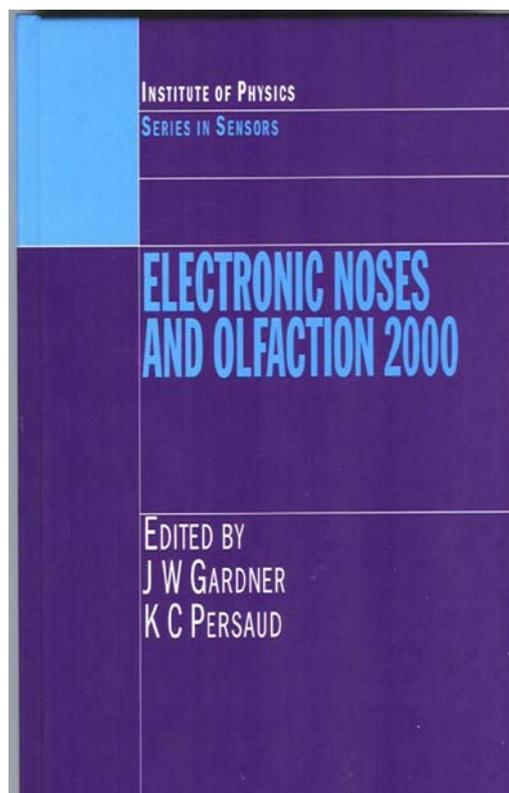
RAM, M. K., ANNAPOORNI, S., PANDEY, S. S., MALHOTRA, B. D., Dielectric Relaxation in Thin Conducting Polyaniline Films. Polymer vol. 39, Nu. 15, p3399, 1998.

RICHARSON, Sara, The Smell Files, Discover, n.30, 1955.

RONCALI, Jean, Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. Chem. Rev. V. 92, p711-738, 1992.

- ROSITER, Karen J., Structure-Odor Relationship, Chem. Rev., v.96, p.3201-3240, 1996.
- ROYAPPA, A. T., Novel Langmuir Blodgget Films of Conducting Polymers. 1-Polyion Complexes and Their Multilayer Heterostructures, v.8, p.3168-3177, 1992.
- SOUZA, J. E. G., Síntese do Polipirrol e Sua Utilização Como Sensor de Volátil. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2000.
- RUBNER, M. F. Molecular Self-Assembly of Electrically Conductive Polymers. U. S. Patent N° 5536573, 1996.
- SAGIV, J., Process For The Production of Build-Up Films By The Stepwise Adsorption of Individual Monolayers. U. S. Patent N° 4539061, 1985.
- SAKHIVEL, S., SHEKAR, B. C., MANGALARAJ, D., NARAYANDASS, S. K., VENKATACHALAM, S., PRABHAKARAN, P. V., Structure, Dielectric, AC and DC Conduction Properties of Acid Doped Polyaniline Films, Eur. Polym. J., v.33, n.10-12, p.1747-1752, 1997.
- SHURMER, H. V., GARDNER, J. W., CORCORAN, P., Intelligent Vapour Discrimination Using a Composite 12-Element Sensor Array, Sensors and Actuators, v.B1, p.256-260, 1990.
- STOCKTON, W. B., RUBNER, M. F., Molecular Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulations os Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions, Macromolecules, v.30, p.2717-2725, 1997.
- SUNDGREN, H., WINQUIST, F., LUKKARL, I., LUNDSTROM, I., Artificial Neural Networks And Gas Sensor Arrays: Quantification of Individual Components in a Gas Mixture, Meas. Sci. Technol., v.2, p.464, 1991.
- TALAIÉ, A., ROMAGNOLI, J. A., Application of Artificial Neural Networks to The Real-Time Operation of Conducting Polymer Sensors: A Pattern Recognition Approach. Syntetic Metals, 82, p27-33, 1996.
- TURIN, Luca, A Spectroscopic Mechanism for Primary Olfactory Reception, Chemical Senses, v.21, p773, 1996.
- ULMAN, Abraham, Formantion and Structure of Self-Assembled Monolayers, Chem. Rev., v.96, p.1533-1554, 1996.
- WHITESIDES, George, Self-Assembling Materials, Scientific American, edição de setembro de 1995.
- WRIGHT, R. H., J. of Applied Chem., v.4, p.611, 1954.

10 Apendice: I



Tese de doutorado - George Nascimento
Fevereiro de 2003

123

Excluído: Tese de doutorado -
George Nascimento . . . 95¶
Dezembro de 2002

Low Frequency A.C. Polymeric Gas Sensor

G. C. do Nascimento^a, R. Souto-Maior^b, C. P. de Melo^b

^a*ITEP – Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, Recife, Brazil*

^b*Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil*

Abstract. We show that the low frequency region of the impedance spectra of poly-3-thiophene acetate (P3ETA) films is very sensitive to the presence of volatile compounds. This fact can be used for the development of electronic noses, which contrary to the usual practice of polymeric gas sensors, would use a single P3ETA sample instead of an array of differently modified conducting polymer films.

1 Introduction

It is well known that the exposition to vapors of volatile compounds affect in a remarkable manner the electrical properties of films of conducting polymers. Although the complete details of the microscopic interaction between the adsorbed molecules and the polymeric sample are still not completely understood, the specificity of the D.C. response is good enough to allow the development of electronic noses, instruments able to identify the nature of the volatile species after comparing the pattern of changes in the electrical characteristics of an array of similar - but differently doped - conducting polymer films exposed to the odorant molecules. In this work, we call attention to the fact that the low frequency region of the impedance spectra of poly-3-thiophene acetate films exhibits not only a high sensitivity but also a very fast response to the presence of volatile compounds. We suggest that the wealth of information that can be extracted from its A.C. characteristics make this polymer a very promising material for the development of an electronic nose based on a single film rather than on multiple polymeric samples.

2 Experimental

2.1 Synthesis of the material

The poly-3-ethylthiopheneacetate (P3ETA) films were prepared by electrochemical synthesis in a closed cell under argon atmosphere [1]. The ethyl-3-thiopheneacetate monomer was freshly distilled previous to use and nitrobenzene and lithium perchlorate of analytical quality (Aldrich, USA) were used as electrolytes. The polymer was formed on the surface of indium tin oxide (ITO) electrodes by applying a constant current of 0.2 mA/cm² for 45 minutes, and the good mechanical properties of the self standing films made easy to peel them off the substrates. Small samples (4mm x 5 mm) cut from these films were used for the four-point electrical measurements.

2.2 Electrical Characterization

By definition, in an alternate current circuit the impedance $Z(\omega)$ of a device for a given frequency ω is the relation

$$Z(\omega) = V(\omega) / I(\omega)$$

between the electrical voltage $V(\omega)$ applied and the resulting current $I(\omega)$. The impedance of the polymeric samples was obtained by applying an external excitatory electrical step pulse (with an intensity of 2 Volts) and mathematically analyzing the frequency spectrum of the response. As an event with a short duration in time, the external pulse corresponds to a very broad band of excitatory frequencies. However, the polymeric sample will only absorb energy at certain specific frequencies, and therefore given its A.C. response will necessarily be more well defined. Due to the large value of the sample's resistance ($\sim 6M\Omega$), the resulting current is very low and a linear Ohmic behavior can be assumed for the polymeric sample. For this linear analysis of frequencies [2], a Fourier transform algorithm was used to convert the temporal response in the corresponding frequency spectrum. The entire acquisition process was done in an automatic manner, and the electronic circuit [3] was entirely enclosed in a metallic box to avoid electrical interferences.

3 Results

Vapors of acetone, ethyl-acetate, methanol, ethanol and water were used for the tests. For each individual analysis, 10 mL of the chosen substance were allowed to evaporate in a Petri dish inside the metallic box, and 16 transient response were collected, each consisting a set of data sampled at 20 sec intervals after the substance had been injected a once. In Fig. 1 we show the results for ethanol at room temperature, and the curves that corresponds to the responses collected right before the first, and after the 16-th transient, respectively.

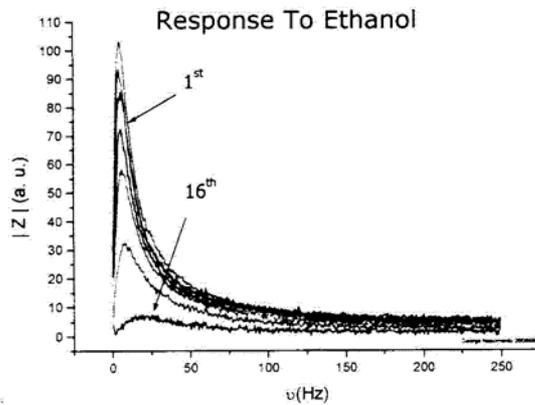


Fig1. Low frequency spectra of a P3ETA film, after exposition to ethanol.

In a similar manner, the impedance spectrum of the P3ETA films rapidly changes in a very noticeably way after the exposition to the vapors of the other compounds. However, each of these responses has its own temporal evolution as can be seen in Fig. 2.

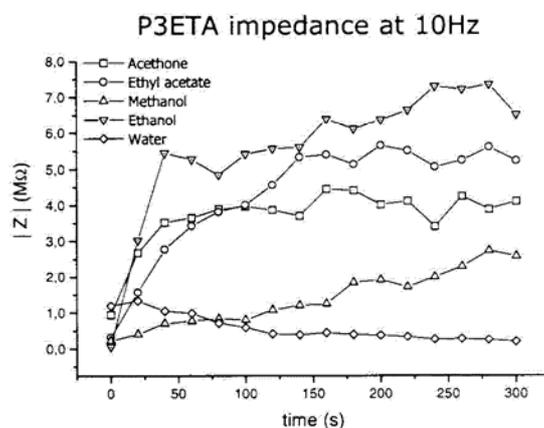


Fig2. Temporal P3ETA impedance response for various volatile at 10Hz.

As a consequence, after a preliminary step of calibration, where specific answers would be associated to individual substances, an aroma sensor based on a single type of polymeric films can be developed.

4 Conclusions

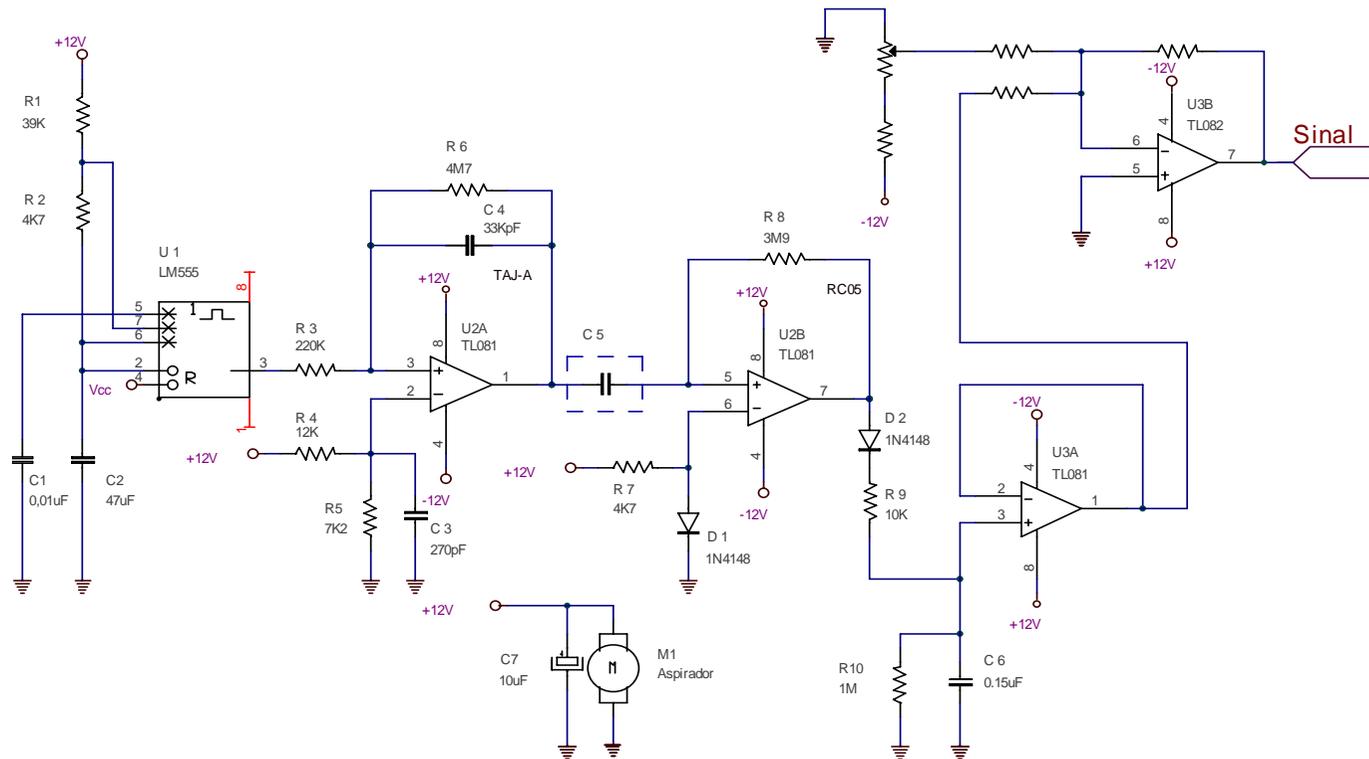
We show that just one sample for the P3ETA films exhibit a very fast and specific A.C. response to the exposition of different vapors. There are no noticeable signal response at higher frequency and this suggest the possibility that these phenomena are related with viscoelastic relaxation at low frequency, as it is well known for others class of polymers [4]. Different regions for the same P3ETA has similar relaxation response and this is a good indication about the homogeneity for the synthesized film. The broad range of the observed changes in the impedance spectrum of these films can be exploited for the development of electronic noses capable of operating as real time instruments.

5 References

- [1] Souto-Maior R 1988 *Phd Dissertation – University of California, Santa Barbara.*
- [2] Lathi P B 1968 *Signals, Systems, and Communication.* (New York: Jonh Willey & Sons, Inc.)
- [3] Fafilek G and Breiter M W 1997 *Journal of Eletrochemical Chemistry* **430** 269-78
- [4] McCrun N G, Read B E and Willians G 1967 *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids.* (New York: Dover Publications Inc)

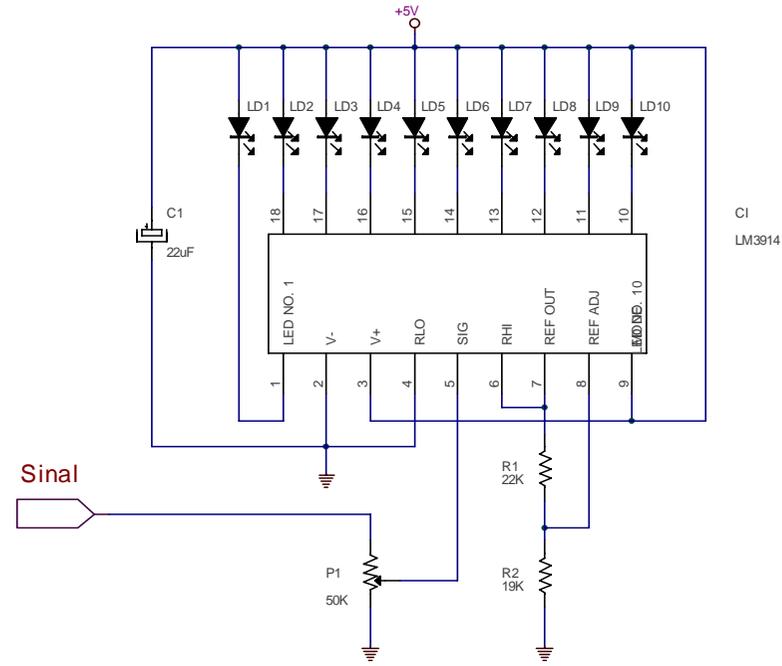
10 Apendice: II

Detector de Compostos Orgânicos Voláteis - (Parte 1)



Excluído: Dezembro de 2001

Detector de Compostos Orgânicos Voláteis - (Parte 2)



Excluído: Dezembro de 2001

Tese de Doutorado

Sensores de Voláteis Baseados na Mudança de
Propriedades Dielétricas



George Carlos do Nascimento

ITEP - Lab. De Metrologia Elétrica

Orientadores:

Prof. Celso Pinto de Melo

Departamento de Física

Profa. Rosa Souto Maior

Departamento de Química Fundamental



Introdução

- Aplicações da olfação artificial.
- Percepção de odores.
- Desenvolvimento de sensores de voláteis.
- Sensores baseados em propriedades dielétricas.
- Conclusão
- Perspectivas na utilização de sensores dielétricos.



Aplicações da Olfacção Artificial

Industrial <ul style="list-style-type: none">• Detecção de gases combustíveis.• Detecção de vazamentos.• Identificação de solventes.		Alimentação <ul style="list-style-type: none">• Controle de qualidade na produção.• Frescor de alimentos.• Maturação de frutas.
Meio Ambiente <ul style="list-style-type: none">• Identificação de poluentes.• Monitoração da qualidade do ar.		Transporte <ul style="list-style-type: none">• Identificação de combustíveis.• Risco de incêndio em embarcações.
Medicina <ul style="list-style-type: none">• Detecção de infecções.• Monitoração de pacientes.		Militar <ul style="list-style-type: none">• Detecção de minas.

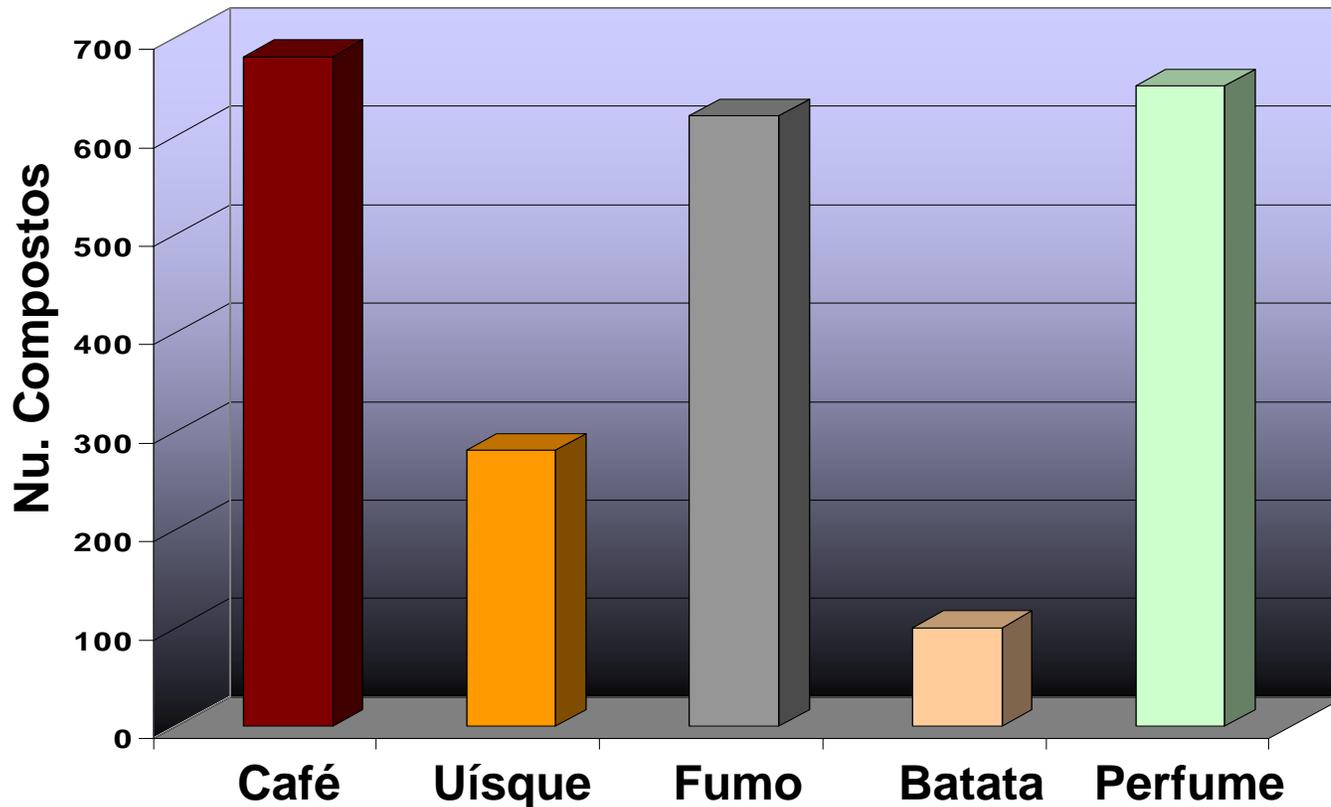


Odores

● Voláteis

- São moléculas pequenas (20-300 Daltons).
- Polar.
- Lipofílicas.

● Em geral os odores são uma complexa mistura de voláteis





Odores

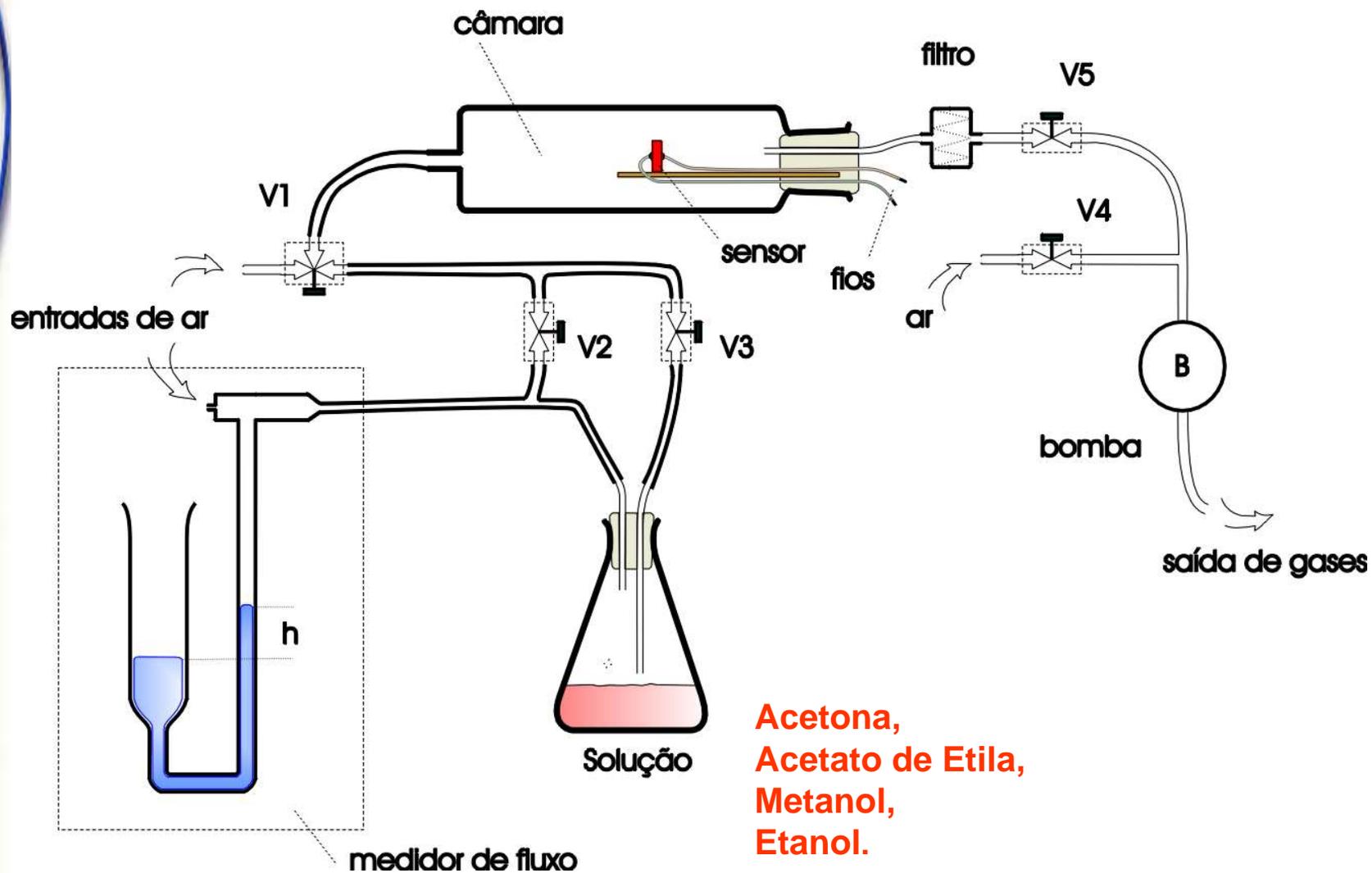


Essência de Duende
Farlabo S.A.



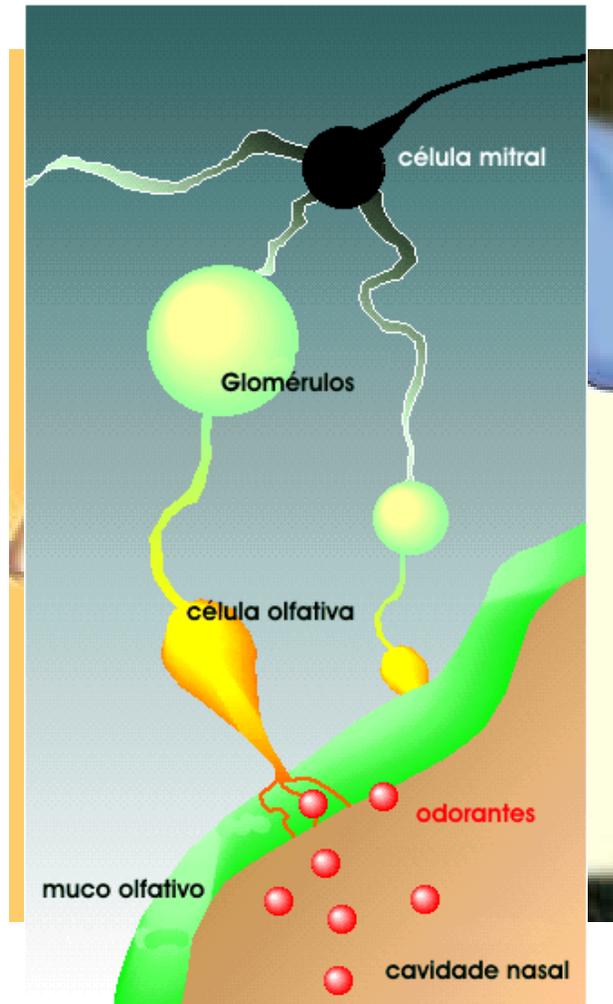


Padronização dos Voláteis



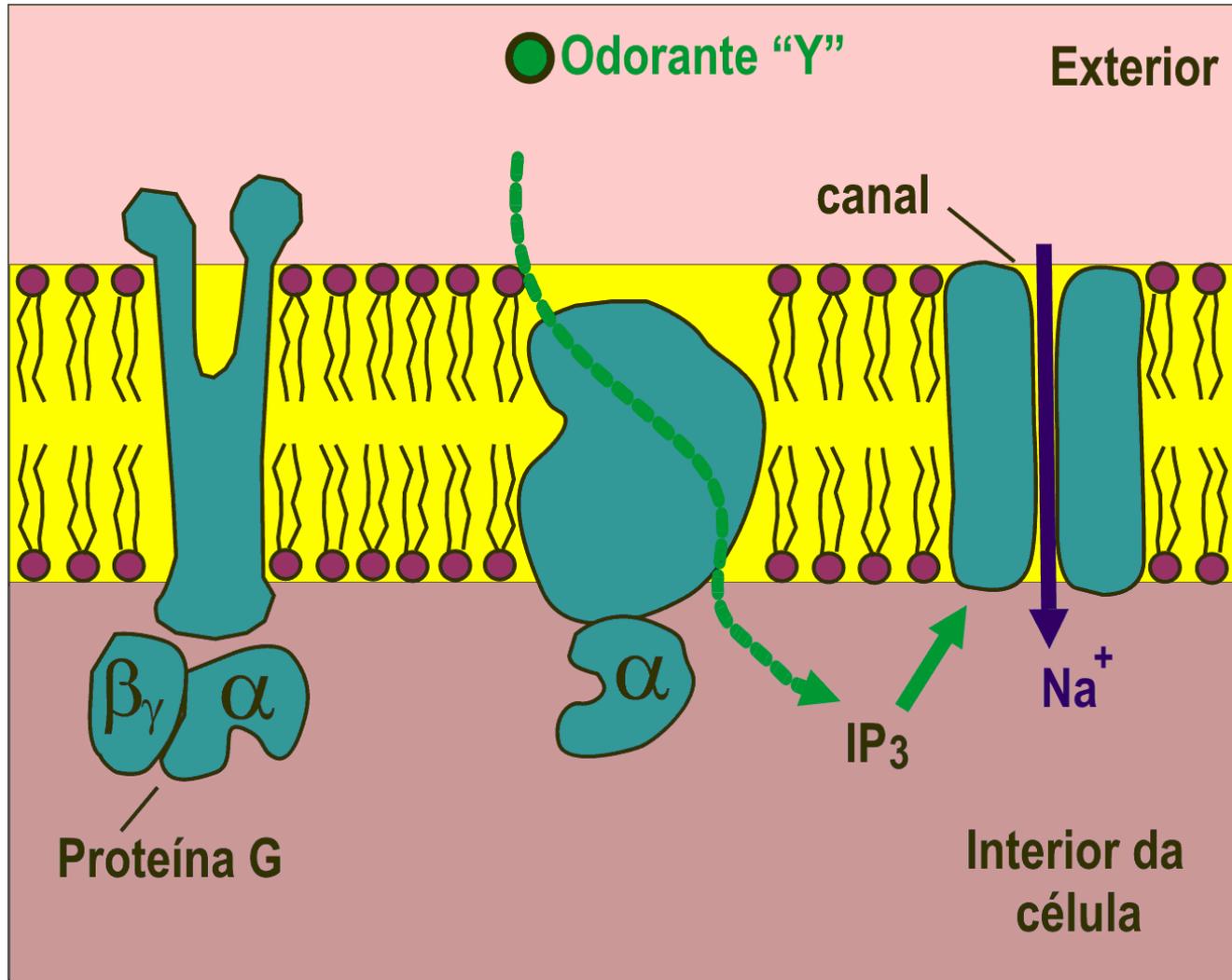


Percepção de Odores



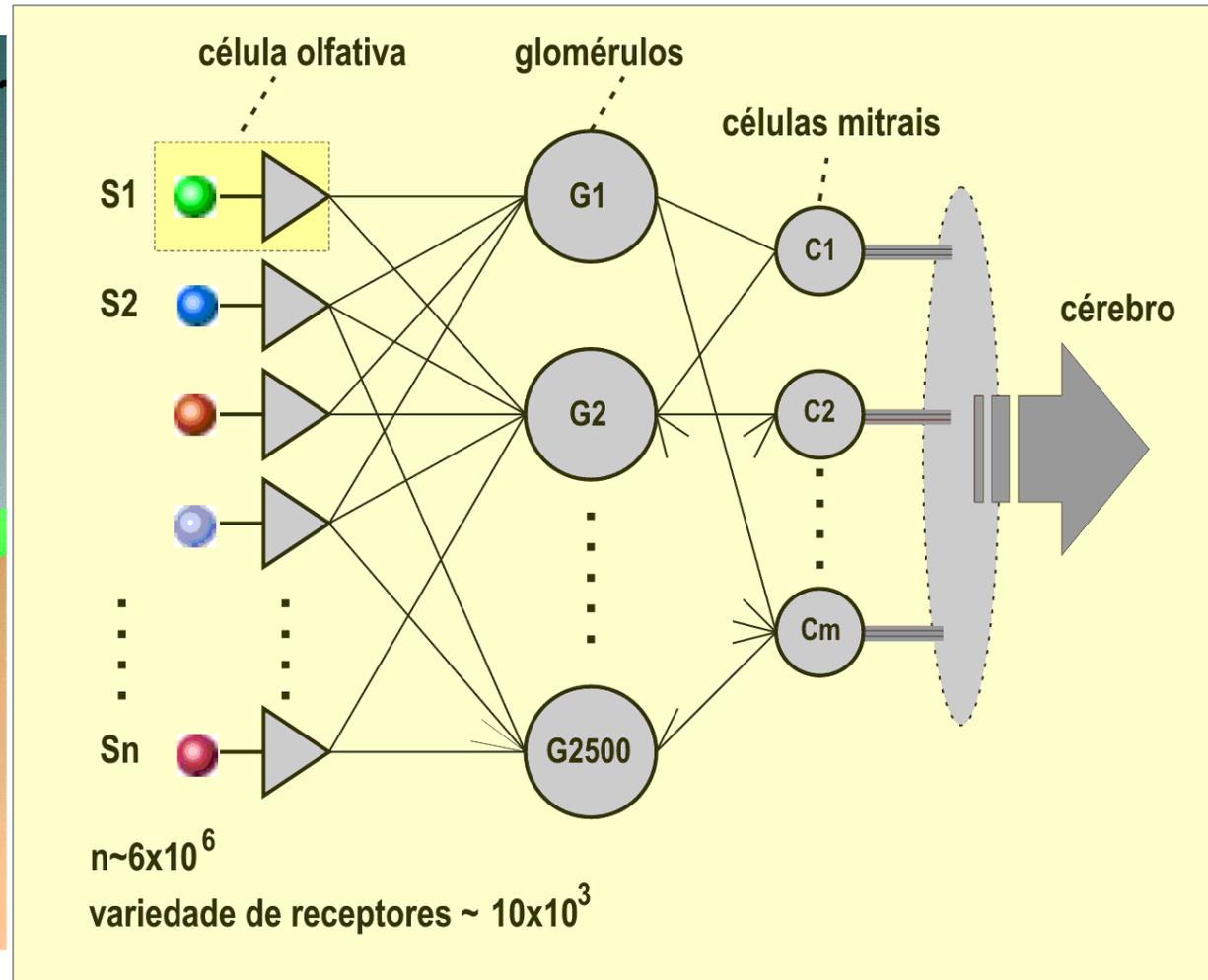
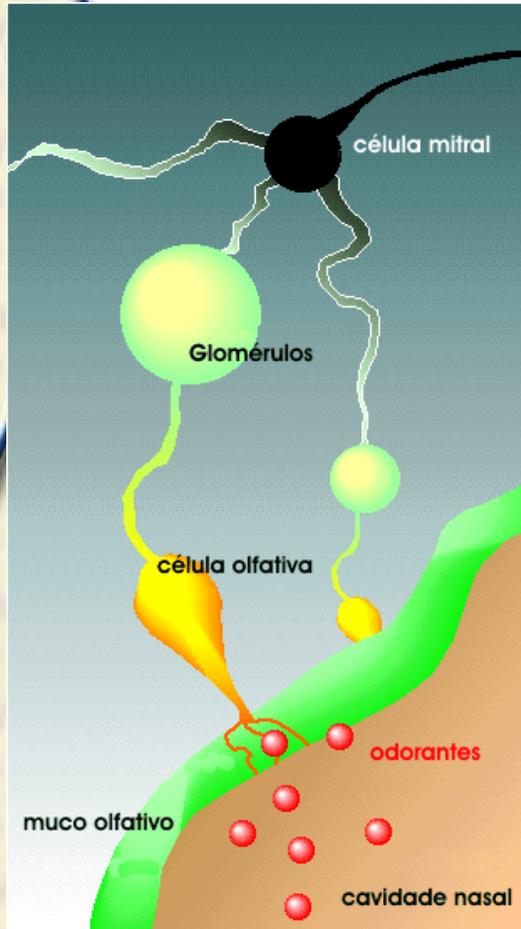


Percepção de Odores



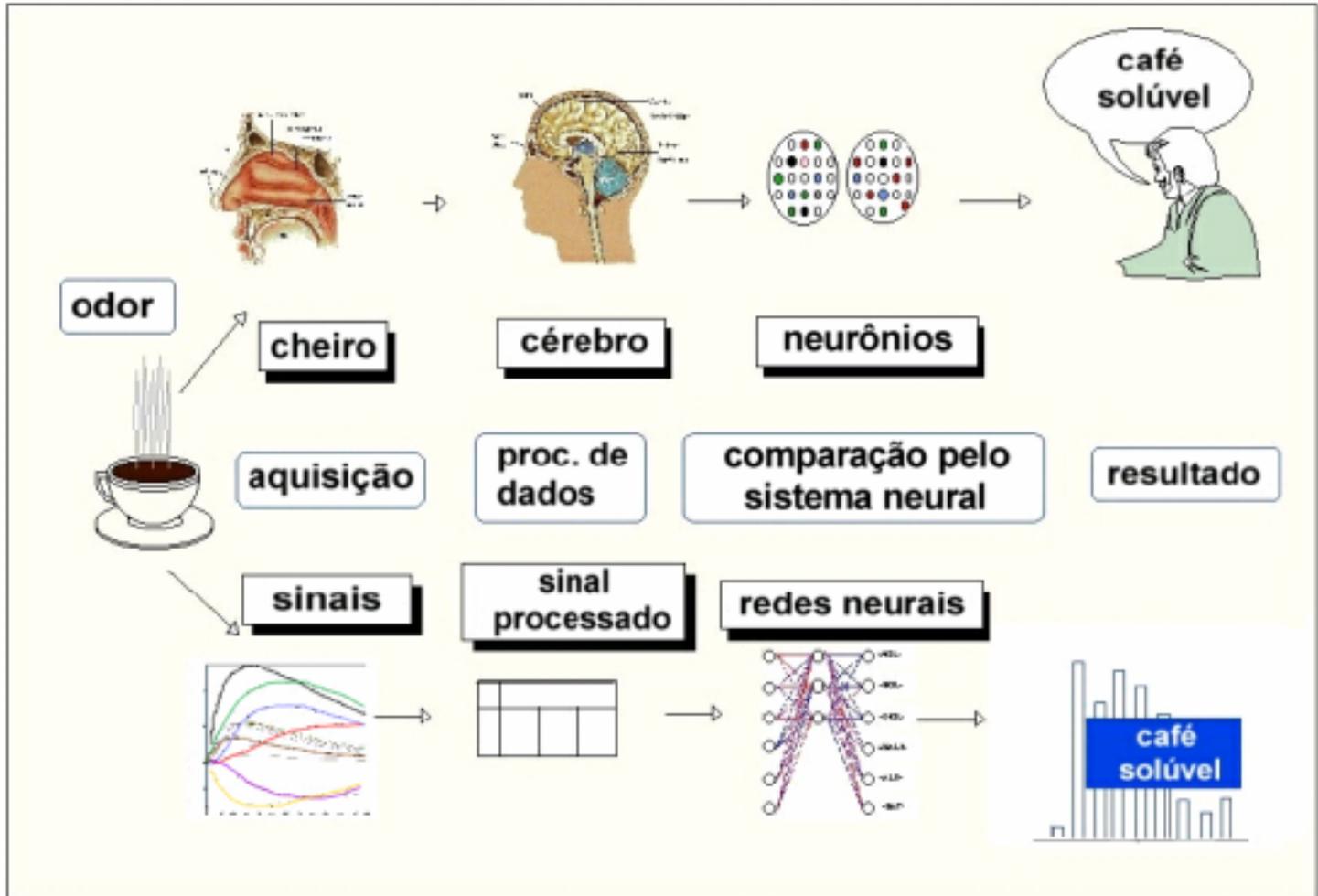


Esquema do Processamento da Olfacção





Guia para o Desenvolvimento de um Nariz Artificial

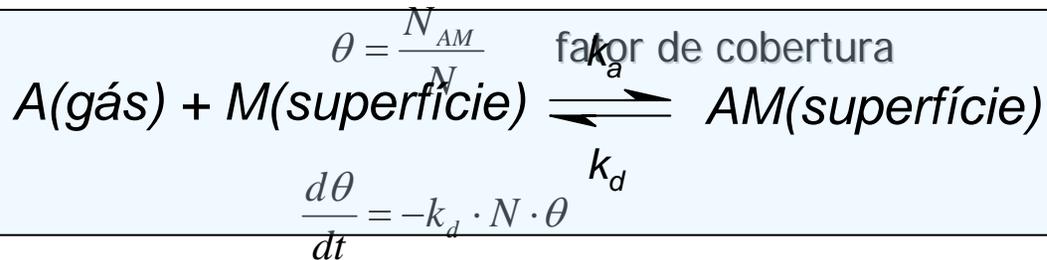




Desenvolvimento de Sensores de Voláteis

● Adsorção e desorção em superfícies.

- Adsorção química \rightarrow ligações covalentes \rightarrow alta energia
 $A(\text{gás}) + M(\text{superfície}) \xrightleftharpoons[k_d]{k_a} AM(\text{superfície})$
- Adsorção física \rightarrow ligações de van der Waals \rightarrow baixa energia



k_a – constante de adsorção

k_d – constante de desorção

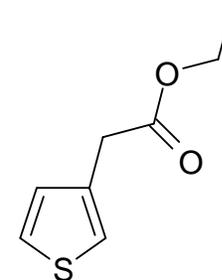
$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta)$$

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$



Desenvolvimento de Sensores de Voláteis

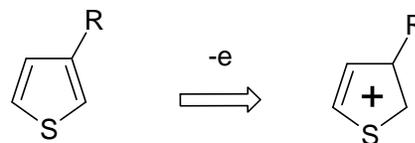
Síntese do Poli (3-tiofeno acetato de etila)



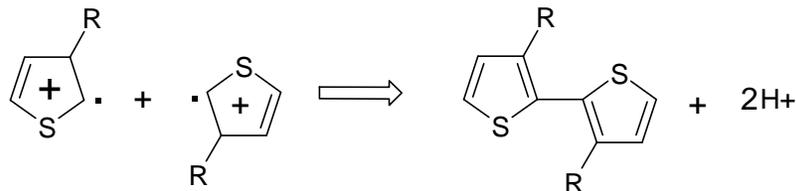
1) Solução de nitrobenzeno 30ml, Monômero (0,1mol/L), LiClO_3 .

2) Eletrodo de ITO, $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, 45min \rightarrow filme avermelhado.

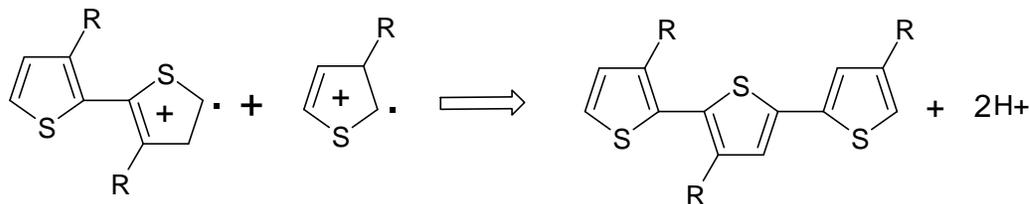
1) Oxidação



2) Acoplamento



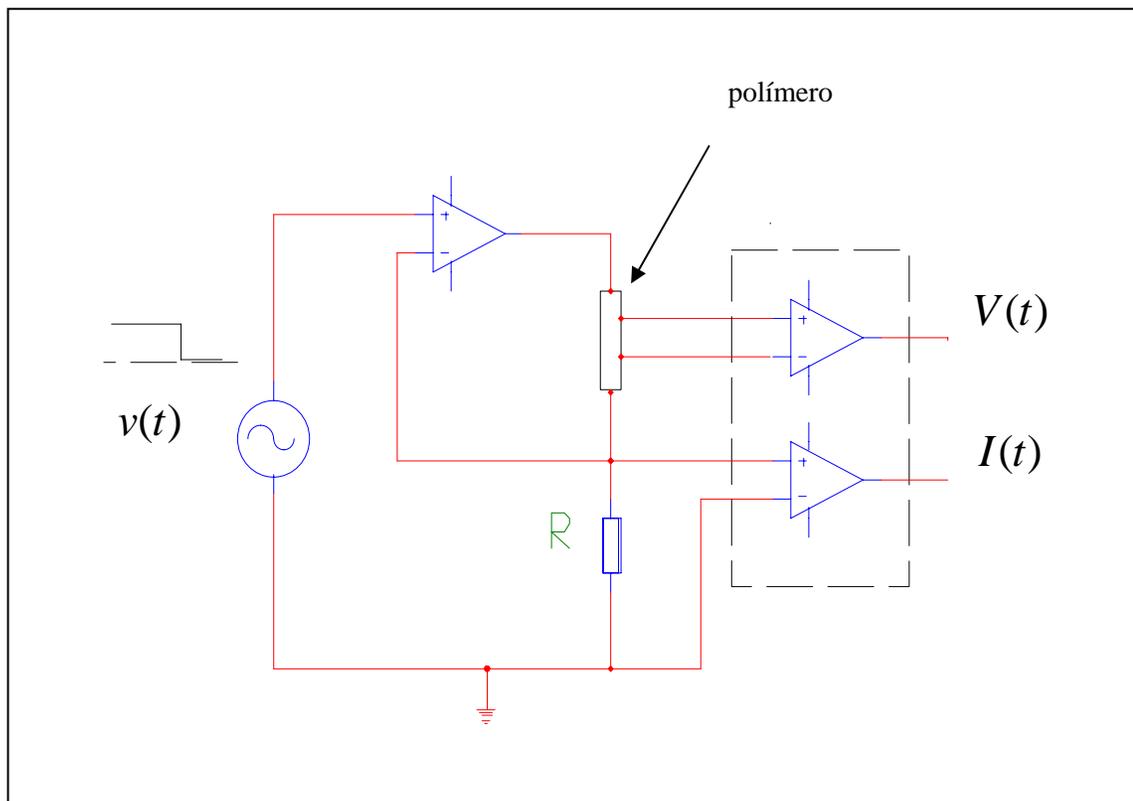
3) Propagação





Desenvolvimento de Sensores de Voláteis

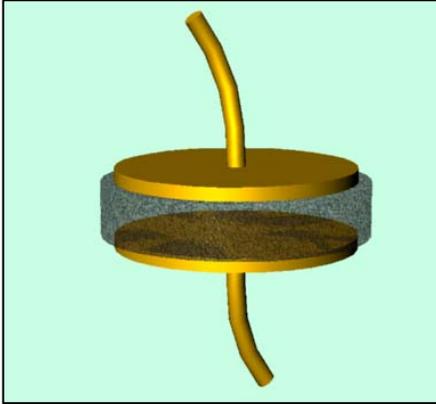
- Analizador de impedâncias



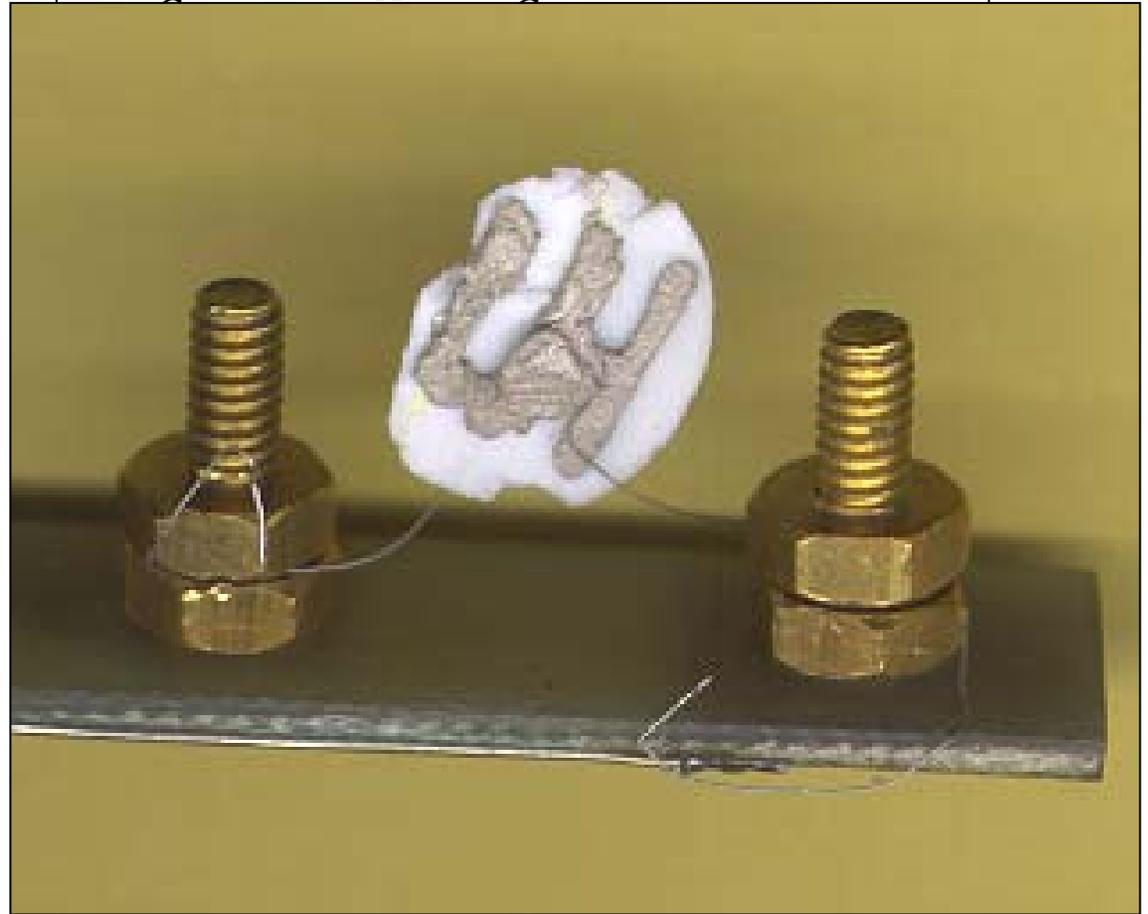


Sensor Capacitivo

● Capacitância



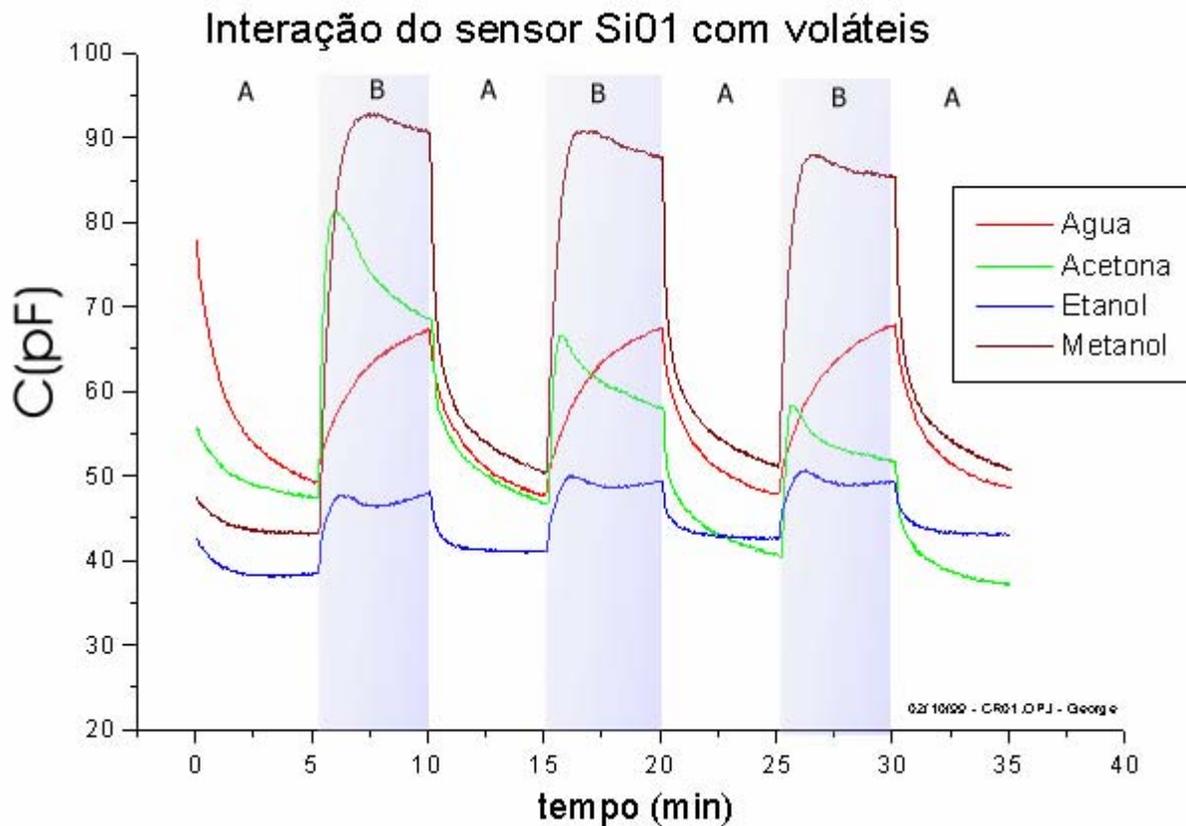
sílica gel porosa ~ 100m²/g



$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

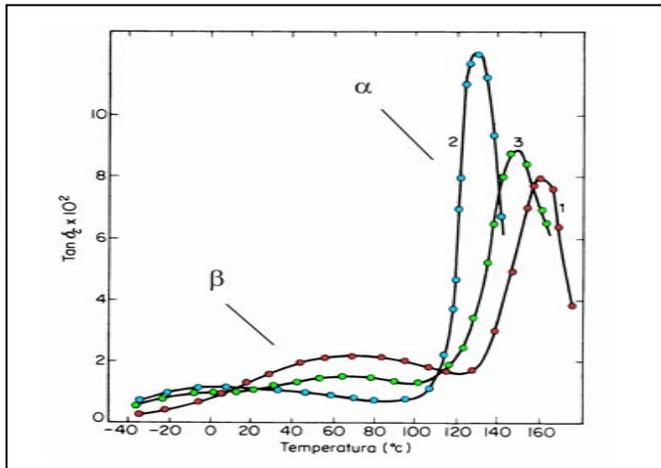


Sensor Capacitivo

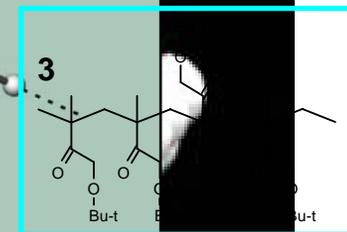
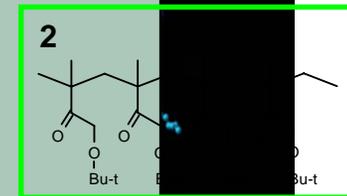
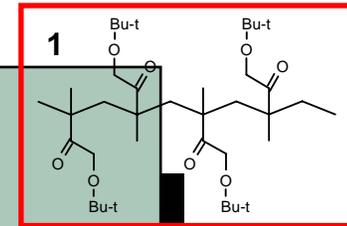
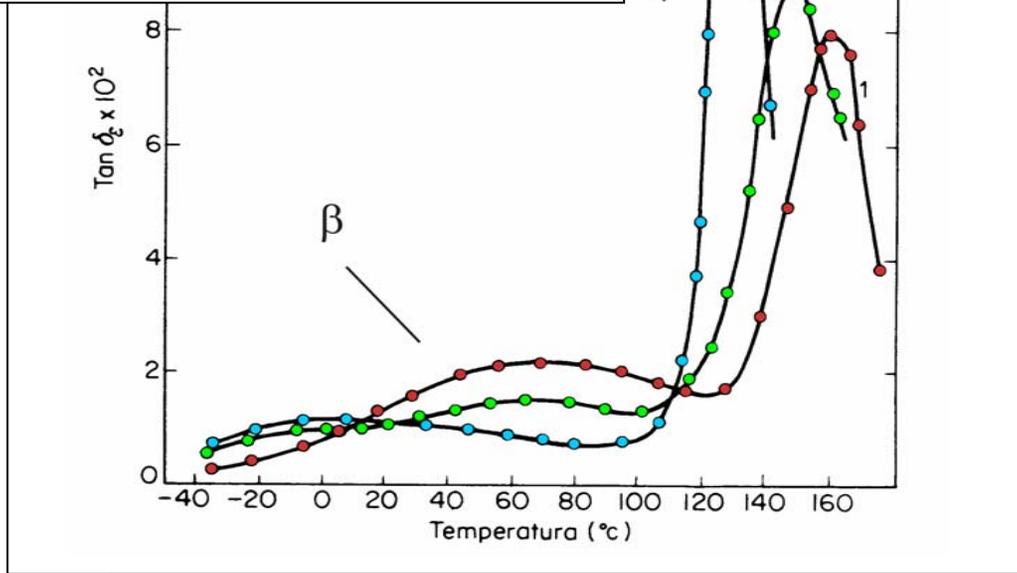




Relaxação Dielétrica



poli(metacrilato de metila)

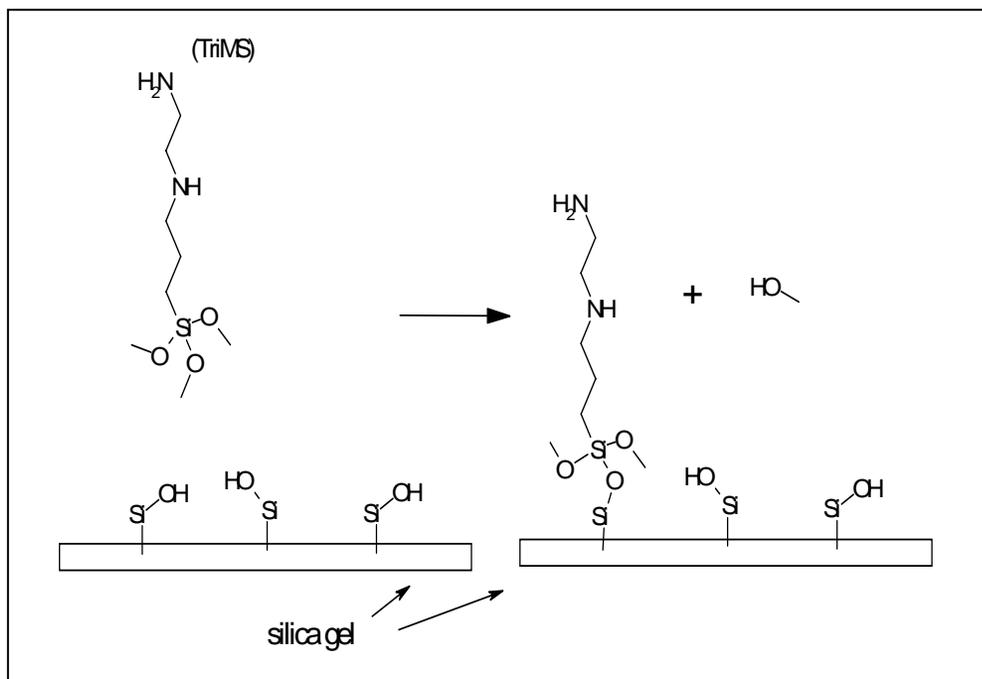




Imobilização de Moléculas na Sílica

● Silanização da Sílica Aldrich (60/250-400)

- 1) ~~limpeza e aquecimento~~ **150°C** → ~~metanol~~ **tolueno** → ~~tolueno~~ **tolueno**. Molecular Self-Assembly of Conducting Polymers, Thin Solid Films, v.244, p.985-989, 1994.
- 2) **Mistura: Sílica + tolueno + N-2 aminoethyl-3-aminopropil trimetoxysilano (TriMS).**
- 3) **Imobilização: Refluxo, 120°C, 2 horas.**





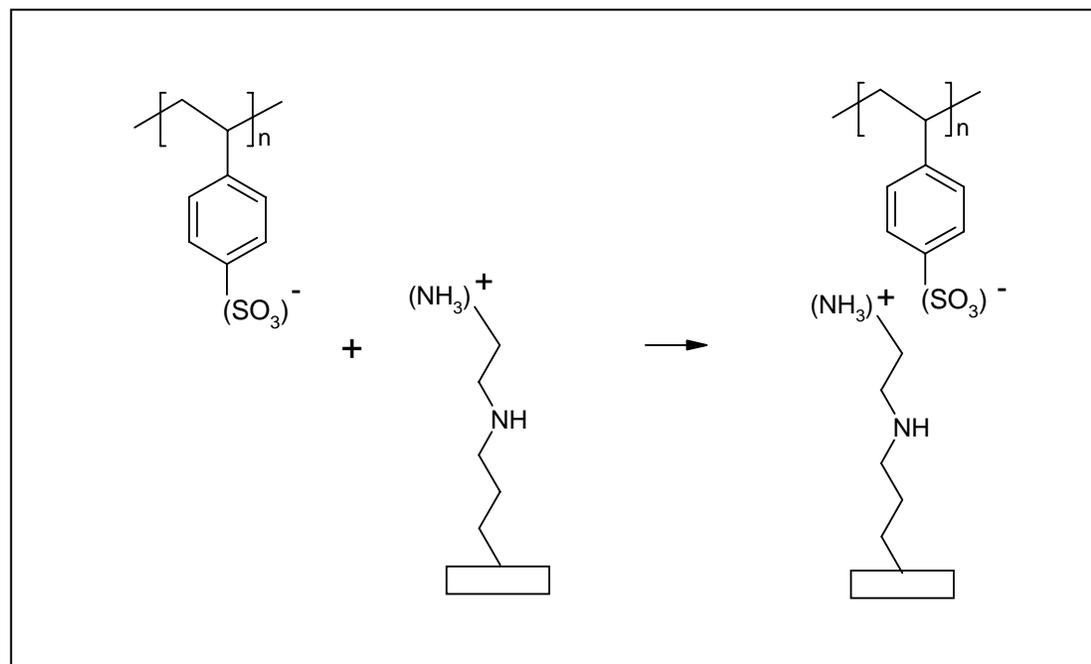
Imobilização do Poliestireno Sulfonado na Sílica Silanizada.

Referência: RUBNER, M. F. Molecular Self-Assembly of Electrically Conductive Polymers. U. S. Patent N° 5536573, 1996.

1) Solução aquosa de poliestireno sulfonado, pH 1,5 (HCl).

2) Solução (1) + sílica silanizada.

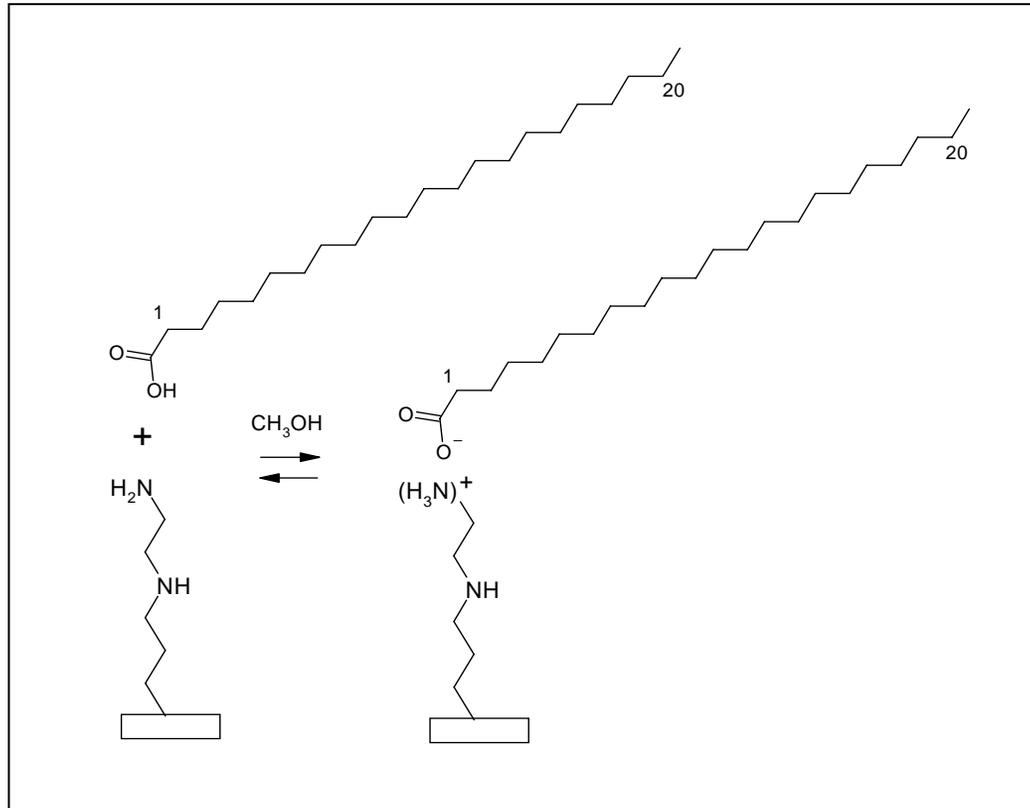
3) Filtro de vidro poroso.





Imobilização do Ácido Behênico na Sílica Silanizada.

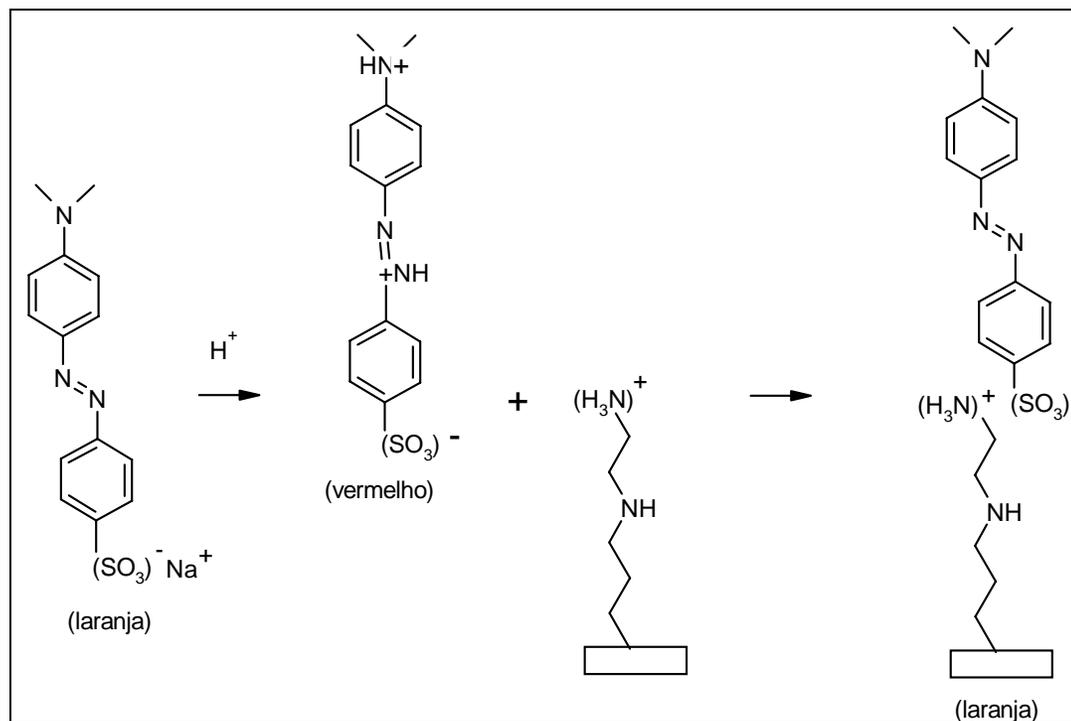
- 1) Solução ácido behênico + metanol (10mM).
- 2) Solução (1) + sílica silanizada + 48horas.





Imobilização do Alaranjado de Metila na Sílica Silanizada.

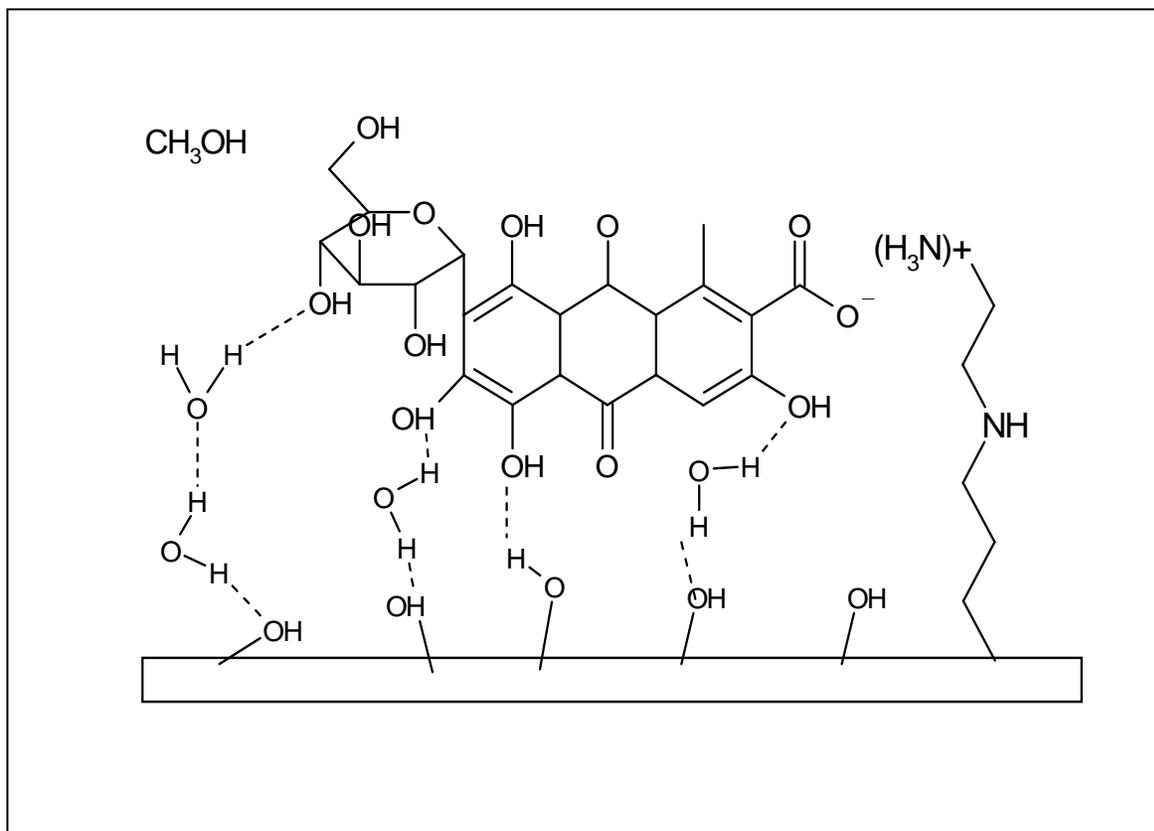
- 1) Solução aquosa de alaranjado de metila (2mM), pH 3,5 (vermelho).
- 2) Solução (1) + sílica silanizada (laranja).
- 3) Mistura (2), pH ~4,0 (vermelho), 15min.
- 4) Mistura (3) + água → filtro de vidro poroso.





Imobilização do Ácido Carmínico na Sílica Silanizada.

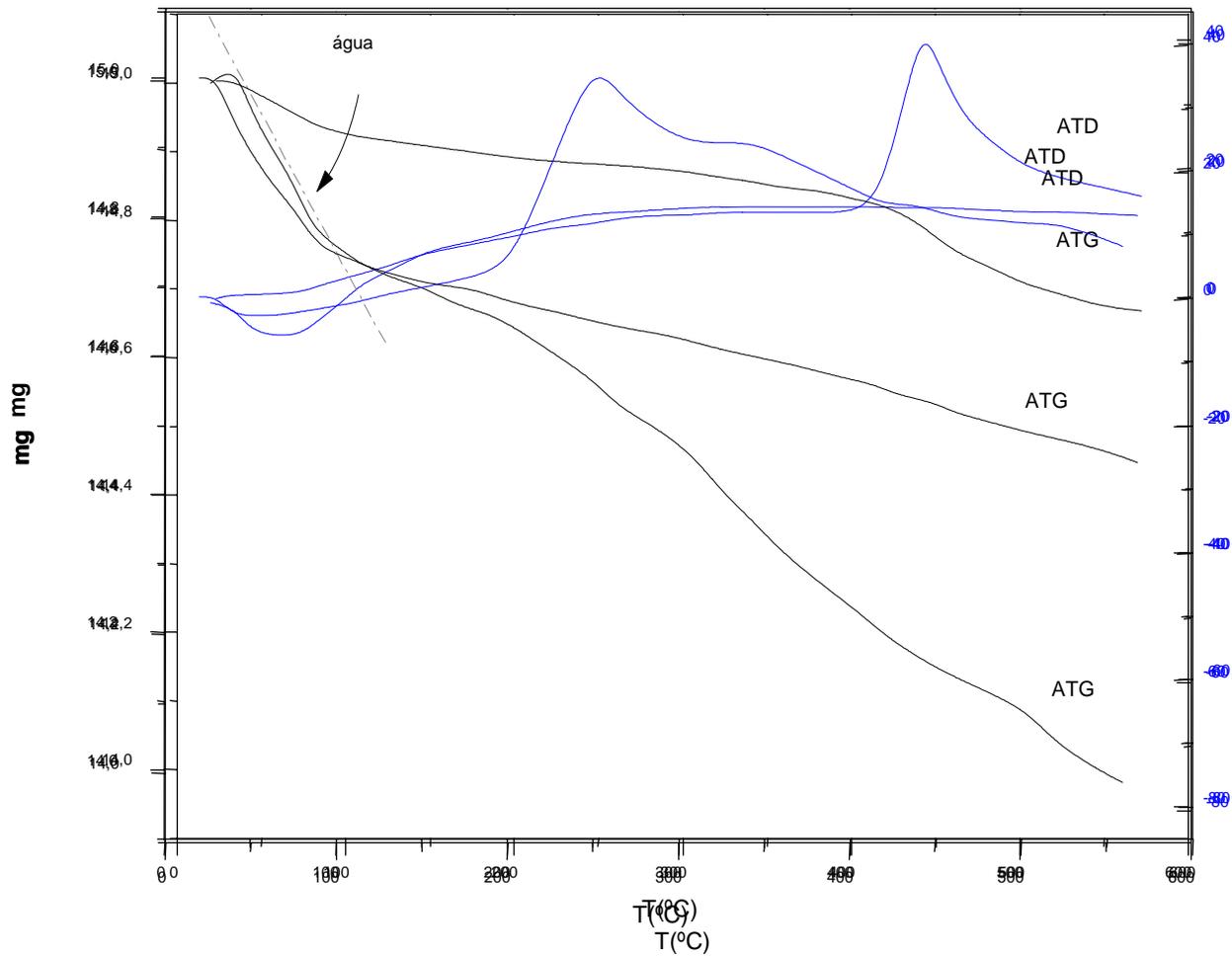
- 1) Solução ácido carmínico em metanol (2mM).
- 2) Solução (1) + sílica silanizada 50 minutos.





Caracterização.

c) Silica (p) SW 63a Cel. P. 163 Bahenico



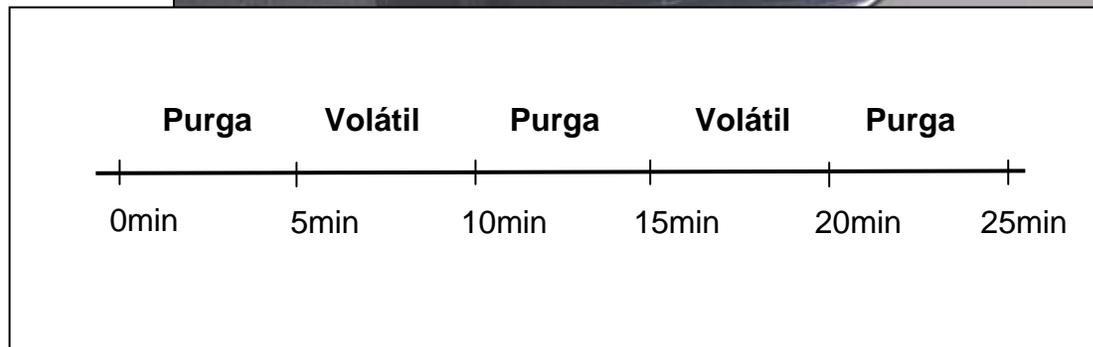


Sensores Baseados na Relaxação Dielétrica

- Concentração dos voláteis padronizados.

	<i>Volátil</i>	<i>Concentração (ppm)</i>
Metanol		95
Etanol		54
Acetona		271
Acetato de Etila		110

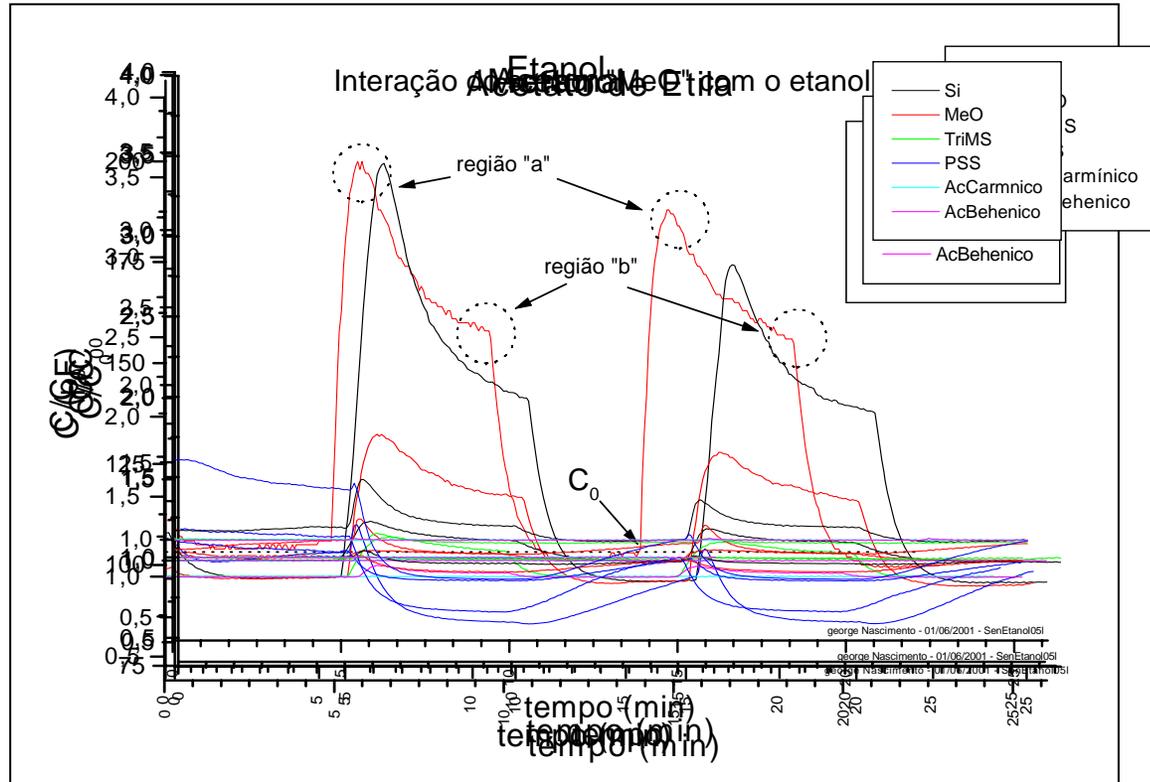
- Seqüência.





Sensores Baseados na Relaxação Dielétrica

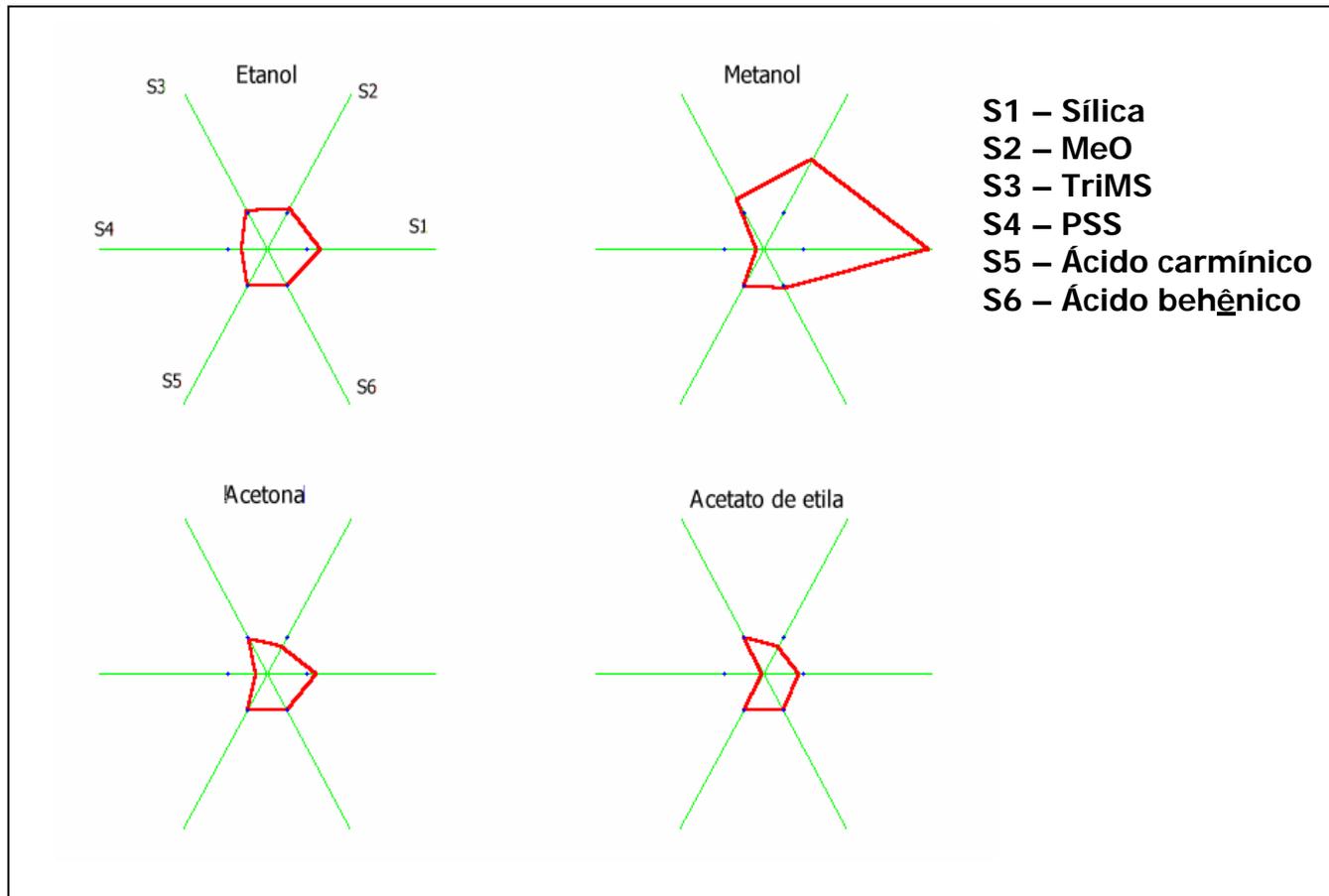
● Resultados.





Sensores Baseados na Relaxação Dielétrica

● Resultados.





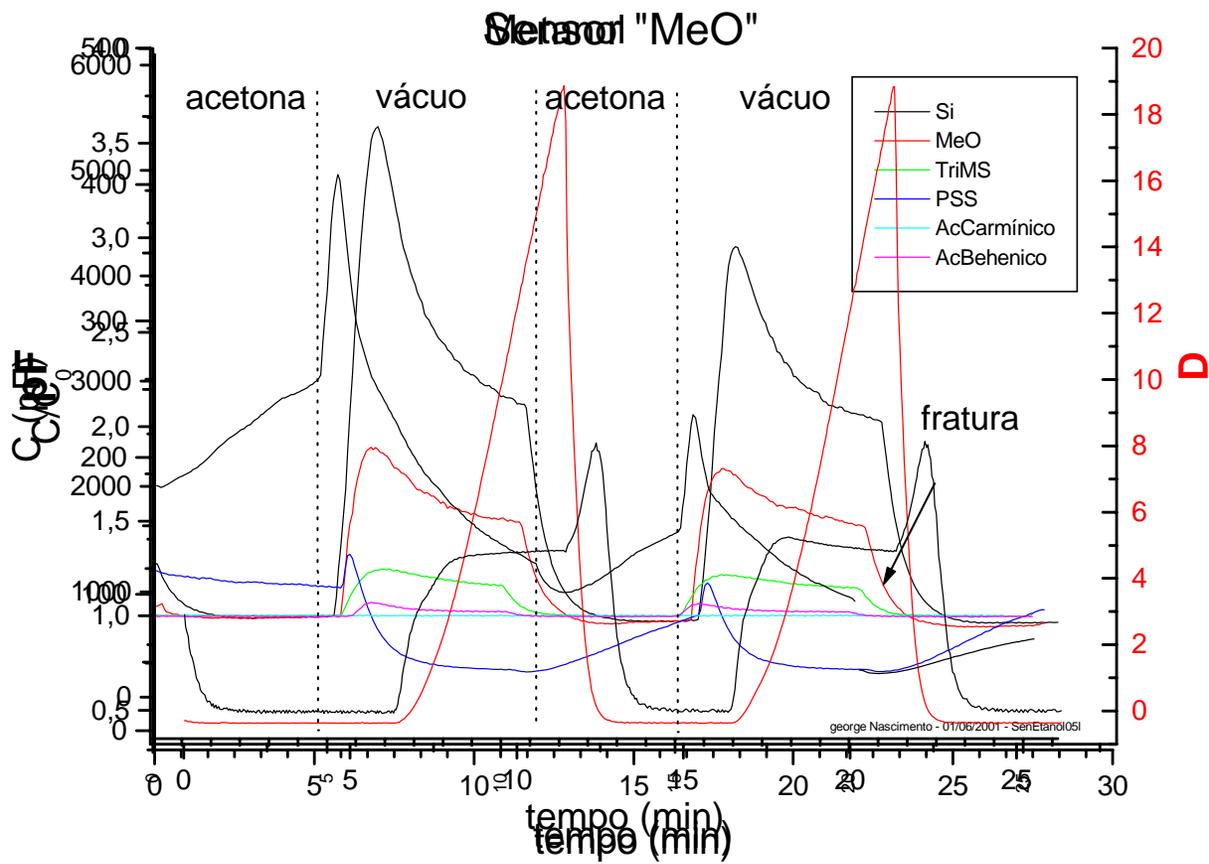
Conclusão

- Nova classe de sensores de voláteis.
- Excelente características.
 - Boa sensibilidade.
 - Boa relação sinal/ruído.
 - Baixo consumo de energia elétrica.
 - Não apresenta riscos de acidentes em ambientes explosivos.
 - Boa estabilidade ao longo do tempo.
- Fácil de fabricar.
 - Com 200g de material podem ser produzidos 15.000 sensores .
- Depósito de patente no INPI N°PI0204670-9.



Perspectivas

- Aplicações Práticas.
 - Detector de Vazamentos de Hidrocarbonetos.
 - Bafômetro.
 - Nariz Artificial.
- Imobilização em outros substratos.
- Imobilização de outras moléculas.
- Utilização de outros parâmetros do sinal, para o reconhecimento por meio de redes neurais





Muito obrigado!

