

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**DESENVOLVIMENTO DE MICROCANTILEVER FUNCIONALIZADO COM
POLÍMERO CONDUTOR PARA A DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS E UMIDADE RELATIVA**

Clarice Steffens

São Carlos –SP

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**DESENVOLVIMENTO DE MICROCANTILEVER FUNCIONALIZADO COM
POLÍMERO CONDUTOR PARA A DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS E UMIDADE RELATIVA.**

Clarice Steffens

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Biotecnologia, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento.

Orientadores: Dr. Paulo Sergio de Paula Herrmann

Dr. Orlando Fatibello

Co-orientador: Dr. Fabio de Lima Leite

São Carlos – SP

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S817dm

Steffens, Clarice.

Desenvolvimento de microcantilever funcionalizado com polímero condutor para a detecção de compostos orgânicos voláteis e umidade relativa / Clarice Steffens. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

171 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Biotecnologia. 2. Microcantilever. 3. Polianilina. 4. Umidade relativa. 5. Compostos orgânicos voláteis. 6. Feromônios. I. Título.

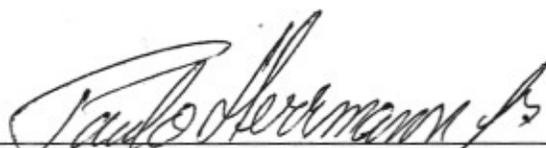
CDD: 660.6 (20^a)

Clarice Steffens

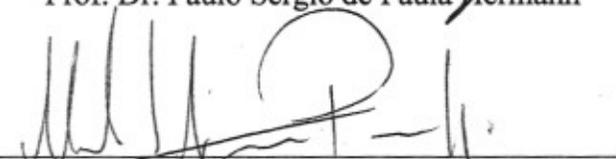
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de Doutor em
Biotecnologia

Aprovado em: 31/05/2012

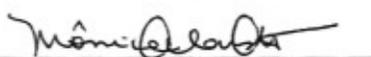
BANCA EXAMINADORA



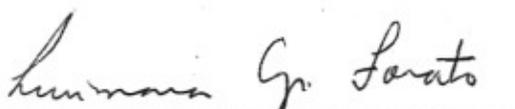
Prof. Dr. Paulo Sérgio de Paula Hermann



Prof. Dr. Marcelo Assumpção Pereira da Silva



Prof.^a. Dr.^a. Mônica Cotta



Prof.^a. Dr.^a. Lucimara Aparecida Forato



Prof. Dr. José Dalton Cruz Pessoa

“As pessoas mais felizes não têm as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades que
aparecem em seus caminhos.”

(Clarisse Lispector)

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Paulo S. P. Herrmann, Orlando Fatibello Filho e Fabio L. Leite, pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

A FAPESP (2009/08244-0) e CNPq (INCT-NAMITEC) pelo auxílio financeiro disponibilizado para realização deste trabalho.

Aos professores e as secretárias do programa de pós-graduação em biotecnologia, aos pesquisadores e colegas da Embrapa Instrumentação, que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Aos meus pais Roque e Maria, a minha irmã Juliana que sempre me incentivaram, apoiaram, ajudaram em todos os momentos mesmo estando longe, mas que ligavam constantemente, que sem eles eu não teria alcançado mais esta vitória na minha vida.

Ao Cezar C. Arruda, pelo apoio, amor, ajuda e compreensão dedicados em todos os momentos.

Aos meus colegas, amigos de laboratório, grupo de pesquisa Rafaella Pascholin, Alexandra Manzoli, Rafael Sandoval e Pedro Zavitoski pelo companheirismo, ajuda e amizade que nunca serão esquecidos.

Ao Roberto Kenji e Alan dos Reis pela ajuda no preparo dos microcantilevers. Ao Juliano Oliveira e Daniel Côrrea pela parceria no desenvolvimento dos nanossensores para os feromônios. Ao Gabriel e Rafael pela ajuda na confecção do divisor de fluxos.

A Embrapa Instrumentação pela disponibilidade dos laboratórios e da infraestrutura utilizadas, para execução do trabalho experimental.

Ao pesquisador Alberto Colnago pela ajuda na escrita e submissão do projeto de pesquisa de doutorado. A pesquisadora Elaine C. Paris pela ajuda na realização das análises de DRX.

Aos técnicos da Embrapa Instrumentação Viviane, Silviane, Alice, Adriana, Marcelo e Rene pela ajuda na realização dos experimentos.

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente com equipamentos, metodologias, análises, críticas, sugestões e discussões para realização deste trabalho.

A todos o meu sincero muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações.....	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo geral.....	2
1.2. Objetivos específicos.....	2
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Conceitos e princípios dos sensores de microcantilevers	6
2.1.1. Considerações teóricas.....	7
2.2. Modos básicos de operação e funcionamento dos sensores de microcantilevers.....	8
2.3. Polímeros condutores.....	12
2.3.1. Polianilina.....	13
2.3.2. Obtenção e aplicação dos filmes de polímero condutor.....	16
2.4. Detecção de umidade, compostos orgânicos voláteis e feromônios.	18
2.4.1. Umidade.....	18
2.4.2. Compostos orgânicos voláteis (COVs)	19
2.4.3. Detecção de voláteis emanados durante o amadurecimento de frutas... ..	20
2.4.4. Feromônios	21
2.5. Aplicações dos sensores de microcantilever	23
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Materiais	27
3.2. Metodologia	27
3.2.1. Limpeza da superfície dos microcantilevers.....	28
3.2.1.1. Solução “piranha”:	30
3.2.1.2. Plasma:.....	30
3.2.2. Métodos de síntese química da polianilina.....	31
3.2.2.1. Síntese <i>in-situ</i> da polianilina dopada com ácido clorídrico	31
3.2.2.2. Síntese Interfacial da polianilina	32
3.2.3. Funcionalização das superfícies dos microcantilevers.....	33
3.2.3.1 Preparação da Solução de polianilina	33
3.2.3.2. Deposição dos filmes.....	33
3.2.4. Câmara para detecção de compostos voláteis e umidade relativa	37
3.2.5. Medida de deflexão e frequência de ressonância (f_{res}) dos microcantilevers	39
3.2.6. Avaliação da resposta dos sensores à umidade relativa (UR (%))	40
3.2.7. Avaliação dos compostos orgânicos voláteis (COVs)	43
3.2.8. Avaliação da resposta do sensor ao feromônio	44
3.2.9. Avaliação da resposta dos sensores de microcantilever na maturação da banana prata (<i>Musa SP</i>)	45
3.3. Caracterização das sínteses químicas e dos filmes finos de polianilina depositados sobre a superfície do microcantilever	47
3.3.1. Caracterização por Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	47
3.3.2. Espectroscopia UV-Visível	47
3.3.3. Difratomia de raios X.....	48

3.3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	48
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura e por emissão de campo (FE-MEV)	49
3.3.6. Microscopia óptica	50
3.3.7. Condutividade elétrica	51
3.3.8. Ângulo de contato	52
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Caracterização da polianilina obtida por meio das diferentes sínteses	53
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	53
4.1.2. Espectroscopia de UV-Visível (UV-Vis)	57
4.1.3. Difração de Raios X	60
4.1.4. Condutividade elétrica.....	62
4.2. Caracterização das superfícies de silício não funcionalizadas e funcionalizadas com um filme de polianilina.....	64
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e por emissão de campo (FE-MEV)	65
4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	69
4.2.3. Ângulo de contato	75
4.2.4. Microscopia óptica	78
4.3. Avaliação da frequência de ressonância (f_{res}) dos microcantilevers	79
4.3.1. Microcantilever sem funcionalização.....	80
4.3.2. Microcantilevers funcionalizados.....	82
4.4. Medidas de deflexão no modo de detecção estático dos microcantilevers à umidade relativa (UR (%))	85
4.4.1. Avaliação da deflexão dos nanossensores à umidade relativa (UR (%)) obtida com o uso de solução salina	85
4.5. Respostas dos sensores de microcantilever à umidade relativa UR (%).....	89
4.5.1. Resposta dos sensores de microcantilever à UR (%) em diferentes temperaturas	89
4.5.1.1. Sensitividade dos sensores de microcantilevers aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas	94
4.5.1.2. Reversibilidade dos sensores de microcantilever aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas	95
4.5.1.3. Repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados à umidade relativa UR (%)	96
4.5.1.4. Histerese dos sensores de microcantilevers funcionalizados à UR (%), em diferentes temperaturas	98
4.5.1.5. Ruído térmico dos sensores de microcantilevers funcionalizados..	102
4.5.2. Durabilidade dos sensores de microcantilever a umidade relativa UR (%)	103
4.5.3. Tempo de resposta dos sensores à umidade relativa (UR (%)).....	105
4.5.4. Resposta dos sensores de microcantilevers a diferentes fluxos de gás	107
4.5.5. Sensitividade e tensão na superfície dos sensores expostos à UR (%)	111
4.5.6. Resposta dos sensores de microcantilever à variação de umidade relativa (UR (%)), utilizando polianilina dopada e desdopada	112
4.6. Detecção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) com os nanossensores de microcantilever.....	117
4.6.1. Resposta dos sensores de microcantilevers aos compostos orgânicos voláteis (COVs)	117

4.7. Potenciais aplicações do nanossensor na detecção de feromônios de insetos	126
4.7.1. Respostas do sensor de feromônio em diferentes temperaturas	128
4.7.2. Repetibilidade dos sensores ao feromônio	131
4.7.3. Tempo de resposta do sensor ao feromônio.....	132
4.7.4. Histerese dos sensores ao feromônio.....	133
4.7.5. Durabilidade dos sensores ao feromônio.....	133
4.7.6. Avaliação de interferentes na resposta do sensor aos feromônios.....	135
4.8. Potenciais aplicações do nanossensor no amadurecimento de frutas	137
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	140
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
Apêndice A.....	157
Apêndice B.....	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1: Diagrama esquemático de funcionamento do microscópio de força atômica [10].	5
Figura 2. 2: Ilustração esquemática da deflexão (Z) de um microcantilever, sendo F a força aplicada e t, w e l as dimensões do microcantilever [].	7
Figura 2. 3: Representação esquemática dos dois modos de operação do microcantilever [], (a) mudança da f_{res} devido à mudança da massa efetiva e (b) tensão na superfície devido à adsorção de moléculas.	9
Figura 2. 4: Estrutura geral da polianilina em diversos estados de oxidação (leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina).	14
Figura 2. 5: Estrutura da base (desdopada) e do sal (dopada) esmeraldina da polianilina.	15
Figura 3. 1: Fluxograma do procedimento experimental adotado para realizar o estudo e o desenvolvimento de sensores na detecção de UR (%), voláteis e outras potenciais aplicações (detecção de feromônio e no amadurecimento de frutas).	28
Figura 3. 2 (a) Diagrama esquemático da haste com os dois parâmetros geométricos do microcantilever utilizado para o experimento (b) micrografia do microcantilever de silício retangular.	29
Figura 3. 3: Imagem do aparato da sonda termoelástica TEProbe [®] , utilizada para deposição de filme de polianilina sobre a superfície dos microcantilevers.	34
Figura 3. 4: Imagem da deposição da polianilina sobre a superfície do microcantilever com auxílio de um capilar, por meio da técnica de sonda termoelástica (imagem com um aumento de 120 vezes).	35
Figura 3.5: Suporte de acrílico construído para funcionalização dos microcantilevers com a técnica de <i>spin-coating</i> .	36
Figura 3.6: (a) Diagrama esquemático da câmara de medida, (b) imagem da câmara de acrílico construída e (c) imagem da borracha para vedação da câmara e do porta cantilever (localizado no centro da imagem).	38
Figura 3.7: Imagem do microscópio de força atômica com a câmara de acrílico acoplada a cabeça do <i>scanner</i> piezoelétrico.	39
Figura 3.8: Demonstração esquemática do sistema de fluxo desenvolvido, para a obtenção de diferentes UR (%) na câmara de gás contendo o sensor de microcantilever.	41
Figura 3. 9: Imagem do sistema construído para a divisão de fluxos, juntamente com um fluxímetro comercial e a câmara (para inserção das frutas durante o amadurecimento).	46
Figura 4.1. Espectros de infravermelho da polianilina no estado de oxidação esmeraldina, dopada (sal) e desdopada (base) obtidas pelas sínteses: (a) <i>in-situ</i> e (b) interfacial.	56
Figura 4. 2: Espectros de UV-Vis da polianilina desdopada (base) e dopada (sal) obtidas pelas sínteses: (a) <i>in-situ</i> , (b) interfacial.	59
Figura 4.3: Difratogramas de raios X da polianilina dopada (sal) e desdopada (base) obtidas pelas sínteses: (a) <i>in-situ</i> e (b) interfacial.	62
Figura 4.4: Micrografias da superfície do microcantilever (a) sem funcionalização (10 μ m), (b) funcionalizada com polianilina por meio da técnica de sonda	

termoelástica (síntese interfacial) (1 μm), (c) funcionalizada com polianilina por meio da técnica de <i>spin-coating</i> (síntese interfacial) (1 μm) e (d) funcionalizada com polianilina por meio da síntese <i>in-situ</i> (síntese <i>in-situ</i>) (100 nm).....	67
Figura 4.5: Micrografias da deposição do filme de polianilina (síntese interfacial) pela técnica de <i>spin-coating</i> sobre a superfície do microcantilever. (a) com 1 μm de aumento e (b) com 100 nm de aumento.	68
Figura 4. 6: Imagens em 2D dos diferentes modos de limpeza das superfícies dos microcantilevers: (a) solução “piranha” e (b) plasma, (área = 25 μm^2).	70
Figura 4.7: Imagens em 2D e 3D dos microcantilevers funcionalizados com polianilina (síntese interfacial) por meio das técnicas: (a) sonda termoelástica e (b) <i>spin-coating</i> (área=100 μm^2).	72
Figura 4. 8: Imagens em 2 e 3D, da interface entre o silício e o filme de polianilina obtido da síntese interfacial, depositado com a técnica de <i>spin-coating</i> sobre as superfícies limpas com: (a) solução “piranha” e (b) plasma.....	74
Figura 4. 9: (a) Ilustração do ângulo de contato para uma gota molhante sobre uma superfície sólida [] e (b) valores de ângulo de contato das superfícies limpas de diferentes modos e funcionalizadas com polianilina (na forma dopada e desdopada).	75
Figura 4. 10: Imagens de microscopia ótica das superfícies dos microcantilevers: (a) lado sem funcionalização e (b) lado funcionalizado com polianilina pela técnica de <i>spin-coating</i> (imagens com aumento de 200 vezes).	79
Figura 4.11: Avaliação do comportamento dos microcantilevers sem funcionalização durante 60 minutos na câmara de medida: (a) frequência de ressonância (f_{res}) com a temperatura, (b) frequência de ressonância (f_{res}) com a UR (%) e (c) deflexão a 20 °C e 50% de UR (%).	81
Figura 4.12: Reposta de deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados a temperatura (19,7 °C) e UR (%) (15,5 %) constantes, durante 60 minutos. ..	84
Figura 4.13: Avaliação das UR (%) e temperaturas (°C) internas e externas da câmara antes da obtenção da linha base dos sensores de microcantilevers: (a) funcionalizados por <i>spin-coating</i> (utilizando a síntese interfacial), (b) funcionalizados com sonda termoelástica (utilizando a síntese interfacial) e (c) sem funcionalização.....	86
Figura 4.14: Deflexão dos microcantilevers com e sem funcionalização, limpos com solução “piranha”, à variação de UR (%) obtida por meio do uso de solução salina na câmara de AFM desenvolvida.	88
Figura 4. 15: Sensitividade dos sensores de microcantilevers com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, a UR (%) em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).	92
Figura 4.16: Sensitividade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).	95
Figura 4.17: Reversibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).	96
Figura 4.18: Repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados com polianilina dopada aos diferentes ciclos de UR (%).	98
Figura 4.19: Curvas de histerese dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, à UR (%), em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C) à umidade relativa.	101

Figura 4.20: Durabilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”.....	105
Figura 4. 21: Tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, em uma faixa de 20 a 50 % de UR (%).	107
Figura 4.22: Resposta aos diferentes fluxos (0,10, 0,2 e 0,3 L/min) dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, às varrições de UR (%).	109
Figura 4.23: Resposta aos diferentes fluxos (0,1, 0,2 e 0,3 L/min) dos sensores de microcantilever não funcionalizados, limpos com “solução “piranha”, às variações de UR (%).	110
Figura 4. 24: Deflexão e tensão na superfície dos sensores de microcantilevers funcionalizados em função da UR (%).	112
Figura 4.25: Deflexão dos sensores de microcantilevers limpos por plasma, não funcionalizados e funcionalizados com polianilina dopada e desdopada às variações de UR (%).	114
Figura 4. 26: Deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados (dopados e desdopados) e não funcionalizados em função do conteúdo de vapor de água.	115
Figura 4. 27: Representação esquemática da resposta nanomecânica dos microcantilevers de silício sem funcionalização e funcionalizado com filme de polímero condutor. Quando expostos a UR (%) ocorre a adsorção de moléculas de vapor de água na camada sensitiva o microcantilever se deflexiona devido à tensão na superfície.....	116
Figura 4.28: Curvas de calibração dos sensores de microcantilevers funcionalizados e sem funcionalização, aos COVs.	122
Figura 4.29: Tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados com filme de polianilina a 1000 ppm _v de COVs.	123
Figura 4.30: Sensitividade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes COVs na faixa linear de 0 a 1000 ppm _v	124
Figura 4.31: Resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes COVs.....	125
Figura 4.32: Espectros de infravermelho da polianilina (dopada) obtida pela síntese interfacial, depositada sobre superfície de silício com e sem a adição de feromônio.	128
Figura 4.33: Curva de calibração dos sensores de microcantilevers funcionalizados a diferentes temperaturas (10, 20 e 30 °C) e não funcionalizados ao feromônio.	129
Figura 4.34: Repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio utilizando uma concentração de 1000 ppm _v a 20°C.....	131
Figura 4.35: Tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio utilizando uma concentração de 1000 ppm _v a 20°C.....	132
Figura 4. 36: Valores de histerese dos sensores de microcantilevers funcionalizados as diferentes concentrações de feromônio a 20 °C.	133
Figura 4. 37: Durabilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio.	134
Figura 4.38: Deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados expostos ao feromônio avaliando-se o efeito dos interferentes linalool e do óleo de laranja.	136

Figura 4. 39: Imagens dos estágios de maturação da banana avaliados (a) estágio inicial e (b) estágio final, sendo os COVs avaliados durante esse período.....	138
Figura 4.40: Resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos voláteis emitidos no amadurecimento da banana prata.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1: Condutividade elétrica da polianilina obtida pelas sínteses: interfacial e <i>in-situ</i>	64
Tabela 4. 2: Valores da constante de mola (k), variação de massa (Δm), sensibilidade de deslocamento e f_{res} dos microcantilevers funcionalizados.....	83
Tabela 4. 3: Sensitividade dos sensores de microcantilevers com a superfície limpa por plasma, à UR (%) e em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).....	93
Tabela 4. 4: Sensitividade dos sensores de microcantilevers com a superfície limpa por solução “piranha”, à UR (%) e em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).....	93
Tabela 4. 5: Sensitividade dos sensores de microcantilevers funcionalizados, limpos com plasma e solução “piranha”, às variações de UR (%), em diferentes fluxos (0,1, 0,2 e 0,3 L/min).	110
Tabela 4. 6: Propriedades dos COVs analisados, arranjados de acordo com a polaridade.	118
Tabela 4. 7: Concentração de voláteis e número de moléculas inseridas na câmara.	119
Tabela 4. 8: Valores das sensibilidades dos sensores, limites de detecção, faixas lineares e tempos de resposta dos microcantilevers funcionalizados aos COVs.	124
Tabela 4. 9: Sensibilidades e limites de detecção do sensor de microcantilever ao feromônio, em diferentes temperaturas.	130
Tabela 4. 10: Sensitividade e limite de detecção dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio durante a estocagem.....	135

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

$\Delta\sigma$ - Tensão de flexão diferencial induzida pelo analito	[N/m]
SiO ₂ – Dióxido de silício	[-]
E- Módulo de Young	[N/m ²]
F- Força	[N]
Fres- Frequência de ressonância	[kHz]
h- Horas	[h]
k- Constante de mola	[N/m]
l – Largura	[μ m]
m- Massa	[kg]
min- Minutos	[min]
ppm- Partes por milhão	[-]
ppb- Partes por bilhão	[-]
ppt- Partes por trilhão	[-]
s- Segundos	[s]
t- Espessura	[μ m]
v - Taxa de Poisson	[-]
Z- Deflexão	[nm]
w- Largura	[μ m]
ρ - Densidade	[kg/m ³]
V- Volume	[L]
MW- Massa molecular	[kg/mol]
R- Constante dos gases	[Latm/Kmol]
COVs- Compostos orgânicos voláteis	[-]
UR- Umidade relativa	[%]
T- Temperatura	[°C]
Q- Fator de qualidade	[-]
a- Amplitude de vibração térmica	[Å]
Kb- Constante de Boltzmann	[J/K]
AFM- Microscopia de força atômica	[-]
FTIR- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	[-]
FE-MEV- Microscopia eletrônica de varredura e por	[-]

emissão de campo	
UV-Vis- UV-Visível	[-]
MEMs- Sistemas microeletromecânicos	[-]
ppm _v - Partes por milhão em volume	[-]
P _v - Taxa de pressão de vapor de água na atmosfera	[-]
P _s - Pressão de vapor de água saturado	[-]

RESUMO

O grande interesse em desenvolver sensores de microcantilevers é devido às várias propriedades desejáveis, em particular a capacidade de adaptar o tamanho e a estrutura, aumentando, dessa forma, as perspectivas para a construção de novos sistemas de sensoriamento. Neste trabalho foram desenvolvidos nanossensores de microcantilever funcionalizados com polianilina, no estado de oxidação esmeraldina, para detecção de umidade relativa, de compostos orgânicos voláteis e, potenciais aplicações para detecção de feromônios de insetos e no amadurecimento de frutas. Para isso, o desenvolvimento se baseou em uma investigação sistemática, desde a síntese do polímero e a formação de filmes até a etapa de sensoriamento. Para tal, foram estudados dois tratamentos de limpeza das superfícies dos microcantilevers, o plasma e a solução “piranha”. Também foram avaliadas maneiras adequadas para a funcionalização dos sensores, empregando as técnicas de *spin-coating*, *in-situ* e sonda termoelástica à partir de soluções de polianilina obtidas pelas sínteses interfacial e *in-situ*, para a deposição de um filme fino em somente um lado da superfície do microcantilever. Dessa forma, a dopagem, cristalinidade e estrutura do polímero foram investigadas por meio das técnicas de UV-Vis, FTIR, difratometria e FE-MEV e, por conseguinte, as propriedades dos filmes. Estes estudos permitiram aperfeiçoar as condições de preparação dos filmes de polianilina sobre a superfície dos sensores de microcantilevers, para detecção de umidade relativa (%) e compostos orgânicos voláteis (COVs).

Foi possível desenvolver sensores com filmes finos de polianilina, capazes de detectar umidade relativa até 1 ppm_v, indicando, portanto, que os sensores

desenvolvidos podem ser usados para medir grandes limites de detecção. Além disso, os sensores de microcantilevers funcionalizados apresentaram um tempo de resposta rápido, foram repetitivos a vários ciclos e apresentaram uma durabilidade maior que 6 meses.

Os sensores de microcantilevers funcionalizados apresentaram uma excelente resposta aos COVs, indicando que a camada sensível foi adequada para detecção desses voláteis. A sensibilidade dos sensores de microcantilever funcionalizados aos COVs aumentou com o aumento da polaridade do volátil, assim o composto que apresentou maior sensibilidade foi o metanol.

Foi possível avaliar e detectar diferentes concentrações do feromônio 2-heptanona em diferentes temperaturas. Os sensores mostraram uma excelente sensibilidade e um tempo de resposta rápido.

Foi observada uma excelente resposta de deflexão dos sensores de microcantilever quando expostos aos voláteis, durante o amadurecimento da banana.

Palavras-chave: nanossensores, microcantilevers, polímeros condutores, umidade relativa, voláteis, feromônios.

ABSTRACT

The great interest to develop microcantilevers sensors is due to several desirable properties, in particular the ability to adjust the size and structure, thus increasing the perspectives for the construction of new sensor systems. In this work, we developed functionalized microcantilever sensors with conducting polymers to detect relative humidity, volatile organic compounds and insect pheromones. The development was based on a systematic investigation, since the polymer synthesis and the film formation until the sensing step.

For this purpose, we studied two treatments to clean the microcantilevers surfaces (plasma and “piranha” solution). Also, appropriate ways for the sensors functionalization were evaluated, using *spin-coating* and thermoelastic probe techniques. The polyaniline solutions were obtained by the *in-situ* and interfacial synthesis.

This way, the doping, morphology and the polymer structure have been investigated by the AFM, UV-Vis, FTIR, diffraction and FE-SEM techniques, and likewise the film properties. It allowed us to optimize the preparation conditions of the polyaniline films on the surface of the microcantilevers sensors to detect relative humidity and volatiles.

Also, it was possible to develop sensors with polyaniline thin films, capable to detect 1 ppm_v of relative humidity, and this shows that they can be used to measure large limits of detection. Moreover, the functionalized microcantilevers sensors showed a fast response time, repeatability over several cycles and exhibited lifetime longer than 6 months.

The coated microcantilevers sensors showed an excellent response to the volatile organic compounds (VOCs), indicating that the sensitive layer was

appropriate for detection of these volatiles. The sensitivity of these sensors at VOCs increased with the polarity, thus the methanol compound showed the greatest sensitivity.

It was possible to detect and evaluate different concentrations of the pheromone 2-heptanone, at different temperatures. The microcantilever sensors response not only showed an excellent sensitivity, but also a fast response time.

It was observed an excellent response to deflection of the microcantilever sensors when exposed to volatile during the banana ripeness.

Keywords: nanosensors, microcantilevers, conducting polymers, relative humidity, volatile, pheromones.

1 – INTRODUÇÃO

O crescente interesse no desenvolvimento de nano-dispositivos nos últimos anos deve-se ao grande potencial de aplicação em diversas áreas como controle ambiental com monitoramento de vapores químicos [1], detecção de umidade [2] e de pH [3]; pesquisas farmacológicas [4]; agricultura de precisão [5], biotecnologia [6] e no agronegócio. O mercado de MEMS (sistemas microeletromecânicos) gerou uma receita de US\$ 6,9 bilhões em 2009 e, estima-se que esse mercado alcance US\$ 8 bilhões em 2010, com um crescimento de 13% nos próximos 5 anos [7]. Dessa forma, o mercado de nanossensores está em expansão, com grande potencial para o desenvolvimento tecnológico.

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas objetivando revolucionar a precisão e a sensibilidade desses sensores, sendo que a maioria dos sensores de gases existentes é baseada no princípio de detecção resistiva e/ou capacitiva. Algumas de suas características, tais como, a baixa taxa de detecção, tamanho, tempo de resposta lento, longos períodos de recuperação e rápida saturação são limitantes para a sua utilização [72].

Uma alternativa para superar estas dificuldades seria a utilização de sensores que empregam a detecção da deflexão de um microcantilever funcionalizado com polímeros condutores. O desenvolvimento desses microcantilevers funcionalizados representa um papel fundamental para o estabelecimento de tecnologias eficientes, para detecção de vapores químicos com grande precisão. A funcionalização é a etapa chave para o sucesso desses sensores, uma vez que os polímeros condutores, na presença de determinadas substâncias, podem sofrer alterações

físicas e estruturais, devido às variações em seus estados de oxidação. Desta forma este trabalho teve como objetivo:

1.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de um microcantilever de silício funcionalizado com polímero condutor, para detecção de compostos orgânicos voláteis (COVs) e umidade relativa (UR (%)) com alto grau de precisão.

1.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram divididos em dois tópicos A e B, descritos abaixo:

A) Polímero condutor:

A1) Obter a polianilina por meio da síntese química e investigar as técnicas de deposição de um filme fino de polímero condutor, sobre a superfície do microcantilever;

A2) Caracterizar o polímero obtido por meio das técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), UV-Visível, microscopia de força atômica (AFM), difratometria de Raios X, condutividade elétrica e microscopia eletrônica de varredura e por emissão de campo (FE-MEV);

B) Sensor de microcantilever:

B1) Avaliar a resposta da deflexão dos sensores de microcantilever à UR (%) e aos compostos orgânicos voláteis;

B2) Verificar a influência da limpeza da superfície do microcantilever na resposta do sensor.

B3) Avaliar a resposta dos sensores de microcantilevers em diferentes temperaturas e fluxos de gás de nitrogênio à variação de UR (%);

B4) Determinar o limite detectável dos compostos orgânicos voláteis (COVs) e UR (%) pelo sensor desenvolvido (em ambiente controlado);

B5) Avaliar a sensibilidade, repetibilidade, reversibilidade, tempo de resposta, durabilidade, histerese e o limite de detecção dos sensores de microcantilever desenvolvidos.

B6) Estudar a detecção de feromônios de insetos por meio de sensores de microcantilevers.

B7) Testar o sensor desenvolvido, para detecção de voláteis no amadurecimento da banana.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de micro-estruturas tem motivado a construção de novos sistemas de sensoriamento com alta seletividade e sensibilidade. Neste contexto, os sensores baseados em microcantilevers, usados em microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*), apresentam-se como dispositivos miniaturizados e extremamente sensitivos (na ordem de partes por bilhão (ppb) e, até mesmo, em partes por trilhão (ppt)) a diversos fatores ambientais [8]. A capacidade em adaptar o tamanho e a estrutura, associado com as propriedades dos micro e nanomateriais indicam excelentes perspectivas para a construção e a aplicação desses novos sistemas de detecção.

O desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*) [9] proporcionou grandes progressos na área de nanociência e de nanotecnologia, uma vez que possibilitou a investigação e a manipulação de superfícies desde a escala micrométrica até a escala atômica. O princípio de um AFM baseia-se na utilização de microcantilevers com valores de constante de mola adequada, sendo desta forma, possível medir as forças de interação entre os átomos de uma agulha e os átomos da superfície da amostra, resultando em uma deflexão na haste, detectada pelo feixe de laser do microscópio. O feixe de laser é refletido para um fotodetector segmentado de quatro quadrantes, possibilitando monitorar a intensidade do feixe do laser que atinge o fotodetector. Um sistema de realimentação ajusta a distância entre a ponta do microcantilever e a amostra, mantendo a força aplicada sobre a superfície. Todo este processo é controlado por computador, que recebe os dados e os converte em uma imagem [10]. A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do funcionamento do AFM.

As variações na topografia durante a varredura de uma amostra resultam na deflexão do microcantilever, sendo estas detectadas pelo feixe de laser. Assim, as propriedades elásticas do cantilever (deflexão) desempenham um papel chave para a análise do sinal do feixe de laser no detector (AFM) com alta resolução, que também podem ser aplicadas para detecção da deflexão em sensores de microcantilevers.

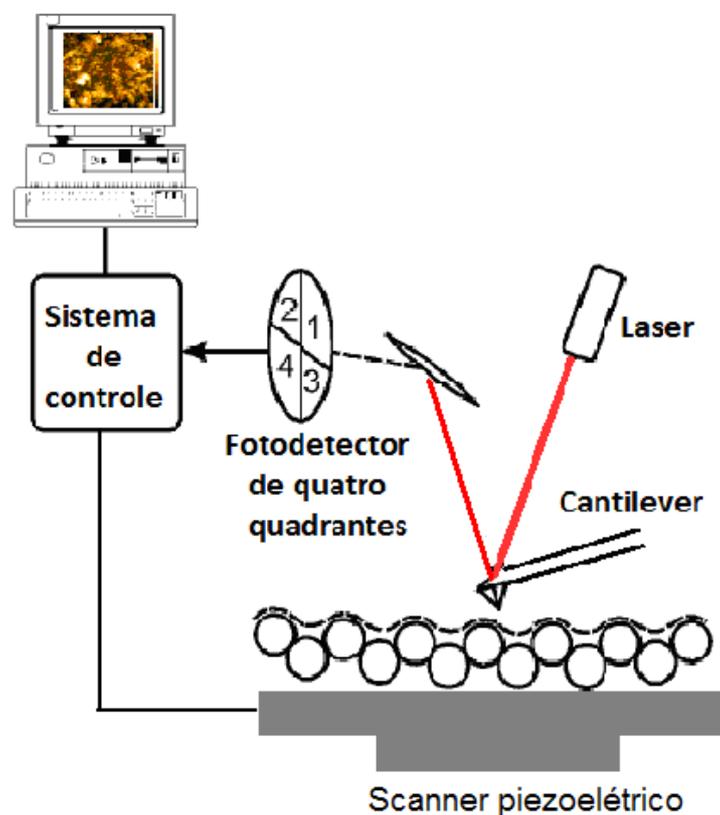


Figura 2. 1: Diagrama esquemático de funcionamento do microscópio de força atômica [10].

2.1. Conceitos e princípios dos sensores de microcantilevers

Uma das vantagens dos sistemas microeletromecânicos (MEMS), onde microcantilever de AFM se enquadra, é a capacidade de adaptar o tamanho e a estrutura do dispositivo, além disso, o seu baixo custo. O microcantilever utilizado em AFM consiste de uma haste fina e flexível e em sua parte inferior contém uma agulha piramidal, cujo raio do vértice final da ponta apresenta uma dimensão de alguns nanômetros. Os microcantilevers podem ser constituídos de uma ou mais hastes de silício ou de nitreto de silício que apresentam em média um comprimento entre 100 a 500 μm e espessura entre 0,5 a 5 μm . Podem ter formato “V” (triangular) ou “T” (retangular) [11].

Para atuar como excelentes sensores, os microcantilevers necessitam ser recobertos com uma camada sensível (funcionalização), a qual deve ser específica e capaz de reconhecer moléculas de interesse. A adsorção dessas moléculas na haste causa uma tensão na superfície, resultando na curvatura do microcantilever [12].

Alguns aspectos devem ser considerados para a escolha dos microcantilevers utilizados como sensores [13], tais como: o material deve conter um amortecimento interno baixo (módulo de Young) e a geometria deverá proporcionar um fator de qualidade (Q) elevado; a superfície do microcantilever deve refletir com alta qualidade a leitura óptica, não podendo ser rugosa, pois dispersaria a luz em todas as direções e, o recobrimento (funcionalização) da superfície deve ser específico para a aplicação desejada.

2.1.1. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Uma das mais simples estruturas mecânicas são os microcantilevers, por apresentar uma extremidade livre e outra fixa em um suporte. Quando uma força F (N) perpendicular ao feixe de laser for aplicada na sua extremidade, uma deflexão Z (nm) ocorrerá no material, com módulo de Young E (N/m²) [12] (Figura 2.2).

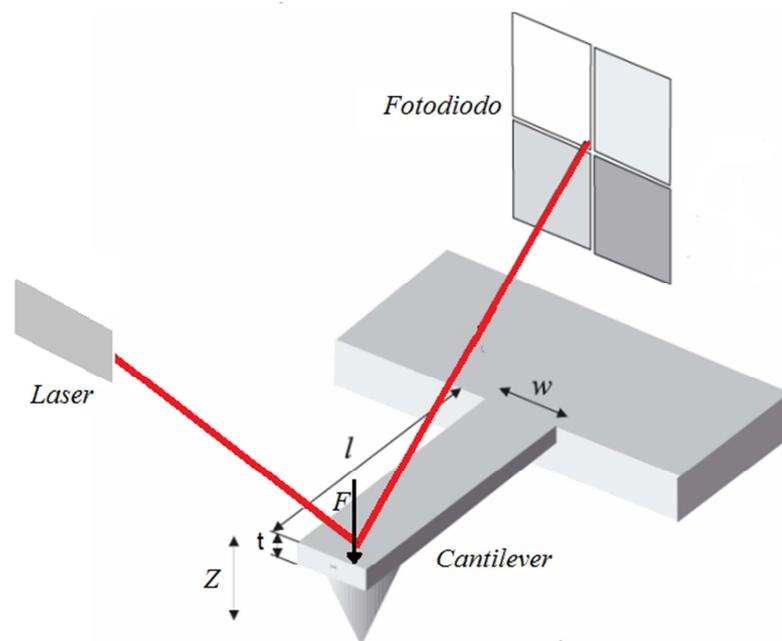


Figura 2. 2: Ilustração esquemática da deflexão (Z) de um microcantilever, sendo F a força aplicada e t , w e l as dimensões do microcantilever [14].

O mecanismo do sistema massa-mola teórico pode ser utilizado para descrever a frequência de ressonância (f_{res}) para um microcantilever retangular com uma constante de mola (k) [17]:

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Equação (2.1)}$$

onde: m a massa de um microcantilever (kg), a qual pode ser expressa como:

$$m = \rho \cdot t \cdot l \cdot w \quad \text{Equação (2.2)}$$

onde: ρ é a densidade do material (kg/m^3), t , w e l denotam a espessura, largura e o comprimento do microcantilever, respectivamente. Microcantilevers com comprimento em escala micrométrica (μm) e com dimensões de largura e de espessura em escala nanométrica (nm) vibram em frequências de ressonância (Hz) mensuráveis devido ao ruído térmico e ambiental.

A expressão da constante de mola (k) é dada em função das dimensões geométricas e parâmetros do material:

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad \text{Equação (2.3)}$$

onde: E é o módulo de Young ($E = 1,3 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ para silício no plano $\langle 100 \rangle$ de sua estrutura cristalina) [8]. A constante de mola de um microcantilever é relacionada ao módulo de Young, o qual depende das propriedades do material [15], definindo assim a sensibilidade do microcantilever.

2.2. Modos básicos de operação e funcionamento dos sensores de microcantilevers

Existem dois modos básicos de operação dos sensores de microcantilever, sendo denominados de modo estático e modo dinâmico. O modo estático utiliza a variação da deflexão física do microcantilever, enquanto que o modo dinâmico utiliza a variação da frequência de ressonância do microcantilever resultante do aumento de massa adsorvida na superfície.

Esses modos diferem em função do princípio de transdução, da funcionalização e do mecanismo de detecção. Na Figura 2.3 está esquematizada uma representação dos dois modos de operação dos microcantilever.

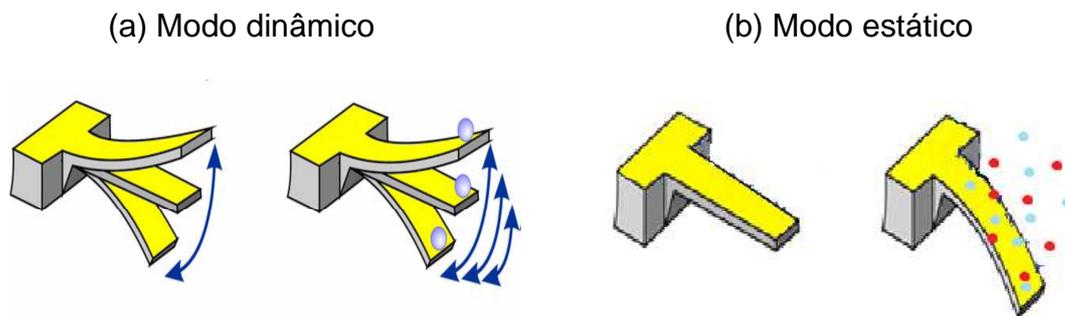


Figura 2. 3: Representação esquemática dos dois modos de operação do microcantilever [16], (a) mudança da f_{res} devido à mudança da massa efetiva e (b) tensão na superfície devido à adsorção de moléculas.

No modo de deflexão estático, a diferença entre a superfície funcionalizada em apenas um dos lados do microcantilever (lado ativo) e a superfície não funcionalizada (lado passivo) causa uma mudança na tensão da superfície, ocasionando a deflexão do microcantilever. A deflexão é em função da constante de mola (k), das propriedades do material e da geometria do microcantilever. A relação teórica entre a resposta do microcantilever (z_{max}) e a diferença da tensão entre as superfícies ativa e passiva pode ser obtida com a equação de Stoney's [8].

$$z_{max} = \frac{3l^2(1-\nu)}{Et^2} \Delta\sigma$$

Equação (2.4)

onde ν é razão de *Poisson* ($\nu = 0,24$ para um microcantilever retangular) e $\Delta\sigma$ é a tensão na superfície induzida pelo analito ($\Delta\sigma_{\text{lado ativo}} - \Delta\sigma_{\text{lado passivo}}$ (N/m)). Esta relação é válida somente para filmes finos (20% da espessura do microcantilever) [8].

No modo de operação dinâmico a frequência de ressonância (f_{res}) de um microcantilever oscilando mantém-se constante, desde que as propriedades elásticas permaneçam inalteradas durante a adsorção ou dessorção das moléculas e os efeitos de amortecimento sejam insignificantes. Estas condições podem ser obtidas com um pré-requisito de que as moléculas da superfície estejam em equilíbrio dinâmico com as moléculas do ambiente. A mudança de massa durante a adsorção molecular pode ser relacionada com a mudança da f_{res} por meio da equação abaixo:

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2\nu} \left(\frac{1}{f_{\text{res}(0)}^2} - \frac{1}{f_{\text{res}(1)}^2} \right) \quad \text{Equação (2.5)}$$

onde: $f_{\text{res}(0)}$ é a frequência de ressonância inicial e $f_{\text{res}(1)}$ a frequência de ressonância após a adição de massa.

A deflexão e a f_{res} podem ser monitoradas com precisão utilizando uma variedade de métodos, entre os quais se destacam a deflexão óptica, a piezoresistividade, a capacitância e o tunelamento de elétrons [13, 17]. A maneira mais simples de avaliar a deflexão é por meio do método óptico, no qual um diodo de laser é focado na extremidade do microcantilever e a reflexão do laser é monitorada usando um fotodetector. Suas vantagens são simplicidade de operação, resposta linear e sem necessidade de conexões elétricas. No entanto, a calibração

é indispensável em cada medida para obter um registro do sinal em termos da deflexão real do microcantilever.

Desse modo, o desenvolvimento desses dispositivos baseados em microcantilevers utilizados na AFM tem se apresentado muito atrativo. Avanços recentes no “*design*” e no desenvolvimento desses sensores os tornaram capazes de detectar deflexões mecânicas muito pequenas. A constante de mola de um microcantilever é da ordem de 10^{-3} a 10^1 N/m, permitindo, dessa maneira, a detecção de forças muito pequenas (10^{-12} a 10^{-9} N) [18]. Estes fatores resultam em um tempo de resposta rápido, menor custo de fabricação, possibilidade de construção de arranjo de sensores com pequena dimensão e, ainda, a capacidade de explorar microambientes [19].

A dificuldade de comparação entre as sensibilidades dos sensores de microcantilever é compensada pelo alto nível de detecção, na ordem de ppt [20, 21 e 22], dificilmente alcançada por outros tipos de sensores. A sensibilidade dos sensores de microcantilevers está diretamente relacionada com a camada sensível [23]. Uma alternativa muito interessante é a funcionalização dos microcantilevers com uma camada sensível de polímeros condutores. Ao funcionalizar a superfície de um microcantilever com um filme fino de polímero condutor que adsorva ou se ligue seletivamente a uma determinada substância, este estará sendo convertido em um sensor ou biossensor com alta especificidade.

2.3. Polímeros condutores

Polímeros condutores são materiais orgânicos que possuem como característica estrutural a conjugação das unidades monoméricas e podem sofrer reações de redução e de oxidação. Estes polímeros insaturados possuem na cadeia polimérica elétrons que podem ser facilmente removidos ou adicionados. Caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas típicas de comportamento metálico, mas com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associados com polímeros convencionais [24, 25].

A utilização de polímeros condutores como camada sensível em sensores deve-se aos inúmeros fenômenos físicos que apresentam quando expostos a um analito. Esses fenômenos causam mudanças na matriz polimérica tais como modificações na conformação das cadeias, efeitos de solvatação tanto das cadeias poliméricas como dos contra-íons dos dopantes, atração ou inserção de elétrons alterando a mobilidade dos portadores de carga e inchamento da matriz polimérica. Essas mudanças são convertidas em sinais elétricos e/ou mecânicos detectáveis [26].

A condutividade elétrica e a morfologia dos filmes poliméricos podem influenciar fortemente o desempenho dos sensores, uma vez que o funcionamento da maioria dos sensores baseia-se nas interações envolvendo cargas elétricas [27] e, as mudanças na relação área/volume da superfície polimérica alteram a sensibilidade e o tempo de resposta [28]. Os polímeros são definidos como substâncias compostas de macromoléculas. Sua alta massa molar origina-se da repetição de segmentos ao longo da cadeia (monômeros), unidos por meio de reações de síntese. Desde que as propriedades químicas e físicas dos polímeros passaram a ser pesquisadas para aplicações específicas, houve um considerável aumento de sua importância no

desenvolvimento de sensores [29]. Dentre os polímeros investigados incluem-se os polipirróis, poli(*o*-etoxianilina), politiofenos e polianilina, que oferecem as maiores possibilidades de aplicação, devido a sua estabilidade química e térmica em condições ambientais, processabilidade, facilidade de sínteses e dopagem.

2.3.1. POLIANILINA

A polianilina é o único polímero condutor onde a sua condutividade é controlada pelos níveis de dopagem [24-30] e apresenta a mais rápida adsorção/dessorção de vapores [31]. Quando exposta à umidade, ocorre uma mudança em sua condutividade elétrica (S/cm) e em seu estado de oxidação, que é relacionado com a dissociação das moléculas de água adsorvidas nos centros de nitrogênio imina, fazendo com que uma carga positiva migre através do polímero. Na maioria das vezes as unidades iminas da polianilina estão envoltas na rede polimérica e, somente aquelas na superfície podem entrar em contato com a água, afetando sua sensibilidade à umidade [32]. Devido à solubilidade do polímero em água, os sensores que utilizam polianilina como camadas sensitivas não podem operar em altas temperaturas e umidades.

A polianilina é um polímero formado a partir da anilina sendo caracterizada pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 2.4.

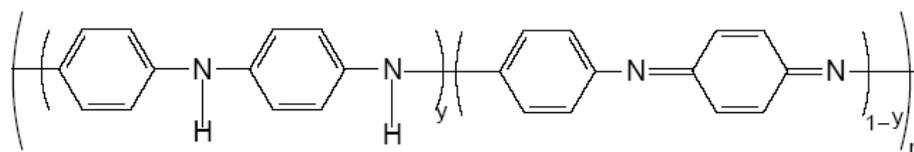


Figura 2. 4: Estrutura geral da polianilina em diversos estados de oxidação (leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina).

A polianilina apresenta características importantes devido aos diferentes graus de oxidação, dependentes do valor de y , sendo denominados com os termos leucoesmeraldina ($y = 1$), protoesmeraldina ($y = 0,75$), esmeraldina ($y = 0,5$), nigranilina ($y = 0,25$) e pernigranilina ($y = 0$). Esmeraldina ou sal de esmeraldina é o estado de oxidação em que a polianilina, após dopagem, alcança os mais altos valores de condutividade elétrica [33].

A dopagem da polianilina ocorre por meio da protonação dos nitrogênios imina na base esmeraldina, onde o ânion do ácido dopante, como por exemplo, o HCl, age como contra-íon, neutralizando as cargas positivas dos prótons, formando um polycation estável, o sal de esmeraldina [34] (Figura 2.5).

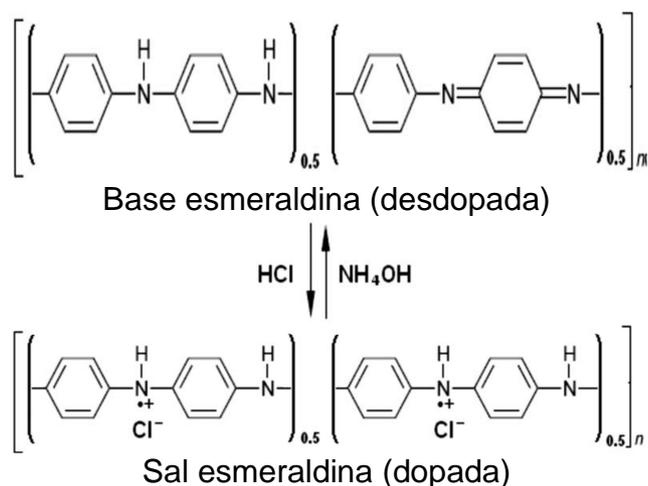


Figura 2. 5: Estrutura da base (desdopada) e do sal (dopada) esmeraldina da polianilina.

O método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação [35], podendo ser sintetizada por meio da oxidação química [36] ou eletroquímica [37] da anilina em meio ácido.

A síntese química convencional [38] possui a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde (estado de oxidação esmeraldina). Por outro lado, a síntese eletroquímica da polianilina [34] não necessita de agente oxidante e catalisador. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada. Através do controle das propriedades elétricas, ópticas e mecânicas é possível obter com a síntese química, um polímero que apresente propriedades adequadas para a devida aplicação [39].

2.3.2. OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DOS FILMES DE POLÍMERO CONDUTOR

As técnicas mais comumente utilizadas para a obtenção de filmes de polímero condutor são: síntese de polimerização *in-situ* (na qual uma camada de polímero condutor é formada espontaneamente sobre o substrato imerso no meio reacional durante a oxidação da anilina) [40-41]; *casting* (permite a formação de filmes finos através da deposição de uma solução de polianilina sobre o substrato, com a evaporação do solvente) [42]; *spin-coating* (neste processo, a solução de polímero condutor é espalhada sobre o substrato com auxílio de rotação mecânica) [43 e 44], entre outras, a fim de adaptar a diferentes substratos e a diferentes configurações de sensores [16, 45].

As nanoestruturas de polianilina com dimensões menores que 100 nm obtidas com a síntese química, entre as quais destacam-se os nanofios e as nanofibras, também têm sido estudadas para aplicação como camada sensível em sensores químicos [46]. Nessas estruturas a difusão de moléculas é rápida devido à elevada área superficial [47]. Por exemplo, a síntese interfacial estudada por Huang *et al.* [48] surgiu como uma rota química fácil para fabricação de nanofibras de polianilina, não dependendo de nenhum dopante específico ou solvente. Dessa forma, a escolha da síntese e o estado de oxidação da polianilina são fundamentais para o sucesso dos sensores de microcantilevers como camada sensível, uma vez que a polianilina na presença de determinadas substâncias, pode sofrer alterações físicas e estruturais, devido às variações em seus estados de oxidação.

Os polímeros condutores também podem atuar como revestimento protetor contra corrosão, pois os processos de corrosão ocorrem em microcantilevers de

silício devido à oxidação com o ar. A corrosão pode ser inibida com a utilização de compostos orgânicos que apresentem em sua estrutura molecular, ligações duplas. A eficiência de um composto orgânico para atuar como inibidor de corrosão depende de sua absorção na superfície metálica. As moléculas do composto orgânico que adsorvem na superfície podem agir como uma barreira e, desse modo, podem restringir as reações anódicas e/ou catódicas, diminuindo a velocidade do processo de corrosão [49]. Em um estudo realizado por Kraljić *et al.* [50], foram depositadas várias camadas de polianilina sobre o aço inoxidável e avaliadas as propriedades protetoras à corrosão através das soluções de sulfato e fosfato. Os autores verificaram que as camadas de polianilina no estado de oxidação esmeraldina protegeram o aço inoxidável da corrosão, devido a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do metal, durante a síntese do polímero.

Os polímeros condutores também desempenham um papel importante como camada sensível, devido a sua baixa massa molecular, resistência à corrosão e aumento de condutividade elétrica. Zengin e Erkan [51] caracterizaram e sintetizaram compósitos de polianilina / dióxido de silício (SiO_2) por sínteses *in-situ*, para a preparação de filmes condutivos. Os filmes apresentaram um aumento da condutividade (compósito polianilina/ SiO_2) devido a dopagem com HCl ou ao efeito de impureza que SiO_2 proporciona, pois compete com íons de cloreto utilizados na dopagem da polianilina.

Tuyen *et al.* [52], Laranjeira *et al.* [53], entre outros, realizaram estudos com dispositivos poliméricos e demonstraram a boa interação dos polímeros condutores (polianilina e polipirrol) com o substrato de silício. Ostwal *et al.* [54] simularam, por dinâmica molecular, a difusão e a adsorção de vapor de água em polianilina

condutora e, verificaram que a polianilina apresenta boa afinidade com o vapor de água.

As características dos polímeros condutores obtidos nos estudos descritos acima, como boa aderência ao substrato de silício, propriedades anticorrosivas e físico-químicas que em contato com moléculas mudam a condutividade e causam modificações na conformação das cadeias, reforçam o forte potencial para utilização como camada sensível, sendo possível investigar a resposta mecânica dos sensores de microcantilevers a umidade e voláteis.

2.4. Detecção de umidade, compostos orgânicos voláteis e feromônios.

2.4.1. UMIDADE

Umidade é a medida de vapor de água na atmosfera. A quantidade de umidade atmosférica é proporcional à pressão parcial de vapor de água, a qual permite uma medição da umidade absoluta do ar [55]. Existem várias maneiras de expressar o conteúdo de umidade do ar, tais como umidade absoluta, umidade específica, proporção de mistura e umidade relativa, descritas abaixo [56].

A umidade absoluta expressa o conteúdo de vapor de água do ar usando a massa de vapor de água contida em um dado volume de ar seco. Podendo ser medida em gramas de vapor por metro cúbico de ar.

A umidade específica é a medida do teor de vapor de água no ar, usando a massa de vapor de água para uma dada massa de ar. Pode ser medida em gramas de vapor de água por quilograma de ar.

A umidade relativa (UR) é medida mais comumente utilizada de umidade, podendo ser definida como a taxa de pressão de vapor de água na atmosfera (P_v) em relação à pressão de vapor de água saturado (P_s) a uma dada temperatura. Geralmente é expressa na forma de percentagem e é um parâmetro dependente da temperatura, sendo multiplicada por 100:

$$UR = \frac{P_v}{P_s} * 100 \quad \text{(Equação 2.6)}$$

A dependência entre a temperatura e a umidade relativa vem do fato de que a pressão de vapor saturado é uma função da temperatura. Com o aumento da temperatura a pressão de vapor saturado também aumenta, conseqüentemente a umidade relativa diminui, se a umidade absoluta do ar for mantida constante.

A detecção de umidade por meio de sensores [57] está sendo cada vez mais utilizada em sistemas de controle e aquisição de dados e estes sensores são essenciais em diversas áreas como incubação de células, análises biomédicas, controle de processos e monitoramento ambiental por isso a importância da medição com grandes limites de detecção.

2.4.2. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)

A medição e detecção dos COVs com grande grau de precisão, por meio de sensores de microcantilevers extremamente sensitivos é muito importante, os quais podem ser utilizados para detecção de ácidos, álcoois, cetonas, aminas, aromáticos, entre outros. Os COVs são compostos que vaporizam-se a temperatura e pressão ambiente. O controle qualitativo e quantitativo dos COVs faz-se necessário para o

controle dos limites de emissão e exposição [58]. As fontes desses vapores são diversas como o meio ambiente (poluição atmosférica, emissão de gases das fábricas, decomposição de matéria orgânica); medicina (urina, odor da pele e do hálito); indústria de alimentos (café, peixe, carne, controle do aroma de vinhos, processos fermentativos, identificação de bactérias, amadurecimento de frutas), entre outras fontes [59].

2.4.3. DETECÇÃO DE VOLÁTEIS EMANADOS DURANTE O AMADURECIMENTO DE FRUTAS

O processo de amadurecimento dos frutos é muito importante, pois o torna mais atrativo e palatável por meio das mudanças complexas que são controladas geneticamente. No amadurecimento ocorrem reações de síntese e degradação, sendo que a energia liberada é utilizada para várias atividades fisiológicas e também para a manutenção da integridade celular. A energia é suprida por alguns processos degradativos, particularmente a hidrólise do amido. Devido a esse papel, o amadurecimento tem chamado muita atenção da comunidade científica nos últimos anos.

O hormônio gasoso etileno tem um importante papel na regulação do amadurecimento e senescência dos frutos. O monitoramento de voláteis durante a maturação de frutas é muito importante, pois são indicativos da maturação, uma vez que as concentrações de etileno emitidas são baixas e são produzidos pelo próprio fruto. No amadurecimento de frutas e vegetais, eles produzem voláteis que podem ser detectados por dispositivos sensitivos [82]. A concentração do volátil aumenta com o aumento da maturação dos frutos, liberando compostos como o etileno, etil éster, acetaldeído, etanol e ésteres acetatos.

A fração de voláteis em vários estágios de amadurecimento da banana tem resultado na identificação de aproximadamente 250 compostos. Voláteis característicos como ésteres, álcoois, ácidos e carbonilas constituem as quatro classes de compostos majoritários e que conferem o caráter do aroma da banana, enquanto as aminas e fenóis somente contribuem para a formação do mesmo [60].

Assim como outros frutos climatéricos (são aquelas que apresentam um período em que ocorre uma elevação na taxa respiratória, devido à produção autocatalítica de etileno) como a maçã, pêssegos e goiabas, a banana apresenta uma ascensão respiratória de etileno, a qual marca o início do amadurecimento. O etileno desempenha um papel crucial no estímulo do amadurecimento de frutos climatéricos. Através deste, iniciam-se as transformações bioquímicas, dentre as quais a mudança de aparência, textura, sabor e aroma. Essas mudanças podem ser detectadas pela observação visual das mudanças físicas ou pela análise das transformações endógenas, como na mudança nos teores de pigmentos, ácidos, taninos, carboidratos e voláteis. Por meio do uso de sensores é possível detectar esses gases emitidos durante a maturação de frutos, sem a degradação do mesmo, assim sendo possível determinar o ponto ótimo de colheita dos mesmos.

2.4.4. FEROMÔNIOS

Os feromônios são substâncias químicas voláteis usadas para comunicação entre indivíduos da mesma espécie. Podem ser definidos como misturas de compostos de modo que a variação na proporção de componentes define sinais característicos de diferentes espécies [61]. Os feromônios de insetos são

secretados por glândulas exócrinas e são transmitidos para os membros da espécie geralmente em forma de vapor e detectado pelo sistema olfativo [62].

Nos últimos anos a comunidade científica vem buscando metodologias que visem à preservação ambiental através do controle da população de insetos e pragas [63,64 e 65]. Esse controle objetiva reduzir o uso indiscriminado dos agrotóxicos, que como algumas consequências, leva ao aparecimento de pragas secundárias e principalmente a contaminação ambiental e conseqüentemente a contaminação humana [63]. Dentre os vários grupos de animais, os insetos provavelmente são os que mais dependem do olfato para desempenhar suas atividades comportamentais [65]. Os odores são muito importantes na realização de atividades vitais como localização de presas, na defesa e agressividade, no acasalamento, na organização das atividades sociais e em diversos outros tipos de comportamento [66].

O maior problema encontrado para a identificação e detecção de feromônios está no fato desses materiais biologicamente ativos serem produzidos pelos organismos em quantidades extremamente baixas, no meio de uma grande quantidade de compostos inativos, porém quimicamente semelhantes.

Vários estudos têm sido realizados no desenvolvimento de eletroantenograma de feromônios de antenas de insetos (é uma técnica que utiliza a antena do inseto para avaliar feromônios), porém o sinal não pode ser utilizado para discriminar voláteis [67]. O desenvolvimento de sensores de gás para uma variedade de gases foi sendo empregado com sucesso nesta tese. Assim podendo também ser aplicados para detecção de moléculas de feromônios. Uma alternativa interessante é o uso de sensores com grande limite de detecção, como os sensores de microcantilevers

funcionalizados com sítios específicos de ligação presente na camada sensitiva que apresente afinidade com os analitos de feromônios.

2.5. Aplicações dos sensores de microcantilever

O princípio de funcionamento dos sensores de microcantilever baseia-se na adsorção de analitos na superfície sensora [68-69]. A funcionalização da superfície dos microcantilever os torna seletivos, podendo atuar como sensores de detecção física, química ou biológica. Estes sensores apresentam várias vantagens em relação às técnicas convencionais de análise como a alta sensibilidade, baixo custo, procedimento simples e respostas rápidas [16]. Com alta capacidade de análise e detecção de analitos ultra-sensíveis, o desenvolvimento desta tecnologia vem se mostrando como uma grande promessa para a próxima geração de sensores miniaturizados, altamente sensíveis e com grande limite de detecção. Assim, podendo ser aplicados em diversos campos como proteção e segurança, monitoramento ambiental e na indústria de alimentos.

Os primeiros trabalhos com sensores químicos de microcantilevers estão relacionados com a avaliação de parâmetros físicos e ambientais como temperatura, pressão e umidade. Thundat *et al.* [70] publicaram a deflexão de microcantilevers de nitreto de silício funcionalizados com 4 nm de cromo e 40 nm de ouro, funcionalizados com 5-13 nm de alumínio e, não funcionalizados expostos a diferentes umidades relativas. A deflexão foi praticamente linear e reversível nos microcantilevers recobertos com ouro, desprezível nos microcantilevers sem recobrimento e, extremamente sensitiva nos microcantilevers funcionalizados com alumínio.

A absorção de vapor de água pela camada sensitiva foi investigada por Thundat *et al.* [18]. Os autores funcionalizaram um dos lados de dois microcantilevers, um com filme fino de gelatina e o outro com ácido fosfórico, sendo ambos os materiais higroscópicos. Os resultados mostraram que a frequência de ressonância do microcantilever funcionalizado com ácido fosfórico diminuiu e a do microcantilever funcionalizado com filme fino de gelatina aumentou, quando expostos às diferentes umidades relativas.

Ma *et al.* [71] descreveram o uso de microcantilevers de silício recobertos com uma camada de poliimida para medição de umidade e fluxo de gás. A variação de umidade fez com que o microcantilever sofresse uma deflexão, causando uma alteração na resistência da medida. Quando o fluxo de ar passa sobre o microcantilever, uma pequena deformação ocorre e a variação do fluxo de ar pode ser determinada pela mudança na resistência provocada pela deflexão do feixe de laser.

Testes relacionados com a utilização de microcantilevers como sensores de umidade foram realizados por Singamaneni *et al.* [72], sendo avaliados a utilização de estruturas flexíveis de silício recobertas com metacrilonitrila. Observou-se que a variação da sensibilidade foi da ordem de ± 10 ppb, com intervalo de resposta na faixa de milisegundos.

Superfícies de microcantilevers foram recobertas com diferentes polímeros para analisar uma mistura de compostos orgânicos voláteis [73, 74]. A exposição dos polímeros aos gases fez com que a matriz polimérica inchasse, devido ao processo de adsorção do analito, mudando a densidade, bem como a massa do polímero. A resolução mínima de frequência alcançada e a resolução de massa foram limitadas pelo fator de qualidade do sistema oscilador.

Lahav *et al.* [75] relataram o desenvolvimento de um dispositivo eletro-orientado com a deposição, por ativação redox, de polianilina em um dos lados do microcantilever. O grau de deflexão foi controlado por interação repulsiva eletrostática aplicando potencial de -0,5 a 0,8 V. A oxidação do polímero sobre o microcantilever ocasionou a repulsão eletrostática e o inchaço das cadeias poliméricas assim, resultando na deflexão. A redução do polímero liberou a tensão nele aplicada e, assim, o microcantilever retornou a sua posição original.

A deflexão mecânica foi avaliada pelo sinal elétrico da polianilina eletrodepositada sobre um microcantilever revestido com ouro por Willner *et al.* [76]. A reação redox (reação de transferência de elétrons) foi utilizada para estimular a deflexão mecânica do microcantilever com o filme de polianilina no estado oxidado. A deflexão ocorreu na faixa de mili-segundos ($2,4 \times 10^{-4}$ s), sendo atribuída ao processo de inchamento e encolhimento do polímero.

A escolha de recobrimentos apropriados para identificação das espécies químicas específicas é uma etapa muito importante no desenvolvimento de sensores de microcantilevers. Várias técnicas têm sido utilizadas para imobilizar agentes de reconhecimento molecular na superfície, entre as quais se destaca as monocamadas automontadas para a detecção de espécies em água [77-78]. Recentemente, microcantilevers recobertos com polímero também foram desenvolvidos para medidas de pH em solução [79]. Por meio do estudo da teoria da sensibilidade verifica-se que a sensibilidade é maior quando a frequência de ressonância ou a espessura de revestimento é aumentada. A influência da espessura da camada sensitiva tem sido verificada experimentalmente usando poli(éter-uretano) como revestimento sensível para a detecção de álcool [80]. A partir dessas medidas, algumas desvantagens foram identificadas tais como: o

aumento da espessura do recobrimento ocasionou um aumento do tempo de resposta do sensor e um ruído na frequência, provocando uma diminuição no limite de detecção.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os reagentes persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidróxido de sódio (NaOH), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), hidróxido de amônio (NH₄OH), cloreto de sódio (NaCl) foram obtidos da Synth, e brometo de potássio (KBr) (Merck) com a classificação do grau de pureza P.A., foram usados sem qualquer tratamento prévio. A anilina (C₆H₇N) (Aldrich, 99,5%) foi purificada à temperatura ambiente por destilação (sendo descartadas as partes iniciais e finais), e armazenada em freezer protegida da luz. Os solventes utilizados foram: metanol (CH₃OH), acetona (CH₃(CO)CH₃), N-metil-pirrolidona (NMP) (C₅H₉NO) e dicloroetano (C₂H₄Cl₂). O gás de nitrogênio (N₂) de alta pureza (99,998%) foi adquirido da White Martins Special Gases. A água foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Co. 18,0 MΩ*cm⁻¹). O feromônio 2-heptanona (C₇H₁₄O) foi adquirido da Sigma Aldrich.

3.2. Metodologia

Nesta seção serão apresentados os métodos e procedimento experimentais utilizados no desenvolvimento e na caracterização dos sensores, realizado de acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 3.1, os quais estão descritos detalhadamente nos itens abaixo.

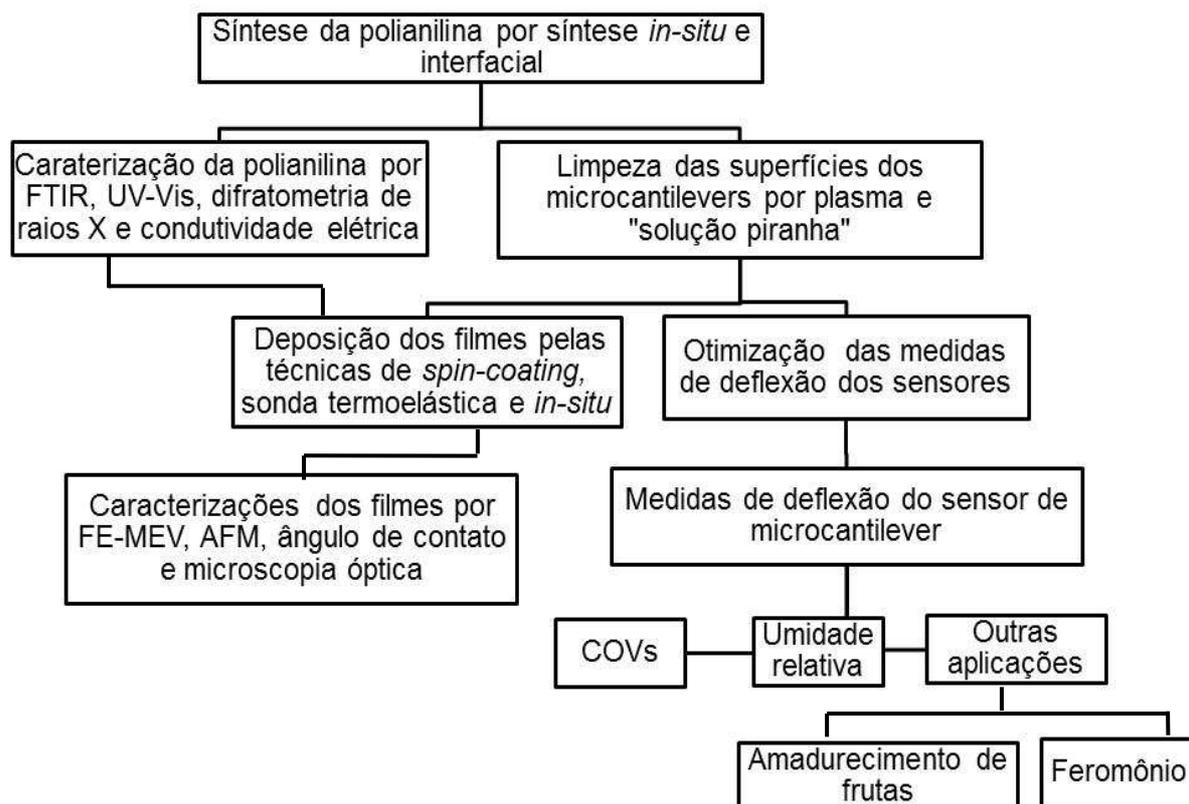


Figura 3. 1: Fluxograma do procedimento experimental adotado para realizar o estudo e o desenvolvimento de sensores na detecção de UR (%), voláteis e outras potenciais aplicações (detecção de feromônio e no amadurecimento de frutas).

3.2.1. LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DOS MICROCANTILEVERS

Neste trabalho, utilizou-se microcantilevers de silício (Si) com módulo de Young de $E = 1,3 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, no plano <100> de sua estrutura cristalina, o qual proporciona uma medida de rigidez do material. Os microcantilevers de silício foram escolhidos, pois a microfabricação do silício está bem estabelecida e usa tecnologias inicialmente desenvolvidas pela indústria de circuitos integrados (IC) (do inglês *integrated circuit*) desde 1960. O silício é um material bem caracterizado e

estável ao longo do tempo [12] e amplamente utilizado para a confecção dos MEMS. Da sua extensa caracterização, observa-se que os microcantilevers fabricados com este material, podem ser operados em uma grande faixa de temperatura (-273 a 1026 °C) e condições ambientais. Os microcantilevers de silício foram adquiridos comercialmente (NT-MDT), com as seguintes especificações do fabricante: frequência de ressonância entre 4,0 - 17,0 ($\pm 13,0$) kHz e constante de mola de 0,03-0,13 N/m. O mesmo apresenta as seguintes características geométricas: 350,0 μm de comprimento (w) ($\pm 5 \mu\text{m}$), 30,0 μm de largura (L) ($\pm 5 \mu\text{m}$) e 0,5-1,5 μm de espessura (t), conforme ilustrado na Figura 3.2 (a) e (b). Essas características geométricas e o material de silício foram escolhidos por resultarem em uma baixa constante de mola, a qual pode ser mais sensível às mudanças de deflexão estática dos sensores de microcantilever.

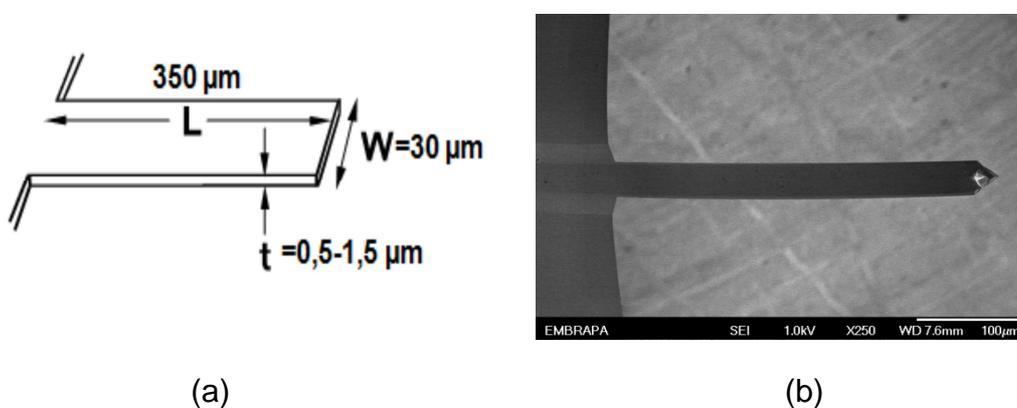


Figura 3. 2 (a) Diagrama esquemático da haste com os dos parâmetros geométricos do microcantilever utilizado para o experimento (b) micrografia do microcantilever de silício retangular.

Os microcantilevers de silício, logo depois de fabricados, adquirem uma camada de óxido de silício em sua superfície. Para diminuir a influência desse fator, é muito

importante que os microcantilevers passem por uma limpeza, antes da sua funcionalização, para retirar essa camada e expor novamente a estrutura atômica do cristal. Neste trabalho foram investigados dois modos de limpeza da superfície dos microcantilevers, a solução “piranha” e o plasma, sendo os mesmos descritos abaixo, objetivando verificar a metodologia mais adequada, e observando as diferenças:

3.2.1.1. Solução “piranha”:

Os microcantilevers foram transferidos individualmente para um recipiente, sendo lavados com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,5 mol/L por 30 minutos e, em seguida, com água Milli Q. Posteriormente, as hastes foram mergulhadas por 30 minutos (para garantir a remoção completa de impurezas) em uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 70:30 (v/v), (solução “piranha”). Após a remoção das impurezas, as hastes de silício foram lavadas diversas vezes em água Milli Q para a remoção total da solução “piranha”. Os microcantilevers foram secos em estufa a 50 °C, durante 10 horas e armazenados em dessecador a vácuo.

3.2.1.2. Plasma:

As superfícies dos microcantilevers foram limpas por meio do emprego de plasma de “*sputtering*”, o qual foi realizado em alto vácuo, com uma fonte de voltagem ligada ao cátodo e os microcantilevers anexados ao ânodo. A pressão do gás de argônio utilizada foi menor que 0,1 mbar e a pressão de fundo foi de 0,1 mbar, totalizando uma pressão de 0,2 mbar. O gás de argônio foi utilizado por se

tratar de um gás inerte, que não reage com o material de silício do microcantilever. Foram empregadas durante a limpeza da superfície radiofrequência de 40 KHz, potência de 150 W e temperatura no tratamento até 130 °C. O tempo de imersão dos microcantilevers no plasma foi de 30 minutos. Posteriormente os microcantilevers foram armazenados em um dessecador a vácuo e caracterizados (ver os detalhes no Apêndice A). Essa limpeza por plasma foi realizada na empresa Sabo, com auxílio dos colegas Roberto Kenji e Nilso Tofoli.

3.2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA DA POLIANILINA

Foram avaliadas duas rotas de síntese química a polimerização *in-situ* e interfacial para obtenção da polianilina, conforme descrito abaixo. A síntese química foi escolhida em função da aplicação como camada sensível, para a detecção de analitos gasosos, no entanto, ainda não há trabalhos na literatura reportando o seu uso em sensores de microcantilevers com o mecanismo de detecção óptica (modo estático de deflexão).

3.2.2.1. Síntese *in-situ* da polianilina dopada com ácido clorídrico

A síntese *in-situ* da polianilina no estado de oxidação esmeraldina foi preparada como proposta por Gregory e colaboradores [81]. Nesta síntese química ocorre a oxidação direta do monômero (anilina), utilizando HCl (1mol/L) como dopante, obtendo-se a polianilina no estado de oxidação sal esmeraldina [45 e 82].

Para realização dessa síntese, 198 µL de anilina destilada foram adicionados em 66 mL de HCl (1mol/L) e 0,498 g de persulfato de amônio foram adicionados em 33

mL de HCl (1mol/L). Estas soluções foram resfriadas, utilizando um recipiente contendo gelo até atingir a temperatura de 0 °C. Posteriormente a solução de oxidante (contendo persulfato de amônio) foi vertida sobre a solução de monômero sob agitação magnética, sendo que a temperatura do sistema foi controlada para que a reação ocorresse a 0 °C. Decorrido este tempo filtrou-se a vácuo (papel Filtro Milipore 25 µm) a solução obtida da reação, lavando-se sequencialmente com metanol, acetona e água em abundância. Esta sequência foi repetida até a cor do filtrado ficar transparente. O filtrado obtido foi seco em dessecador a vácuo, por 12 h, a temperatura ambiente. Então o pó obtido foi armazenado em frascos âmbar para proteção da luz e da degradação da ação do oxigênio.

3.2.2.2. Síntese Interfacial da polianilina

A síntese interfacial foi utilizada devido a sua facilidade de síntese e também para obtenção de nanofibras. Esta síntese ocorre na interface entre duas fases líquidas e imiscíveis, cada uma contendo um reagente, conforme descrito por Medeiros [83] e Huang e Kaner [46].

Na síntese interfacial, o monômero (anilina) foi dissolvido em solvente orgânico dicloroetano e o oxidante (persulfato de amônio) foi dissolvido em HCl (1mol/L). Em seguida, a solução oxidante foi adicionada lentamente à solução do monômero de forma a não ocorrer mistura de fases. A reação decorreu por 2 horas em um frasco vedado a temperatura e umidade ambiente. O produto desta reação foi filtrado (papel Filtro Milipore 25 µm) e lavado com metanol e água Mili-Q em abundância. O filtrado foi seco por 12 h em dessecador a vácuo, obtendo-se assim, a polianilina no

estado de oxidação sal esmeraldina. O pó obtido foi armazenado da mesma maneira que o obtido pela síntese *in-situ* (Item 3.2.2.1).

3.2.3. FUNCIONALIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DOS MICROCANTILEVERS

3.2.3.1 Preparação da Solução de polianilina

Os pós de polianilina obtidos pelos dois métodos distintos de síntese química foram desdopados separadamente em hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 mol/L durante 12 horas, sob agitação magnética. Posteriormente, as soluções (polianilina + hidróxido de amônio) foram filtradas em papel filtro e lavadas com água Milli-Q em abundância. Os filtrados foram secos em dessecador a vácuo, obtendo-se dois pós de polianilina, no estado de oxidação base esmeraldina. Esses pós de polianilina desdopados são parcialmente solúveis em tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO) e, completamente solúveis em N metilpirrolidinona (NMP). Dessa forma, o solvente utilizado foi o NMP, onde foram adicionados 5,0 mL deste ao pó de polianilina, sendo esta solução mantida em ultrassom (Branson) por 30 minutos para solubilização. Estas soluções de polianilina desdopadas (*in-situ* e interfacial) foram utilizadas para a funcionalização dos microcantilevers.

3.2.3.2. Deposição dos filmes

Para a funcionalização das superfícies dos microcantilevers foram estudados vários métodos de deposição dos filmes de polianilina, os quais estão descritos a

seguir, com o objetivo de se obter um filme com as características mais adequadas para um sensor.

a) Técnica de Sonda Termoelástica

Para deposição do filme fino de polianilina desdopada sobre a superfície do microcantilever, utilizou-se uma sonda termoelástica TEProbe[®] [84 e 85], composta por um tubo capilar com óleo, uma fonte de alimentação elétrica contínua e um sistema de obtenção de imagem (Figura 3.3), conforme descrito por Pessoa [84]. Esta sonda permite um controle preciso do volume da solução na ordem de 0,2 a 2,0 nL.



Figura 3. 3: Imagem do aparato da sonda termoelástica TEProbe[®], utilizada para deposição de filme de polianilina sobre a superfície dos microcantilevers.

Os experimentos para funcionalização dos microcantilevers foram realizados a temperatura e umidade ambiente, preenchendo-se um tubo capilar de diâmetro interno igual a 0,120 mm com solução de polianilina, preparada previamente, conforme descrito no item 3.2.3.1. O aparato é constituído de uma filmadora, a qual permite a captura de imagem com um aumento de 120 vezes, assim sendo possível

posicionar o capilar sobre a superfície do microcantilever. Posteriormente, o microcantilever foi aproximado 0,100 mm da ponta do tubo capilar e, a solução de polianilina no interior do capilar foi comprimida por meio da regulagem manual de uma fonte de alimentação contínua que é ligada a uma resistência elétrica que envolve o capilar. Uma gota de aproximadamente 1,5 nL foi adicionada sobre a superfície (Figura 3.4). Após a funcionalização, os microcantilevers foram secos e mantidos em dessecador a vácuo.

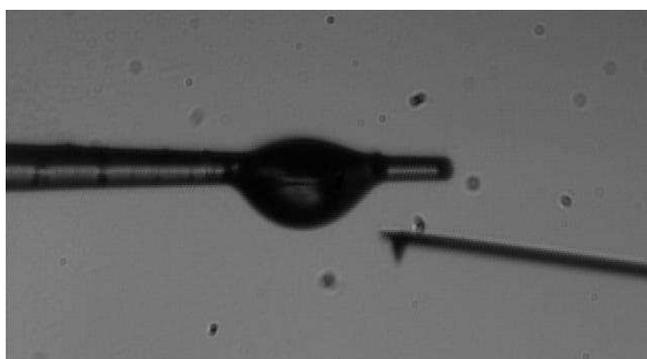


Figura 3. 4: Imagem da deposição da polianilina sobre a superfície do microcantilever com auxílio de um capilar, por meio da técnica de sonda termoelástica (imagem com um aumento de 120 vezes).

b) Técnica de *Spin-coating*

Para deposição dos filmes de polianilina desdopada com a técnica de *spin-coating*, um suporte de acrílico foi construído (Figura 3.5) contendo um furo central para prender o microcantilever com a aplicação de vácuo junto ao equipamento. Uma gota de 3,0 μL de solução de polianilina foi depositada com uma micropipeta na superfície do microcantilever.

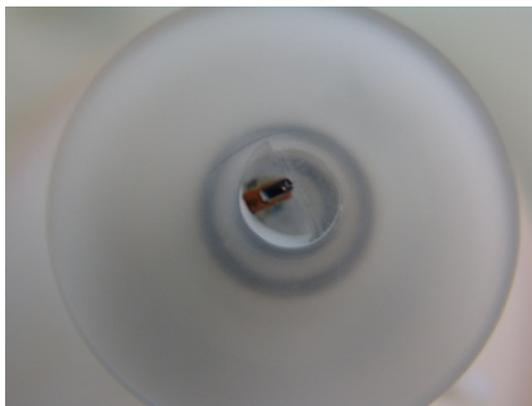


Figura 3.5: Suporte de acrílico construído para funcionalização dos microcantilevers com a técnica de *spin-coating*.

Foram analisadas diferentes rampas de aceleração no *spinn* (Laurell, Modelo WS400B-6NPP/LITE), sendo aumentada continuamente em tempos determinados para deposição dos filmes de polianilina, porém utilizando-se uma velocidade acima de 3000 rpm, o microcantilever era arremessado para fora do suporte. Assim, os experimentos foram realizados adicionando 3,0 μL de solução de polianilina (obtida pela síntese interfacial) na superfície do microcantilever com 500 rpm de velocidade de rotação durante 8 segundos, sendo a velocidade aumentada para 1000 rpm durante 15 segundos e finalmente mantida a 3000 rpm por 60 segundos. Posteriormente, os microcantilevers foram secos em dessecador a vácuo por 12 horas, em temperatura ambiente e dopados com HCl (1mol/L).

c) Técnica de deposição pela síntese *in-situ*

O procedimento experimental para realização da síntese *in-situ* está descrito no item 3.2.2.1. O procedimento consistiu da imersão dos microcantilevers em um béquer de 250 mL contendo a solução com monômero, onde os sensores de microcantilever foram presos na borda do béquer. A reação foi iniciada pela adição

lenta da solução oxidante sobre a solução de monômero dentro do béquer, mantendo-se esta reação a 0 °C por 90 minutos. Após este período, os microcantilevers com os filmes finos de polianilina (no estado de oxidação sal esmeraldina) depositados, são retirados do meio de reação, lavados com excesso de HCl 1M e secos em dessecador a vácuo.

3.2.4. CÂMARA PARA DETECÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E UMIDADE RELATIVA

Para controlar a umidade relativa (UR (%)) e a concentração dos compostos orgânicos voláteis (COVs), a que os sensores de microcantilevers vão ser expostos, foi construída uma câmara fechada de medida com volume aproximadamente de 9 mL, a qual é acoplada ao AFM (Dimension V). Um diagrama e uma imagem da câmara são mostrados na Figura 3.6 (a) e (b), respectivamente.

A câmara foi projetada com um orifício central superior para o encaixe da cabeça do scanner piezelétrico e, dois orifícios laterais utilizadas para a entrada e saída de umidade e voláteis, sendo que para vedação da câmara foi utilizada uma borracha de silicone (sem presença de odores) e um porta cantilevers para amostra em líquido (Figura 3.6 (c)). A câmara também contém uma entrada para inserção de um sensor de temperatura e UR (%) comercial (Sensirum), o qual foi utilizado para a aquisição dos parâmetros de temperatura (°C) e UR (%) no interior da câmara, valores esses que são utilizados nos experimentos. Cabe ressaltar, que a câmara foi construída com o volume mínimo possível, para que a deflexão do microcantilever não tivesse interação com as superfícies internas da câmara, assim não influenciando na resposta do sensor de microcantilever.

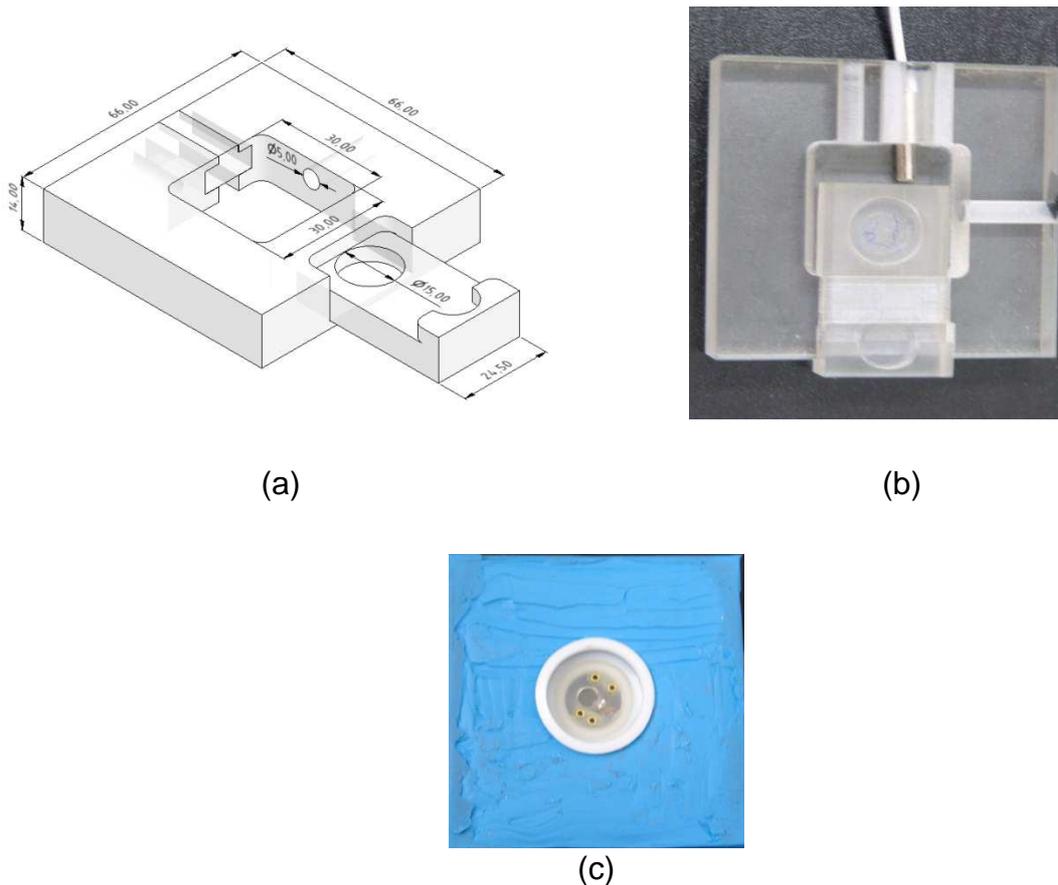


Figura 3.6: (a) Diagrama esquemático da câmara de medida, (b) imagem da câmara de acrílico construída e (c) imagem da borracha para vedação da câmara e do porta cantilever (localizado no centro da imagem).

A imagem na Figura 3.7 apresenta a montagem da câmara desenvolvida, acoplada ao AFM Dimension V da Veeco.

Para a realização dos experimentos, a colocação do microcantilever e o ajuste do laser em sua extremidade são realizados da seguinte maneira: o microcantilever é colocado em um porta cantilever do AFM (usado para medidas em líquido para auxiliar na vedação da câmara), sendo este encaixado na cabeça do *scanner* piezoelétrico. O sinal do laser é ajustado na extremidade final do microcantilever. Então, a câmara de acrílico é encaixada na cabeça do *scanner* que contém o

microcantilever, sendo vedada com uma borracha de silicone e, em seguida, o sinal do laser é ajustado no centro do fotodetector de quatro quadrantes.

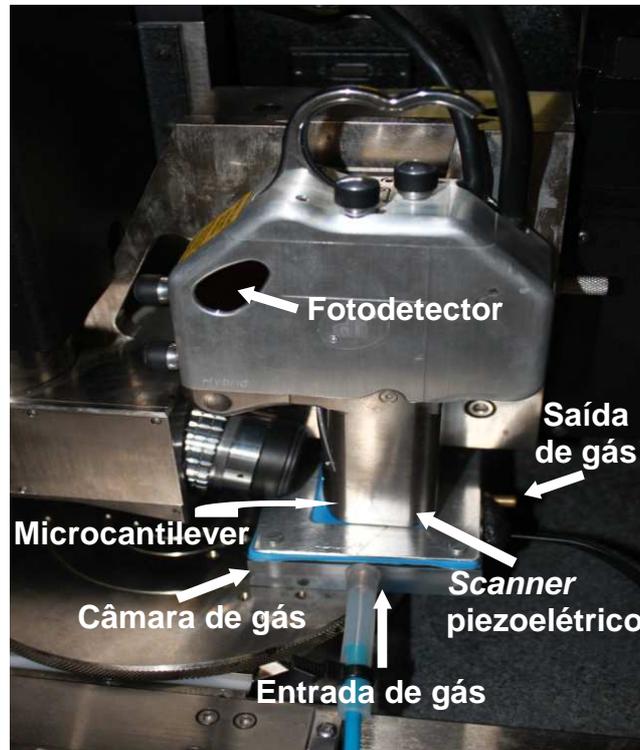


Figura 3.7: Imagem do microscópio de força atômica com a câmara de acrílico acoplada a cabeça do *scanner* piezoelétrico.

3.2.5. MEDIDA DE DEFLEXÃO E FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA (f_{RES}) DOS MICROCANTILEVERS

As frequências de ressonância (f_{res} (kHz)) dos microcantilevers foram avaliadas antes e após a funcionalização com o polímero condutor no módulo “Auto Tuning” em uma faixa de frequência de 0 a 20,0 kHz. Essa medida foi realizada para avaliar se houve uma deposição de massa do polímero sobre a superfície, pois os microcantilevers funcionalizados apresentam um decréscimo da f_{res} após a

funcionalização, enquanto que os não funcionalizados não apresentam alteração do valor de f_{res} .

A deflexão do microcantilever foi obtida por meio do acompanhamento da posição do feixe de laser, o qual é focado na extremidade final do microcantilever e refletido para um fotodiodo de quatro quadrantes. A constante de mola e a sensibilidade de deslocamento de cada microcantilever foram medidas antes e após a funcionalização do microcantilever, usando o sistema Multimode do AFM, equipado com um módulo de “*Picoforce*” e “*Thermal Tuning*”.

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

Os sensores de microcantilevers desenvolvidos foram submetidos em diferentes condições de UR (%), compostos orgânicos voláteis (COVs) e nas potenciais aplicações de detecção de feromônio e na emissão de voláteis durante o amadurecimento de frutas (banana). Os procedimentos utilizados para cada medida estão descritos abaixo, sendo que todos os experimentos foram realizados em triplicata objetivando avaliar a reprodutibilidade das medidas.

3.2.6. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES À UMIDADE RELATIVA (UR (%))

Nos testes iniciais, para a obtenção de UR (%) na câmara de medida (acoplada ao AFM), foram utilizadas soluções salinas saturadas aquosas de cloreto de sódio, as quais foram preparadas conforme os padrões internacionais da ASTM

E104 (do inglês *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity*) [86]. Posteriormente, foi construído um sistema de fluxo, também para obtenção das diferentes percentagens de UR (%) na câmara de acrílico acoplada ao AFM. Foi utilizado o gás nitrogênio (de alta pureza (99,998%)) para secagem (gás seco) e gás de nitrogênio borbulhado em tubo contendo água milli-Q (gás umidificado) para umidificação [71]. A vazão do fluxo de gás foi controlada por um fluxímetro comercial (Aalborg, que permite obter fluxos de $0,02-1 \pm 0,03$ L/min) a uma vazão fixa de 0,2 L/min. A Figura 3.8 demonstra uma representação esquemática do sistema de fluxo utilizado. Este esquema é constituído de um cilindro de gás N_2 e uma válvula para abertura do cilindro, em seguida encontra-se um fluxímetro para controle da velocidade do fluxo. O fluxo é então dividido, por meio de válvulas, em duas saídas para obtenção da variação de umidade relativa na câmara de gás.

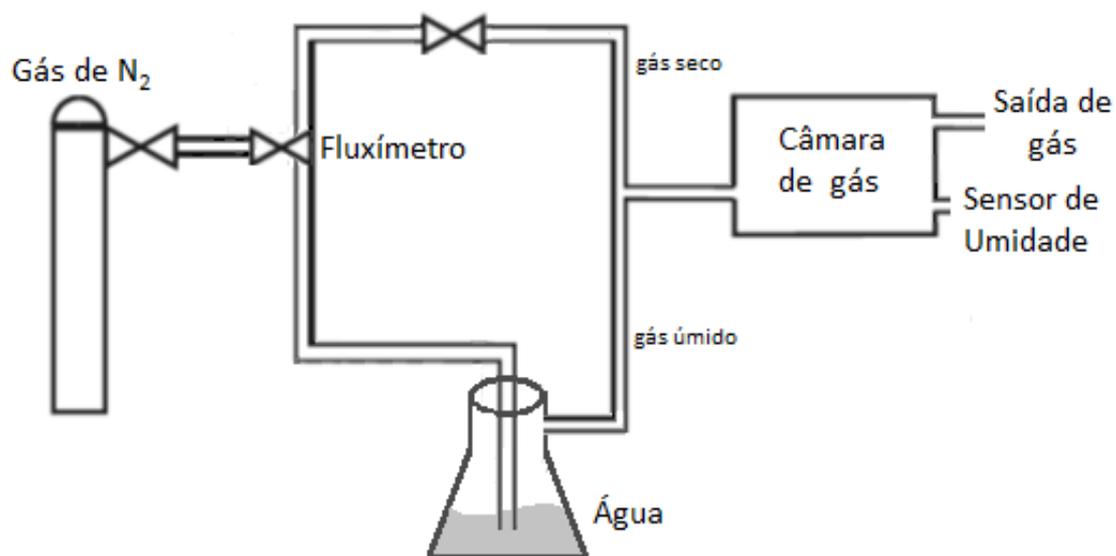


Figura 3.8: Demonstração esquemática do sistema de fluxo desenvolvido, para a obtenção de diferentes UR (%) na câmara de gás contendo o sensor de microcantilever.

A sala do AFM foi mantida a temperatura de 20,0 °C ($\pm 0,1$), por 12 horas antes do início das leituras da deflexão dos sensores. Esta manutenção da temperatura é essencial para obtenção dos valores de UR (%) com desvio padrão de $\pm 0,5$ %. A temperatura e a UR (%) interna e externa da câmara foram monitoradas a cada 5 segundos utilizando-se sensores comerciais de temperatura e umidade (Sensirum e IMIMIPA MT-241).

A precisão da deflexão dos sensores de microcantilever (amplitude de vibração térmica) também foi avaliada em três diferentes temperaturas 10,0, 20,0 e 30,0 °C. A cada diferente temperatura estudada, a câmara era mantida previamente por 2 horas na mesma temperatura, para minimizar os ruídos do sistema. A temperatura interna da câmara foi mantida por meio do fluxo de nitrogênio, onde a tubulação foi inserida em um banho ultratermostático (Nova Ética, Modelo 521/2D). Também a sensibilidade, repetibilidade, reversibilidade e histerese dos sensores foram avaliadas nessas diferentes temperaturas. Sendo que a sensibilidade e a reversibilidade (η) dos sensores foram calculadas pelas equações (3.1) e (3.2), respectivamente [45].

$$S = \frac{(D - D_o)}{D_o} * 100 \quad \text{(Equação 3.1)}$$

$$\eta = \frac{(D - D_f)}{(D - D_o)} * 100 \quad \text{(Equação 3.2)}$$

onde: D_o é a deflexão inicial do sensor; D é valor de deflexão após exposição ao gás de nitrogênio seco e D_f é deflexão do sensor após exposição ao gás de nitrogênio úmido.

A influência da vazão do gás (úmido e seco) na resposta dos sensores de microcantilever também foi avaliada. Foram estudados diferentes de fluxos de 0,1, 0,2 e 0,3 L/min a temperatura constante de 20,0 °C.

Para avaliar a durabilidade dos sensores a UR (%), o funcionamento do mesmo era avaliado em intervalos de tempo regulares, ou seja, a cada 90 dias, sendo estes armazenados em dessecador a vácuo. Antes de cada medida de durabilidade, os filmes finos de polianilina depositados sobre os sensores eram dopados novamente com 1 mL de HCl 1mol/L, secos e mantidos em dessecador a vácuo.

3.2.7. AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)

A resposta dos sensores aos diferentes COVs foi investigada utilizando-se diferentes concentrações de 0 a 1000 ppm_v (0, 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm_v) do volátil, sendo que a sequência de exposição dos sensores aos voláteis foi dada considerando a ordem de polaridade, do polar para o não polar, pois os compostos não polares podem degradar a camada sensitiva, interferindo no desempenho do sensor. Os voláteis utilizados foram: metanol, etanol, acetona, propanol, dicloroetano, hexano e tolueno, adquiridos da Sigma Aldrich, com grau analítico PA. Todos os COVs testados são líquidos, facilmente vaporizados em condições de temperatura e pressão ambiente.

Os valores de deflexão foram adquiridos a temperatura constante de 20 °C, sendo inicialmente obtida uma linha de base por três minutos. Posteriormente o volátil foi inserido na câmara com auxílio de uma seringa (Hamilton) e a variação da

deflexão foi adquirida durante três minutos. Para remover essa concentração do volátil da câmara, a mesma foi purgada com gás de nitrogênio seco por três minutos. Essa sequência experimental foi repetida para todas as concentrações avaliadas dos voláteis.

Após cada medida de qualquer volátil, todo o material em contato com os vapores (câmara, seringa e tubos) foram limpos e enxaguados com acetona, álcool isopropílico e água destilada.

Os experimentos foram realizados com as condições otimizadas dos sensores de microcantilevers funcionalizados obtidos nos testes de UR (%).

3.2.8. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DO SENSOR AO FEROMÔNIO

O feromônio de abelha avaliado foi o 2-heptanona, o qual é líquido a temperatura ambiente. Este foi escolhido por ser um feromônio modelo para investigar a viabilidade de se empregar os sensores de microcantilevers funcionalizados como sensores de feromônios.

O analito foi utilizado na forma pura, o qual foi adquirido da Sigma Aldrich, com densidade de 0,8 g/mL e massa molecular de 114,18 g/mol. O procedimento para obtenção da deflexão dos sensores ao feromônio foi semelhante ao utilizado para os COVs (item 3.2.7).

Diferentes concentrações de 0 a 1000 ppm_v (0, 100, 250, 500, 750 e 1000 ppm_v) do feromônio de inseto foram investigadas, avaliando-se as características do sensor.

Alguns interferentes também foram avaliados, com o objetivo de se investigar a resposta dos sensores à diferentes substâncias e, verificar o efeito destas na resposta do sensor à substância de interesse. Isso porque em condições reais de análise dos sensores teremos várias substâncias ao mesmo tempo, como por exemplo, quando forem aplicados no campo. O linalool e o óleo de laranja foram escolhidos como interferentes por serem aromas que naturalmente podem ser encontrados no mesmo ambiente que o 2-heptanona. Os interferentes foram obtidos da Sigma Aldrich. Nas medidas com os sensores foi avaliada uma concentração mínima de 5% do valor total da concentração de feromônio.

3.2.9. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES DE MICROCANTILEVER NA MATURAÇÃO DA BANANA PRATA (*MUSA SP*)

Para avaliar a resposta dos sensores de microcantilever funcionalizados na maturação da banana, utilizaram-se frutos em estágio inicial de amadurecimento, os quais foram introduzidos em uma câmara de gás. A resposta dos sensores de microcantilevers foi avaliada desde o início do amadurecimento dos frutos, pois durante todas as etapas de amadurecimento a banana emite diferentes concentrações de voláteis. Assim, os experimentos foram realizados obtendo-se inicialmente uma linha de base, por 30 minutos, em condições ambientes, sem a presença do ambiente gasoso da fruta. Sequencialmente, o fluxo de gás da câmara contendo os frutos foi aberto, arrastando os gases até a câmara contendo os sensores de microcantilever funcionalizados.

O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com um fluxo de 10 mL/min. As leituras de deflexão foram realizadas a cada 15 minutos durante 4 dias de maturação

da fruta. A câmara contendo os frutos foi isolada da luz, para excluir a influência da luminosidade no amadurecimento, pois podem ocorrer diferenças nos tempos de amadurecimento das frutas sob a presença e ausência de luz.

Para obtenção de um fluxo de 0,01 L/min do gás nitrogênio foi construído um sistema de divisão de fluxo, com uma entrada e 7 saídas (Figura 3.9). Dessa forma, toda quantidade de gás que entra no sistema é dividido por 7 na saída, como por exemplo, ao se inserir um fluxo de 0,07 L/min teremos em cada saída 0,01 L/min. Este sistema foi construído para obtenção de um fluxo mínimo (para que não ocorresse alteração no valor de UR (%)), o qual não era possível obter com o fluxímetro comercial devido seu alto erro em fluxos baixos.



Figura 3. 9: Imagem do sistema construído para a divisão de fluxos, juntamente com um fluxímetro comercial e a câmara (para inserção das frutas durante o amadurecimento).

3.3. Caracterização das sínteses químicas e dos filmes finos de polianilina depositados sobre a superfície do microcantilever

3.3.1. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de FTIR consiste na medição da radiação absorvida, transmitida ou refletida por uma amostra. Todos estes processos estão relacionados com transições entre os diferentes níveis vibracionais quantizados que existem na substância a ser analisada. Este método analítico é bastante utilizado na análise de compostos orgânicos, já que os grupos funcionais que caracterizam as diferentes classes de compostos possuem regiões de absorção muito características.

A polianilina em pó obtida pela síntese *in-situ* e interfacial foi caracterizada em um espectrômetro 1000 da Perkin-Elmer na região espectral entre 4000 e 600 cm^{-1} . Para o FTIR utilizou-se pastilhas de 4 mm de diâmetro de brometo de potássio (KBr) contendo 1% em peso da amostra de polianilina, resolução do espectro de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro.

3.3.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

Os espectros de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) são importantes para caracterizar a dopagem dos polímeros condutores. Espectroscopias nas regiões do UV-Vis são utilizadas para identificação e determinação de uma variedade de materiais orgânicos. A seletividade da absorção no ultravioleta é muito vantajosa, pois é possível reconhecer grupos característicos em moléculas de complexidade

bastante variável. Os espectros foram realizados utilizando-se o equipamento UV-1601 PC, da Shimadzu (modelo UV 1601PC), utilizando-se as soluções de polianilinas obtidas para a deposição dos filmes, no comprimento de onda de 400 a 1000 nm.

3.3.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, pois fornece um grande número de informações a respeito da estrutura do material. A intensidade difratada é distinta para os diversos planos cristalinos, e a ausência de picos de difração está relacionada com materiais amorfos (desordenados).

Nestes experimentos, os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro no equipamento Shimadzu XRD 6000, operando em 30 kV e 30 mA com comprimento de onda característico do cobre Cu K α igual a 1,54 Å, em modo *step scan* com varredura de 0,01° s⁻¹ e tempo fixo de 5 s. Foram avaliadas as sínteses *in-situ* e interfacial, sendo que a polianilina analisada estava na forma de pó dopada e desdopada. Os difratogramas varreram um ângulo 2 θ de 5 a 40°.

3.3.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é muito utilizada em nanociência para caracterização morfológica dos materiais orgânicos em nível molecular, medindo as interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. As medidas de AFM são feitas localmente, varrendo áreas de centenas

de angstroms quadrados, fornecendo a topografia da superfície destes filmes dos polímeros condutores, indicando a presença de defeitos, ordenamentos moleculares, com suas alturas, profundidades e rugosidades em escala nanométrica. O controle de espessura também é muito importante, pois pode ocorrer diminuição na sensibilidade dos sensores com o aumento da espessura das camadas poliméricas [82]. A espessura do filme foi medida nas imagens topográficas na região de degrau formado entre o filme de polianilina depositado e o substrato de silício.

A técnica de AFM foi utilizada para caracterizar os filmes de polianilina em relação à morfologia, à rugosidade e à espessura. As análises foram realizadas no microscópio de força atômica Dimension V (Veeco), utilizando pontas de silício anexadas a um microcantilever de constante de mola 42,0 N/m e frequência de ressonância de 285,0 KHz. Todas as imagens foram obtidas em modo tapping™ com velocidade de varredura de 1,0 Hz. A raiz quadrada da média da rugosidade (Rms) e a espessura foram calculadas usando o software Gwyddion (Versão 2.18, Novembro 2008). A Rms é uma função da média do desvio dos picos e vales no perfil da superfície do material, cuja equação matemática é descrita como [87]:

$$Rms = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde: N é o número de dados e, Z é a distância do nível médio da superfície.

3.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E POR EMISSÃO DE CAMPO (FE-MEV)

A FE-MEV é amplamente utilizada devido ao seu alto poder de resolução e grande profundidade de foco (300 mil vezes maior que o microscópio ótico). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, que é o caso da maioria dos polímeros. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [88].

Dessa forma, a superfície dos microcantilevers funcionalizados e não funcionalizados foi caracterizada por FE-MEV em um microscópio JEOL, JSM-6701F operando a 5 kV para determinação do tamanho, forma e distribuição dos grãos e/ou fibras do filme de polinilina depositado.

3.3.6. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica é uma técnica que permite a observação de objetos e sistemas com ampliações de algumas dezenas até milhares de vezes das dimensões físicas. O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que fornece uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou em pela imagem da objetiva.

A superfície dos microcantilevers não funcionalizados e funcionalizados com filme de polianilina foi avaliada por meio da aquisição de imagens com um

microscópio óptico (Leitz Laborlux 12ME S – Leica) com um aumento de 200 vezes, acoplado a uma câmera digital Zeiss AxioCam HR (1.300 x 1.030 pixels). O software AxioVision (V4.6, Carl Zeiss Vision) foi utilizado tanto para o controle do microscópio e da câmera quanto para o processamento e análise das imagens adquiridas.

3.3.7. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica são utilizadas para especificar o caráter elétrico de um material, ou seja, a capacidade que um material tem de conduzir corrente elétrica, sendo a condutividade inversamente proporcional a resistividade. A técnica de quatro pontas é largamente usada para medidas de condutividade, por ser um método simples, além disso, não há a necessidade de um bom contato ôhmico entre o eletrodo e a amostra. A técnica consiste em quatro eletrodos dispostos linearmente, onde a corrente é injetada em dois eletrodos e, a tensão resultante é medida sobre os outros dois eletrodos, assim obtendo a medida de resistividade do material.

A condutividade elétrica ($S\text{ cm}^{-1}$) das amostras de polianilina foi obtida com a técnica de quatro pontas com uma fonte de voltagem-corrente (Keithley), modelo 236 programável, conectada a um dispositivo Signatone para as medidas de condutividade, contendo quatro pontos equidistantes. As amostras de ambas as sínteses foram prensadas com 5 toneladas para a obtenção de pastilhas de mesma dimensão física. A pressão de 5 toneladas foi a escolhida, após diversos testes, por ter sido a pressão ideal para a formação de uma amostra mais homogênea, conservando as características da polianilina.

3.3.8. ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade de uma superfície e também pode ser usado para avaliar a limpeza da superfície de um material. O ângulo de contato é resultado da deposição de uma gota de um líquido sobre a superfície de um material [107].

As medidas de ângulo de contato foram realizadas através da deposição de uma gota de água (Mili-Q[®], tensão superficial de 72,7 mJ/m²) sobre superfícies não funcionalizadas e funcionalizadas com um filme fino de polianilina, a 25 °C e 45 % de umidade relativa (± 3 %). Os filmes de polianilina foram depositados sobre microcantilever utilizando as técnicas de sínteses *in-situ*, *spin-coating* e sonda termoelástica. Para as medidas de ângulo de contato utilizou-se um aparelho KSV Instruments, onde uma gota de água deionizada com volume próximo a 4,0 μ L foi depositada, com o auxílio de uma seringa Hamilton de 5,0 mL, sobre as superfícies funcionalizadas e não funcionalizadas, sendo as medidas realizadas em triplicata. Outros líquidos também foram testados, mas não foi possível obter resultados satisfatórios, pois quando a gota do líquido era formada a mesma evaporava antes da deposição.

As imagens da gota de água sobre a superfície do filme foram gravadas com uma câmara eletrônica e, o ângulo de contato foi calculado com o software FTA32 Image Software (First Ten Ångstroms).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados no item 4.1 os principais resultados e discussão das caracterizações da polianilina no estado dopado e desdopado, obtida por meio das sínteses *in-situ* e interfacial. Essas caracterizações foram muito úteis para a determinação dos parâmetros mais adequados para o desenvolvimento do sensor de microcantilever funcionalizado com um filme de polianilina.

4.1. Caracterização da polianilina obtida por meio das diferentes sínteses

A caracterização da polianilina, obtida por meio das sínteses *in-situ* e interfacial, foi realizada com as técnicas de FTIR, UV-Vis, difratometria de raios X, AFM e condutividade elétrica, as quais são descritas abaixo. A caracterização da polianilina por meio dessas técnicas é de grande importância para o entendimento da influência de suas características estruturais, superficiais e de condutividade elétrica no filme polimérico, que será usado como camada sensível nos nanossensores.

4.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise por FTIR permitiu identificar os diferentes grupos funcionais, o grau de dopagem e a composição do polímero. Os espectros da polianilina na forma de pó, obtida por meio das técnicas de sínteses *in-situ* e interfacial, são apresentados nas Figuras 4.1 (a) e (b), respectivamente. Nestas Figuras também são mostrados,

para cada uma das sínteses de obtenção da polianilina, os espectros da polianilina dopada e desdopada.

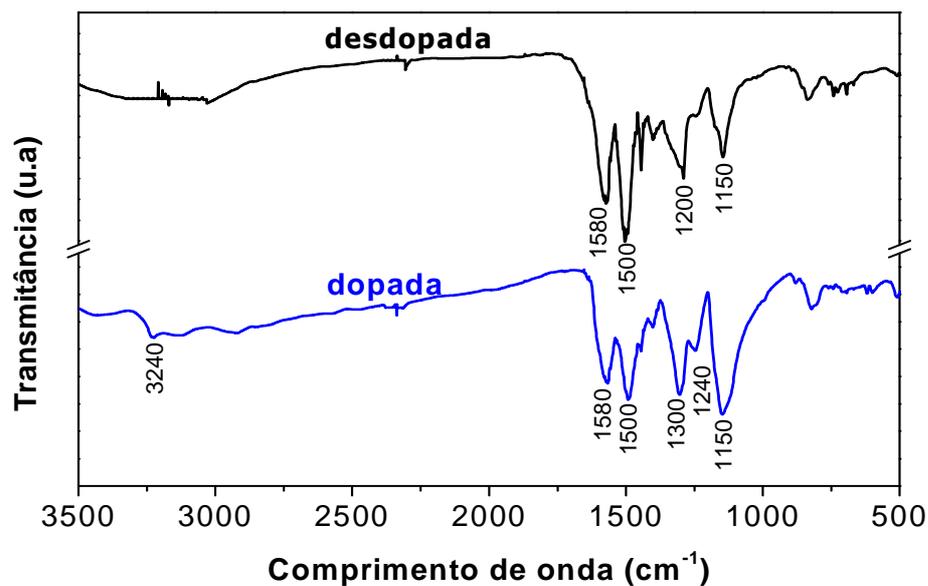
Nos espectros de FTIR, nas Figuras 4.1 (a) e (b), em torno de 3240 cm^{-1} aparecem duas bandas alargadas de diferentes intensidades, que são atribuídas à ligação de hidrogênio (H) e à vibração assimétrica *stretching* de $-\text{NH}_2$. Segundo Angelopoulos *et al.* [89], a ligação de H entre os sítios amina e iminas intercadeias, na polianilina base esmeraldina, resulta em uma conformação molecular na qual há uma torção dos anéis adjacentes, provocando uma estrutura menos planar entre os anéis benzóides e quinóides. Os picos de absorção em 1580 e 1500 cm^{-1} estão relacionados à deformação simétrica da ligação $\text{C}=\text{C}$ das formas quinóide e benzenóide dos anéis aromáticos, respectivamente.

O pico em 1300 cm^{-1} é atribuído a ligação *stretching* $\text{C}-\text{N}$ de aminas secundárias ligadas a grupos aromáticos, indicando que a polianilina está no estado dopado. A banda em 1240 cm^{-1} é característica da forma protonada condutora e interpretada como vibração *stretching* $(\text{C}-\text{N})^+$ na estrutura polarônica.

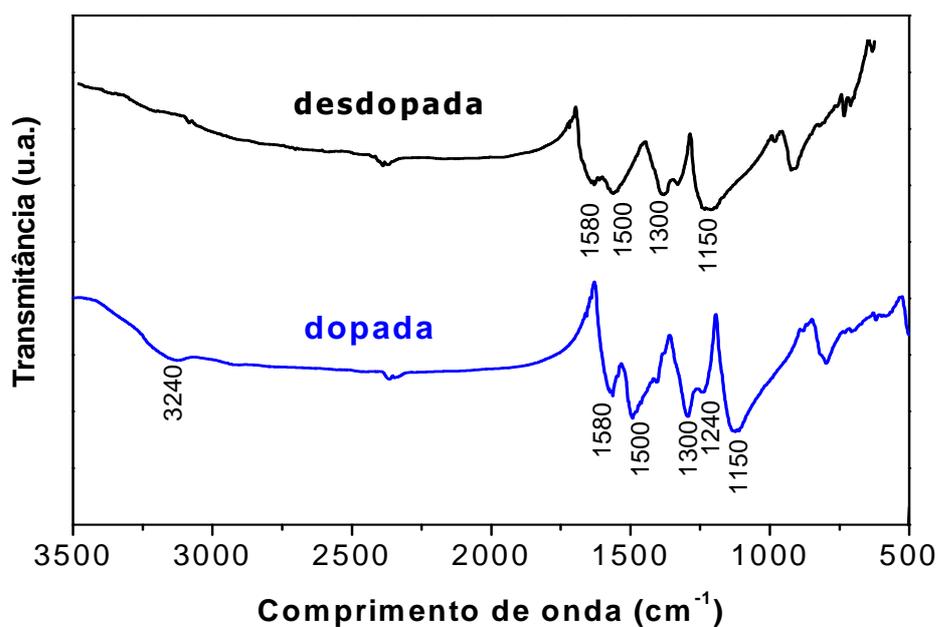
A banda localizada em 1150 cm^{-1} , está relacionada ao modo vibracional de aminas protonadas, indicando que os nitrogênios imina da polianilina dopada com HCl estão protonados. Observa-se um aumento expressivo dessa banda no espectro de FTIR obtido para a polianilina dopada, em relação a polianilina desdopada. Segundo Ping *et al.* [90], esse aumento da banda devido a dopagem da polianilina por protonação, deve-se ao efeito da carga positiva na cadeia polimérica, o qual induz um momento de dipolo elétrico.

As bandas menores que 1000 cm^{-1} (na região entre 800 e 500 cm^{-1}) são características de anéis benzênicos com substituições dentro e fora do plano, sendo

um indicativo que o polímero apresentou um crescimento das cadeias predominantemente linear [83].



(a)



(b)

Figura 4.1. Espectros de infravermelho da polianilina no estado de oxidação esmeraldina, dopada (sal) e desdopada (base) obtidas pelas sínteses: (a) *in-situ* e (b) interfacial.

Os espectros da polianilina, obtidos com as duas diferentes técnicas, estão de acordo com a literatura, embora apareçam pequenos deslocamentos (10 cm^{-1}) nas posições dos picos de absorção na região compreendida entre 600 e 1700 cm^{-1} . As diferenças de absorção observadas podem ser relacionadas às mudanças estruturais da polianilina, as quais estão relacionadas principalmente aos efeitos de interação entre anéis benzenóide/quinóide dos polímeros com seus dopantes [91].

4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL (UV-Vis)

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para avaliar as bandas de absorção e as transições eletrônicas da polianilina dopada e desdopada. A investigação das mudanças micro-estruturais da polianilina desdopada para dopada é muito interessante, uma vez que os ânions exercem uma forte influência sobre a condutividade e a eletroatividade dos filmes desse polímero quando depositados sobre a superfície do sensor, podendo influenciar em sua resposta quando exposto a um analito.

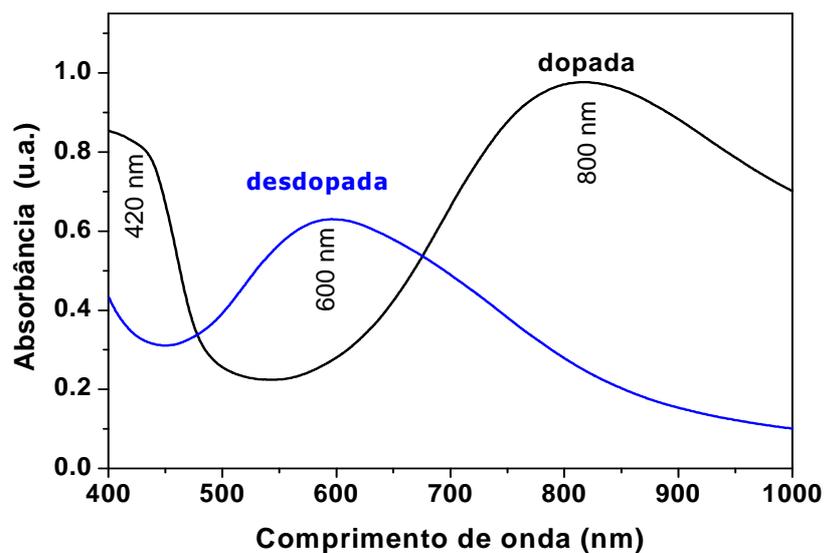
A Figura 4.2 (a) e (b) mostra os espectros ópticos da polianilina desdopada e dopada, obtidas, respectivamente, com as sínteses *in-situ* e interfacial. Os espectros foram obtidos com as soluções de polianilina preparadas para a deposição nos sensores de microcantilevers, sendo estas desdopadas. Para obter as soluções dopadas, utilizou-se HCl 1 mol/L ajustando-se o pH da solução para 2.

Nos espectros da polianilina desdopada, obtidas por meio de ambas as sínteses, uma banda foi observada a 600 nm , a qual está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides. A banda

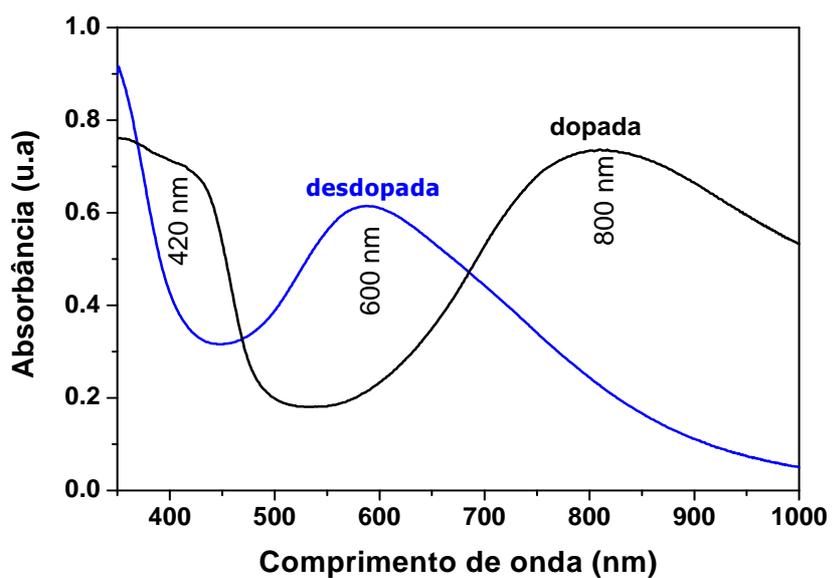
correspondente a esta transição não aparece no espectro obtido para a polianilina dopada, pois é convertida em cátions radicais poli(semiquinona) [92].

Com a dopagem da polianilina ocorrem modificações químicas como reações de oxidação e/ou redução e, o contra-íon (dopante) permanece na matriz polimérica. A estrutura molecular da polianilina, na forma base esmeraldina, consiste de duas unidades alternadas, grupos amina reduzidos (anel benzenóide) e grupos imina oxidados (anel quinóide). Na dopagem, a rede bipolarônica é instável e espontaneamente converte-se para uma rede polarônica por intermédio de uma reação redox interna, seguido pela separação dos polarons devido à repulsão de cargas eletrostática, resultando no sal de esmeraldina. As bandas polarônicas são observadas nas Figuras 4.2 (a) e (b) ao redor de 420 nm e de 800 nm. Há controvérsias em relação a este modelo, sendo a formação de bipolarons em polianilina mais aceita [93]. Todos os átomos de N são intermediários entre ligações simples e duplas e os anéis são intermediários entre benzenóides e quinóides. A polianilina no estado dopado é formada por cátions radicais de poli(semi-quinona) que originam uma banda de condução polarônica no meio da banda de energia proibida, responsável pela alta condutividade do polímero [94].

Por meio das Figuras 4.2 (a) e (b) foi possível observar o mesmo comportamento para as polianilinas obtidas com as diferentes sínteses. As pequenas diferenças nos níveis de dopagem entre as duas sínteses de polianilina, observadas no deslocamento do comprimento de onda na região de dopagem, podem ser atribuídas aos diferentes graus de protonação do polímero e, também, a algumas diferenças na conformação molecular [83,95].



(a)



(b)

Figura 4. 2: Espectros de UV-Vis da polianilina desdopada (base) e dopada (sal) obtidas pelas sínteses: (a) *in-situ*, (b) interfacial.

4.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma excelente ferramenta para avaliar a estrutura fina, a cristalinidade e a orientação dos polímeros. Nas Figuras 4.3 (a) e (b) são mostrados os difratogramas de raios X da polianilina dopada e desdopada em pó, obtida pelas sínteses *in-situ* e interfacial, respectivamente.

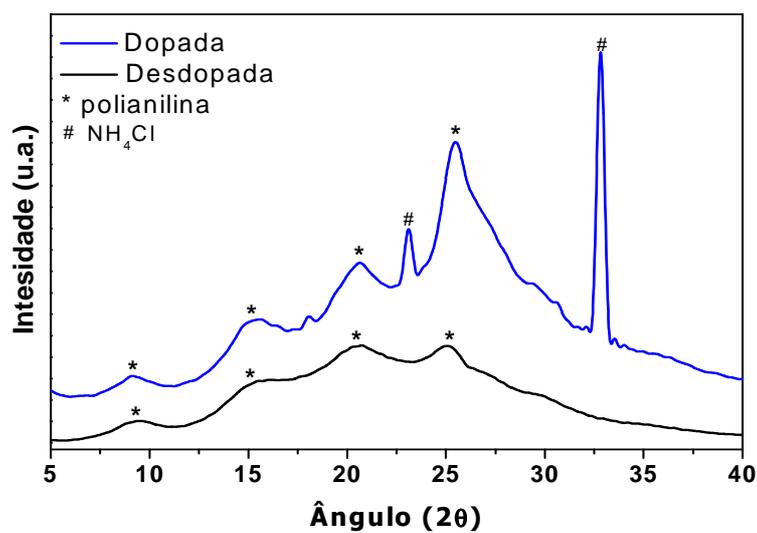
Pela análise desta Figura 4.3 observa-se a presença dos picos da polianilina 9, 15, 21 e 25°, cujas posições em 2θ estão em concordância com Galinani *et al.* [96] e Zhang *et al.* [104]. Em ambos os casos (*in-situ* e interfacial), as amostras desdopadas apresentam menor definição dos picos relativos à polianilina, indicando uma menor cristalinidade destas amostras. Uma melhor definição dos picos da polianilina foi observada para as amostras dopadas com HCl 1mol/L, fato que está de acordo com a literatura [34 e 97], que sugere que a dopagem com HCl aumenta a cristalinidade da polianilina.

Nos difratogramas da Figura 4.3 (a) verifica-se que a dopagem favoreceu uma melhor definição dos picos da amostra dopada com aumento da área dos mesmos, principalmente no pico em aproximadamente 25°, sugerindo que houve um favorecimento da cristalização para estes planos. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 4.3 (b) para as amostras interfaciais, que com a dopagem houve um aumento da área do pico em 2θ igual a 25°.

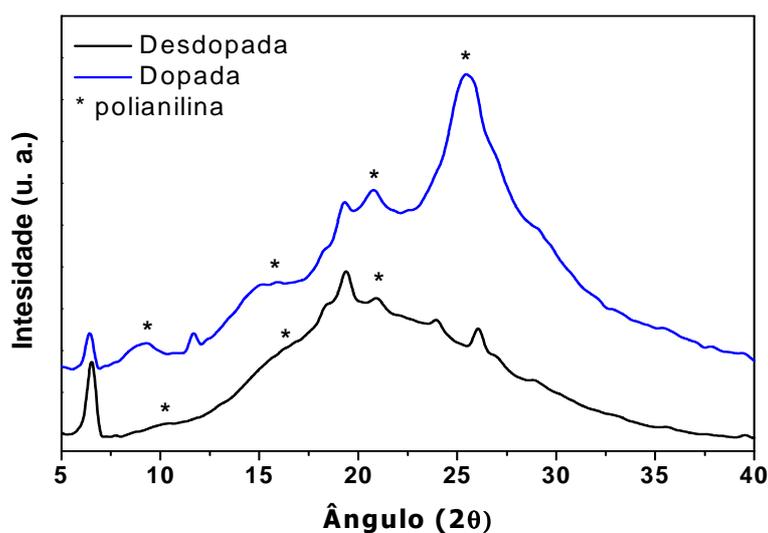
Para ambos os métodos de obtenção da polianilina empregados no presente trabalho, observa-se a presença de impurezas decorrentes do método de síntese. No caso da polianilina dopada *in-situ*, verifica-se que além dos picos característicos da polianilina estão presentes picos referentes à fase secundária de cloreto de amônio (NH_4Cl) de acordo com a ficha número 010722378 do *Joint Committee on*

Powder Diffraction Standards (JCPDS). Esta fase secundária pode ter ocorrido devido à reação em solução aquosa dos íons amônio e cloreto, provenientes do persulfato de amônio e do ácido clorídrico, respectivamente. Para a polianilina interfacial Figura 4.3 (b), observa-se a presença de impurezas para a amostra dopada e desdopada que apresentam picos nas regiões próximas aos picos de estruturas com composição estequiométrica próximas ao sulfato de amônio, porém não foi possível afirmar a composição das fases encontradas com a consulta ao banco de dados JCPDS para este material.

Correlacionando com a morfologia do polímero obtida por microscopia eletrônica de varredura e por emissão de campo (FE-MEV), item 4.2.1, verifica-se que a polianilina obtida por meio da síntese *in-situ* apresentou uma morfologia granular, enquanto que obtida pela síntese interfacial demonstrou a formação de nanofibras. Dessa forma, verifica-se na Figura 4.3 (b) um pico fino e intenso em $6,5^\circ$, o qual indica a presença de nanofibras de polianilina ordenadas. Em trabalho realizado por Yin *et al.* [98], os autores também observaram a presença do pico em cerca 6.5° em amostras de nanofibras de polianilina. Ao mesmo tempo, verificaram que o pico em 2θ igual a 21° , deve-se à periodicidade paralela da cadeia do polímero, e o pico 2θ igual a 19° esta relacionado com as nanofibras de polianilina, também observado no presente trabalho. Esta diferença pode resultar a partir a orientação parcial de cadeias de polímero ao longo da direção das fibras.



(a)



(b)

Figura 4.3: Difratoogramas de raios X da polianilina dopada (sal) e desdopada (base) obtidas pelas sínteses: (a) *in-situ* e (b) interfacial.

4.1.4. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A dopagem da polianilina pode ocorrer por meio de reações de oxidação e/ou redução, causando um aumento na condutividade elétrica em até dez ordens de

grandeza [105]. O acompanhamento desse aumento na condutividade do polímero após sua dopagem, por meio de medidas de quatro pontas, é muito importante para avaliar a eficiência do dopante.

Para as medidas de condutividade das polianilinas em pó dopadas com HCl, obtidas nas diferentes sínteses, foram usadas pastilhas prensadas a 25 °C.

Os valores de condutividade, Tabela 4.1, demonstram uma maior condutividade da polianilina obtida com a síntese interfacial que a obtida com a síntese *in-situ*. A temperatura de síntese foi o fator que influenciou a diferença de condutividade, sendo utilizadas temperaturas de 0 °C e 25 °C para a *in-situ* e interfacial, respectivamente. Esses resultados indicam que foi possível obter a polianilina com características adequadas de dopagem com a síntese a temperatura ambiente. Os valores de condutividade obtidos na Tabela 4.1 foram similares aos da literatura, onde Stejskal e Gilbert [34] avaliaram 59 amostras de polianilina dopada com HCl a temperatura ambiente e obtiveram uma condutividade média de 4,4 (\pm 1,7) S cm⁻¹.

Chaudhari e Kelkar [99] analisaram, por meio de difração de raios X, a polianilina dopada com HCl e, observaram que a porcentagem de polianilina cristalina aumentou após a dopagem e, esse aumento, foi proporcional à condutividade. O aumento da condutividade elétrica na polianilina aumentou a sensibilidade dos sensores de microcantilever que utilizam esse polímero dopado como camada sensível (resultados mostrados no item 4.5.6). Além disso, os sensores baseados em camadas poliméricas apresentam, sobre os tradicionais sensores baseados em semicondutores, a vantagem de trabalharem em temperatura ambiente. Essas características aliadas à facilidade da síntese da polianilina, à facilidade de seu processamento e à relativa estabilidade da sua

condutividade elétrica tornaram esse polímero um dos mais pesquisados para aplicações em sensoriamento.

Tabela 4. 1: Condutividade elétrica da polianilina obtida pelas sínteses: interfacial e *in-situ*.

Sínteses	Condutividade elétrica ($S\ cm^{-1}$)
<i>In-situ</i>	$9,7 \pm (1,0)$
Interfacial	$14,3 \pm (0,2)$

4.2. Caracterização das superfícies de silício não funcionalizadas e funcionalizadas com um filme de polianilina

No item 4.2. são apresentados os principais resultados, bem como as discussões provenientes dos experimentos, de deposição dos filmes de polianilina sobre a superfície do microcantilever de silício, utilizando a polianilina obtida pelas duas diferentes sínteses químicas.

A funcionalização é a etapa mais importante no desenvolvimento de um sensor de microcantilever. Para que a funcionalização seja eficiente é necessário que haja o controle da deposição para a obtenção de um filme uniforme sobre a superfície do substrato que se pretende utilizar.

As superfícies do microcantilever com e sem funcionalização foram caracterizadas com as técnicas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura e por emissão de campo (FE-MEV), microscopia óptica e microscopia de força atômica (AFM). Cabe ressaltar que os filmes analisados foram dopados com HCl 1mol/L após a deposição sobre a superfície do microcantilever.

4.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E POR EMISSÃO DE CAMPO (FE-MEV)

A Figura 4.4 mostra as micrografias em alta resolução obtidas, por meio da técnica de FE-MEV, da superfície do microcantilever, (a) sem funcionalização e, funcionalizada com diferentes técnicas: sonda termoelástica (síntese interfacial) (b), *spin-coating* (síntese interfacial) (c) e síntese *in-situ* (d). Pôde-se observar a superfície lisa do microcantilever de silício, sem funcionalização, na Figura 4.5 (a). Enquanto que, nas Figuras 4.4 (b), (c) e (d), pôde-se observar a deposição, sobre a superfície do microcantilever, de um filme de polianilina. A funcionalização do microcantilever, por meio da técnica de sonda termoelástica, mostrou a formação de um filme de polianilina mais grosso e liso (Figura 4.4 (b)) e a funcionalização com a técnica de *spin-coating* mostrou a formação de um filme de polianilina uniforme sobre a superfície do microcantilever (Figura 4.4 (c)). Já, o filme de polianilina depositado na superfície do microcantilever com a síntese *in-situ* mostrou uma morfologia em forma de bastonetes, com largura de aproximadamente 100 nm (Figura 4.4 (d)).

Pôde-se observar também que somente com a técnica de *spin-coating* foi possível obter um filme de polianilina em apenas um dos lados da superfície do microcantilever (lado que contém a ponta, vide item 4.2.4). A funcionalização do microcantilever com um filme fino de polímero em somente um dos lados é muito importante, devido o controle da adsorção das moléculas sobre sua superfície. Segundo Lang e Gerber [100] a adsorção de moléculas na superfície (funcionalizada em somente um lado) irá resultar em uma deflexão para cima ou para baixo devido à formação da tensão na superfície entre o lado funcionalizado e o não funcionalizado. Se a situação oposta ocorrer, ou seja, quando ambos os lados

do microcantilever (superior e inferior) são funcionalizados, ambos os lados estarão expostos a uma tensão de compressão predominante na superfície inferior do microcantilever e, também, uma tensão de tração na superfície superior. Por esta razão, é extremamente relevante ter-se uma funcionalização adequada da superfície, de modo que o lado não funcionalizado não apresente resposta na exposição a um analito, nas medidas de deflexão do sensor de microcantilever em modo estático.

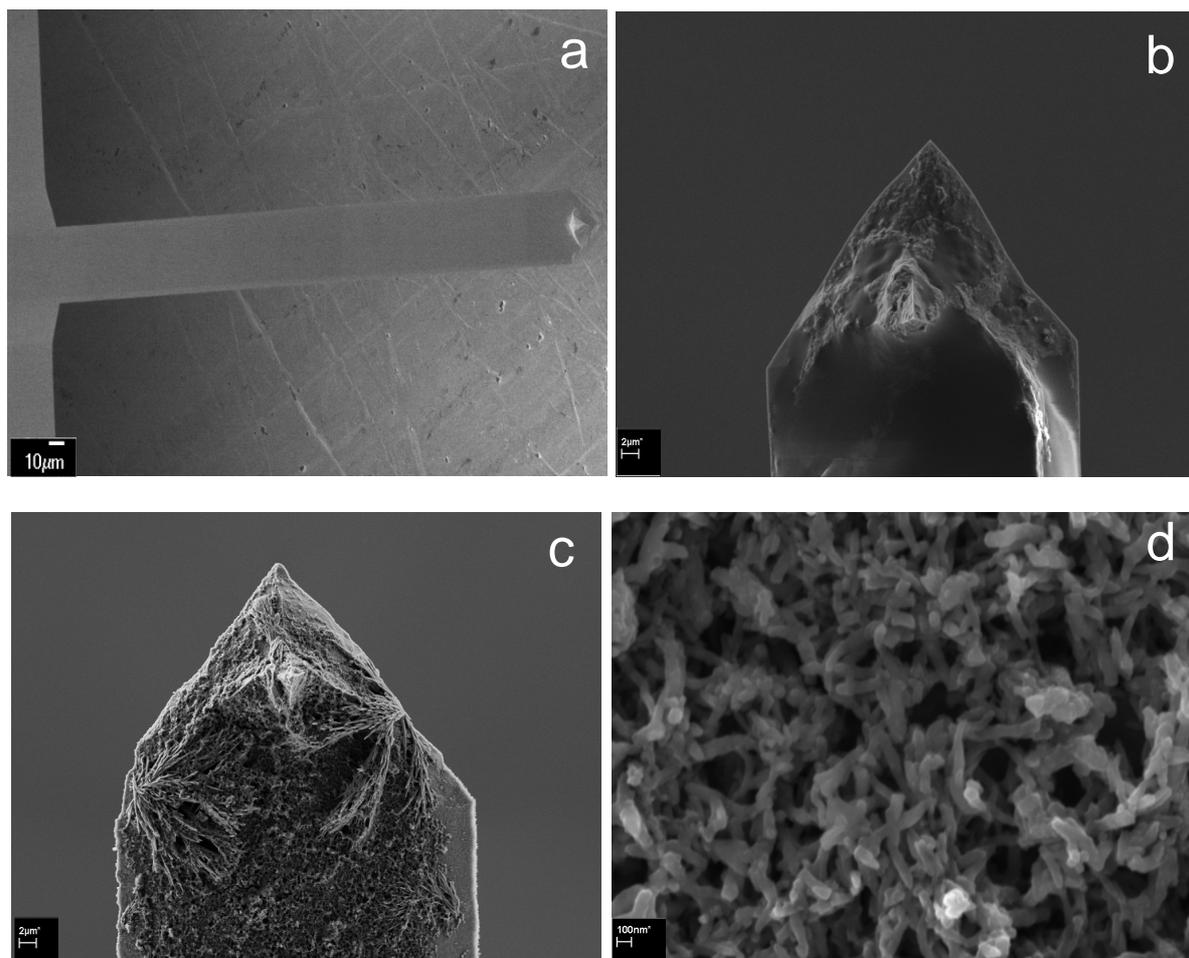
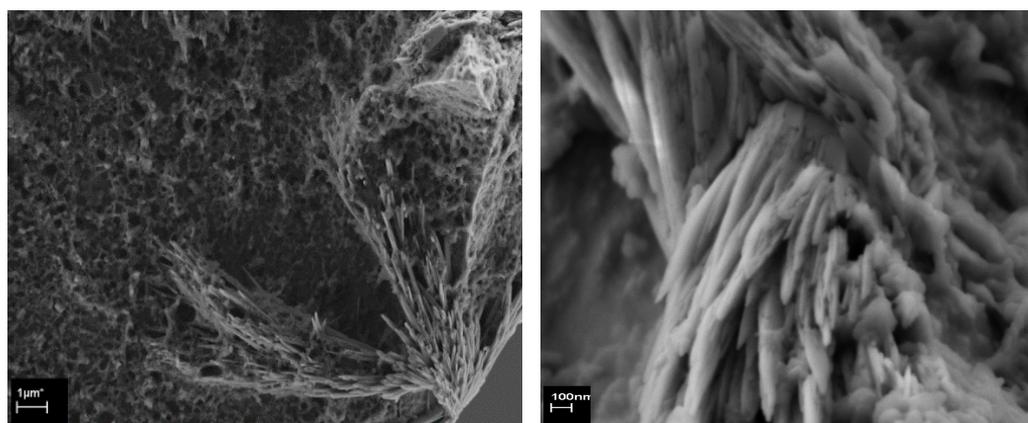


Figura 4.4: Micrografias da superfície do microcantilever (a) sem funcionalização (10 μm), (b) funcionalizada com polianilina por meio da técnica de sonda termoelástica (síntese interfacial) (1 μm), (c) funcionalizada com polianilina por meio da técnica de *spin-coating* (síntese interfacial) (1 μm) e (d) funcionalizada com polianilina por meio da síntese *in-situ* (síntese *in-situ*) (100 nm).

A síntese interfacial, por ter procedimento experimental simples e produzir fibras com diâmetros de aproximadamente 30 nm, vem sendo bastante utilizada como uma excelente técnica para a obtenção de nanofibras [101-102], nanotubos [103] e micro/nanoesferas [104]. Na Figura 4.5 (a) e (b), foi possível verificar a formação de nanofibras, com diâmetros menores que 100 nm, sobre a superfície de

silício do microcantilever. O aumento da área superficial com as nanofibras é extremamente atraente para a sua utilização como camada sensível em sensores, pois, torna mais eficiente a interação com o analito, aumentando a sensibilidade do sensor na detecção de pequenas variações do analito.

Segundo Mattoso [105] as polianilinas com estruturas fibrilares apresentam maior resistência mecânica que as granulares. Dessa forma, como o sensor de microcantilever desenvolvido neste trabalho é mecânico, a camada ativa de polianilina obtida com a síntese interfacial mostrou as melhores características morfológicas para a aplicação como camada sensível, uma vez que por meio desta síntese foram obtidas polianilinas na forma fibrilar.



(a)

(b)

Figura 4.5: Micrografias da deposição do filme de polianilina (síntese interfacial) pela técnica de *spin-coating* sobre a superfície do microcantilever. (a) com 1 μm de aumento e (b) com 100 nm de aumento.

4.2.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Por meio da técnica de AFM foi possível avaliar a influência de diferentes tipos de limpeza na superfície do microcantilever, Figura 4.6. Foi investigado o uso da limpeza por meio de plasma (Figura 4.6 (a) e (b)) e por meio da solução “piranha” (Figura 4.6 (b)). Foi avaliada, também, a influência de duas técnicas de deposição, sonda termoelástica (Figura 4.7 (a)) e *spin-coating* (Figura 4.7 (b)), na morfologia do filme de polianilina formado na superfície do microcantilever.

Por meio das imagens de AFM na Figura 4.6, foi possível observar que a superfície do silício (microcantilever) limpa com solução “piranha” apresentou uma rugosidade (Rms) de $2,0 \pm 0,3$ nm (Figura 4.6 (a)), enquanto que a limpa por plasma foi de $45,3 \pm 4,9$ nm (Figura 4.6 (b)), sendo estes valores obtidos da média da rugosidade de 3 imagens. Dessa forma, verificou-se que o tipo de limpeza da superfície do microcantilever influencia grandemente a rugosidade do substrato de silício, sendo que a superfície limpa com o plasma apresentou a maior rugosidade.

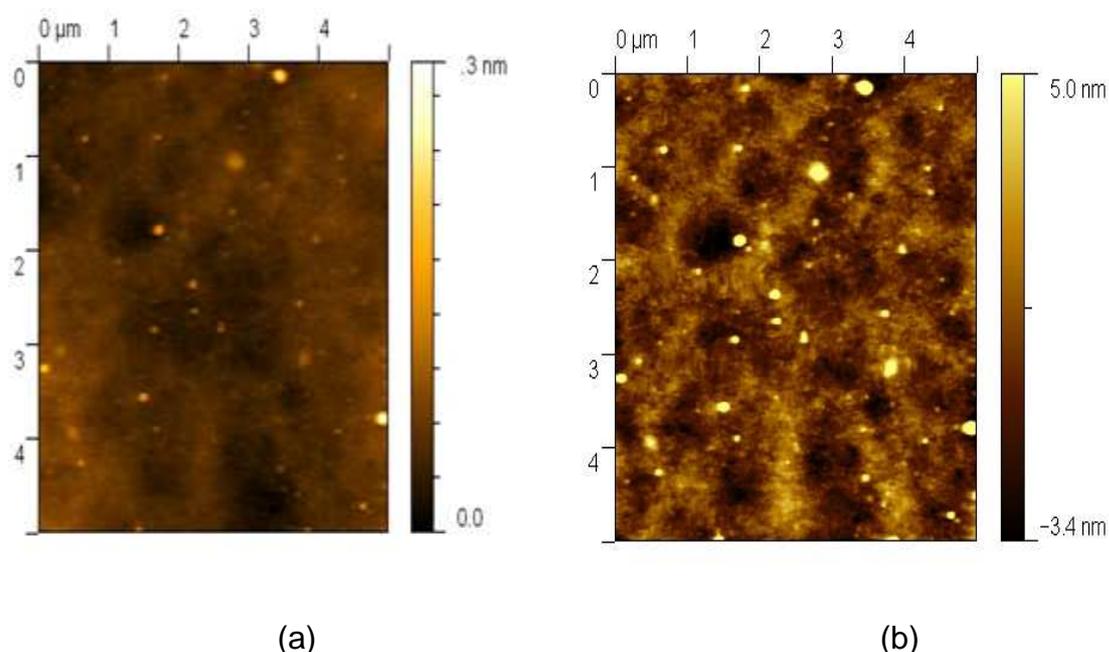


Figura 4. 6: Imagens em 2D dos diferentes modos de limpeza das superfícies dos microcantilevers: (a) solução “piranha” e (b) plasma, (área = $25 \mu\text{m}^2$).

Na funcionalização dos microcantilever, pôde-se observar por meio das imagens da Figura 4.7, que ambos os filmes de polianilina (síntese interfacial) depositados com as diferentes técnicas (*spin-coating* e sonda termoelástica) sobre o microcantilever, formaram uma camada uniforme o que é muito importante para a construção de um sensor de microcantilever, pois a uniformidade do filme depositado tem grande influência na sensibilidade do sensor. As rugosidades (Rms) dos filmes de polianilina depositados sobre o microcantilever foram de $152,0 \pm 9,7$ e $79,4 \pm 7,8$ nm, respectivamente, com o uso da técnica de sonda termoelástica (Figura 4.7 (a)) e da técnica de *spin-coating* (Figura 4.7 (b)), considerando uma área de $100,0 \mu\text{m}^2$. Deste modo, verificou-se que a metodologia empregada para a deposição dos filmes de polianilina interfere fortemente na rugosidade dos mesmos.

Os resultados de rugosidade obtidos das imagens dos filmes de polianilina dopados com HCl, realizados com a técnica de AFM, Figura 4.7 (a) e (b), corroboram com os resultados de condutividade elétrica. Foi observada uma menor rugosidade para a polianilina dopada depositada com a técnica de *spin-coating*, indicando uma maior homogeneidade e ordenamento dos grãos de polianilina neste filme. De acordo com Mattoso *et al.* [105], agregados poliméricos mais ordenados molecularmente apresentam poucos defeitos que possam interromper a conjugação da cadeia polimérica, levando a maior condutividade da amostra.

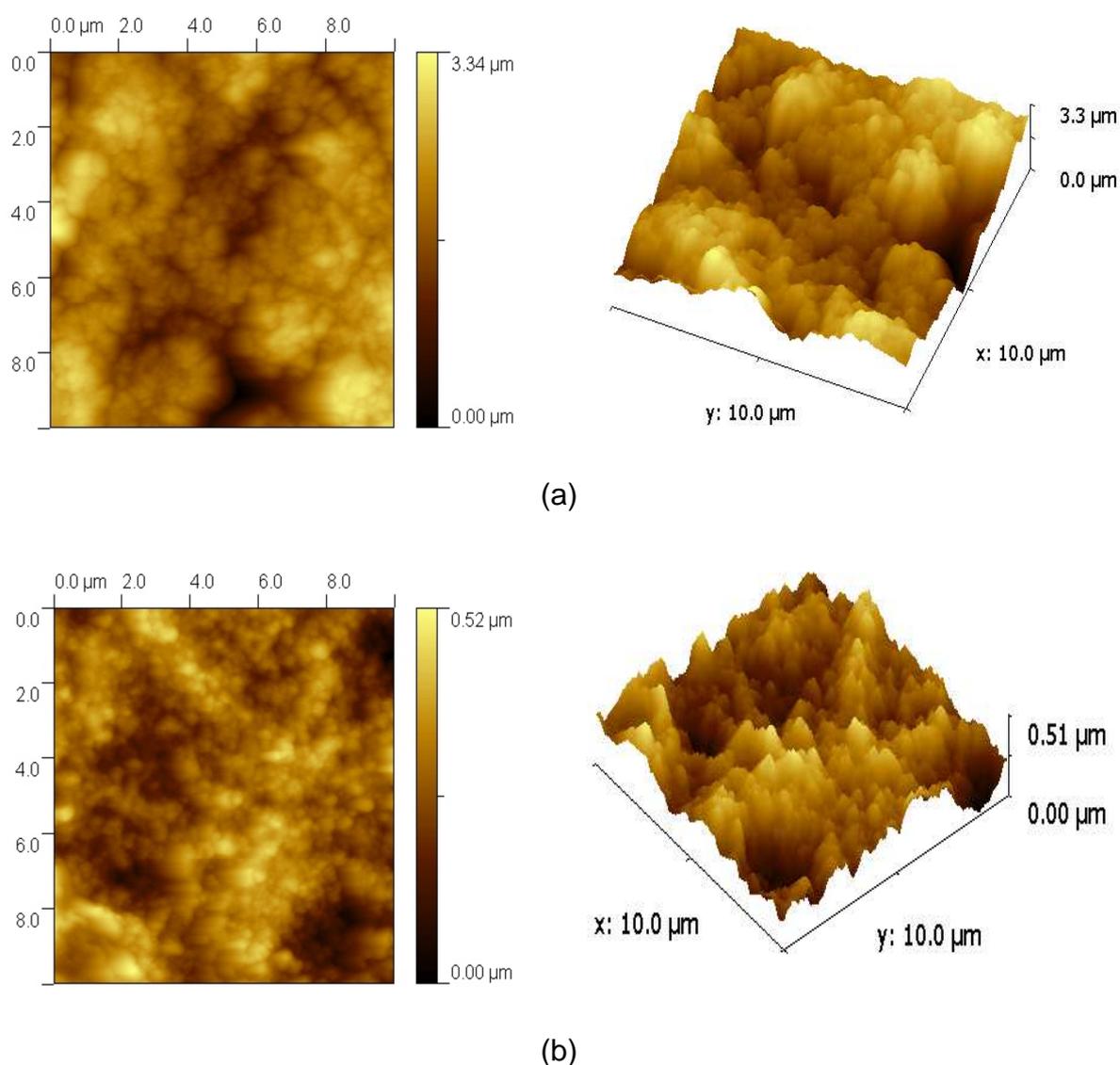


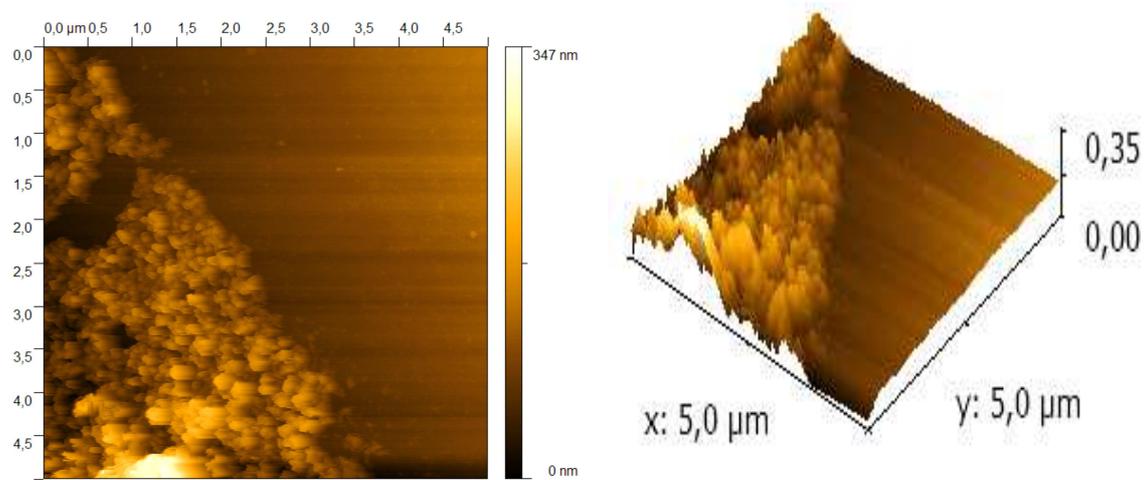
Figura 4.7: Imagens em 2D e 3D dos microcantilevers funcionalizados com polianilina (síntese interfacial) por meio das técnicas: (a) sonda termoelástica e (b) *spin-coating* (área= $100\mu\text{m}^2$).

A medição e o controle da espessura são essenciais, visto que esse parâmetro tem papel fundamental na sensibilidade dos sensores que utilizam polímeros condutores como camada sensível. Sendo assim, foi investigada a influência da metodologia de limpeza do microcantilever, com solução “piranha” (Figura 4.8 (a)) e com plasma (Figura 4.8 (b)), na espessura dos filmes de polianilina, depositados

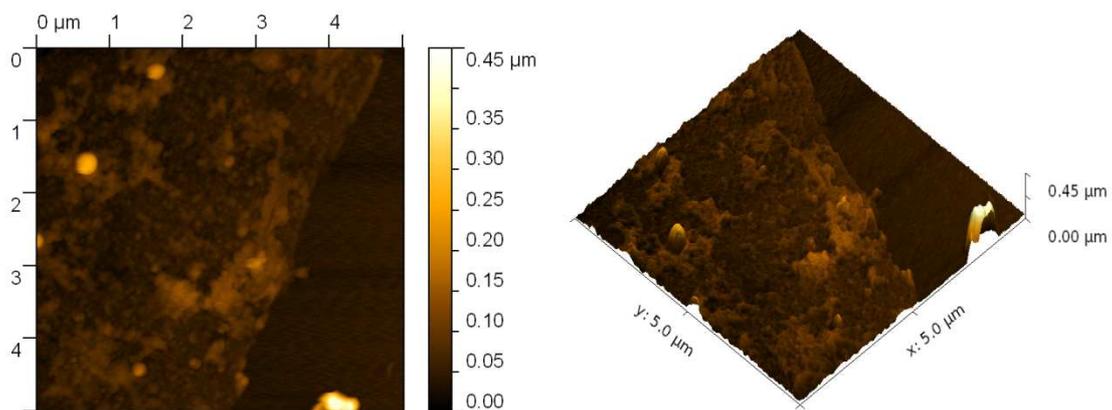
com a técnica de *spin-coating*, sobre a sua superfície. A técnica de deposição por *spin-coating*, do filme de polianilina sobre o microcantilever, foi escolhida para o estudo de espessura por ter apresentado a menor rugosidade, Figura 4.7 (b).

As imagens topográficas da Figura 4.8 foram feitas na interface entre o microcantilever e o filme de polianilina, sendo que a Figura 4.8 (a) é referente à deposição do filme de polianilina no substrato limpo por solução “piranha” e, a Figura 4.8 (b) é referente à deposição de polianilina no substrato limpo por plasma. Para esse experimento, metade da superfície do microcantilever foi protegida, para que a funcionalização fosse realizada, somente na outra metade. Assim, sendo possível realizar uma imagem entre a interface dos dois materiais. A espessura dos filmes de polianilina foi calculada na região de “degrau” formado entre o filme do polímero e o microcantilever. A espessura dos filmes de polianilina obtida sobre a superfície limpa com solução “piranha” foi de 88 ± 3 nm (Figura 4.8 (a)) e para superfície limpa por plasma foi de $64,0 \pm 2,5$ nm (Figura 4.8 (b)). Portanto, foi observada que a espessura do filme fino de polianilina formado sobre o microcantilever foi menor na superfície limpa com plasma.

Pôde-se observar, por meio do estudo de espessura, que os filmes de polianilina nos substratos limpos com diferentes metodologias mostraram espessura nanométrica. De acordo com as definições de nanotecnologia [106] apesar do microcantilever não estar compreendido em um escala nanométrica, pôde-se considerar, devido a camada ativa do sensor (filme de polianilina) estar em uma escala nanométrica, o sensor de microcantilever como um nanosensor. Esta consideração está embasada no fato do filme polimérico desempenhar um papel fundamental na resposta de deflexão do microcantilever (resultados demonstrados no item 4.5 e 4.6).



(a)



(b)

Figura 4. 8: Imagens em 2 e 3D, da interface entre o silício e o filme de polianilina obtido da síntese interfacial, depositado com a técnica de *spin-coating* sobre as superfícies limpas com: (a) solução “piranha” e (b) plasma.

4.2.3. ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato foram usadas para mostrar as modificações superficiais, definindo as propriedades de molhamento das superfícies não funcionalizadas e funcionalizadas com filme fino de polianilina. A molhabilidade de uma superfície depende das interações moleculares entre os fluidos (por exemplo, líquido e vapor) e o substrato sólido. Assim, o ângulo de contato representa uma medida da linha de contato comum para as três fases, Figura 4.9 (a). Nas superfícies hidrofílicas, o espalhamento da gota de água é menor que 90 graus (maior molhabilidade), enquanto que nas superfícies hidrofóbicas este é acima de 90 graus (menor molhabilidade) [107].

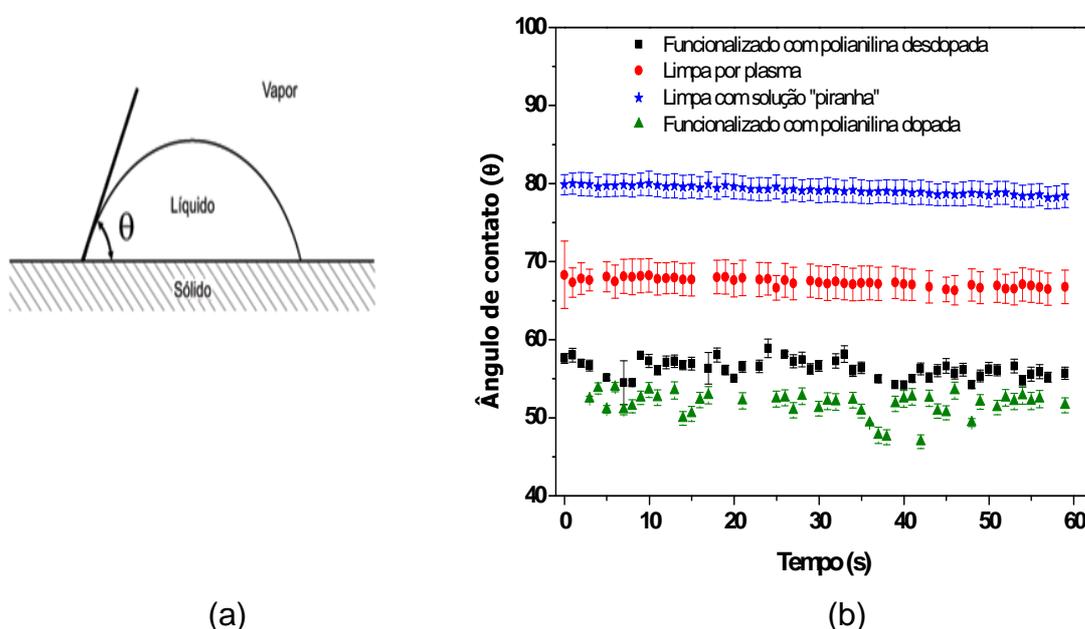


Figura 4. 9: (a) Ilustração do ângulo de contato para uma gota molhante sobre uma superfície sólida [108] e (b) valores de ângulo de contato das superfícies limpas de diferentes modos e funcionalizadas com polianilina (na forma dopada e desdopada).

As superfícies de silício do microcantilever, sem funcionalização, submetidas aos tratamentos de limpeza, de acordo com os métodos e procedimentos experimentais mostrados no item 3.2.2, foram avaliadas por meio da técnica de ângulo de contato (Figura 4.9 (b)). Este estudo foi conduzido para investigar a influência da metodologia de limpeza na hidrofobicidade da superfície do microcantilever, uma vez que em superfícies mais hidrofílicas há maior adsorção e uniformidade dos filmes poliméricos. Por meio deste estudo, pôde-se observar um valor de ângulo de contato de 79 ± 1 graus para a superfície limpa com solução “piranha” e de 68 ± 1 graus para a limpa com plasma. Assim, a metodologia de limpeza da superfície do microcantilever influenciou o valor do ângulo de contato, sendo obtido um valor menor na superfície limpa com plasma, indicando que esta limpeza tornou a superfície mais hidrofílica.

Foram então avaliadas, por ângulo de contato, as superfícies do microcantilever funcionalizadas com polianilina após a limpeza por meio de plasma. Neste estudo, a polianilina foi obtida por meio da síntese interfacial e, utilizou-se a técnica de *spin-coating* para a funcionalização do microcantilever. Os microcantilevers foram funcionalizados com polianilina desdopada e, dopada com HCl 1 M. Foi observado um valor de ângulo de contato maior para a superfície funcionalizada com polianilina desdopada (58 ± 1 graus) que para a superfície funcionalizada com polianilina dopada (53 ± 1 graus), indicando uma maior hidrofobicidade da superfície funcionalizada com a polianilina dopada (Figura 4.9 (b)). Esta maior hidrofobicidade pode ser atribuída à natureza iônica da dopagem, pois a mesma resulta da protonação dos átomos de nitrogênio imina do polímero para produzir radical cátion poli(semi-quinona), no qual ambas as cargas e os spins são

deslocados ao longo da cadeia polimérica [94] (Tabela 4.1). Segundo Liu *et al.* [109] a polianilina dopada é mais higroscópica que a desdopada, pois a absorção de água na superfície resulta em alta energia superficial e polaridade. Este efeito higroscópico também foi observado na resposta do sensor de microcantilever funcionalizado com polianilina dopada, o qual apresentou uma sensibilidade duas vezes maior que o sensor desdopado a UR (%) (resultados mostrados no item 4.5.6).

Foram avaliadas, também, por meio da técnica de ângulo de contato, as superfícies do microcantilever funcionalizadas com polianilina após a limpeza com solução “piranha”. A polianilina foi obtida por meio da síntese interfacial e, foi testada a influência das duas técnicas de funcionalização, sonda termoelástica e *spin-coating*, no valor do ângulo de contato. Foi observado um valor maior de ângulo de contato para a superfície do microcantilever funcionalizada com *spin-coating* (58 ± 1 graus) que com a sonda termoelástica (46 ± 1 graus). Pôde-se observar valores de ângulo de contato bastante próximos para as superfícies limpas com plasma e solução “piranha”, quando funcionalizadas com polianilina por *spin-coating*.

Também observou-se valores de ângulo de contato menores para as superfícies do microcantilever funcionalizadas com polianilina, em relação às superfícies sem funcionalização. Essa diminuição indica um aumento da hidrofiliabilidade da superfície com a funcionalização, ou seja, a hidrofiliabilidade está relacionada à rugosidade dos filmes de polianilina depositados sobre a superfície de silício.

Zhan *et al.* [110] avaliaram o ângulo de contato (com água) de filmes nanoestruturados de polianilina dopada com ácido fosfórico. Os autores obtiveram

um valor de ângulo de contato de 32 graus, o que indica um comportamento hidrofílico do filme de polianilina nanoestruturado. Este resultado foi mais hidrofílico que o observado para a polianilina neste trabalho, mostrando que a camada sensitiva escolhida para funcionalização dos microcantilevers apresenta alta molhabilidade, que é desejável no desenvolvimento de sensores para detecção de umidade e vapores.

4.2.4. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica foi utilizada para observar as diferenças nas superfícies ativa (funcionalizada com polianilina por *spin-coating*) e passiva (lado sem funcionalização) de um microcantilever. A superfície do microcantilever, antes da funcionalização, foi limpa com plasma.

Observou-se que a superfície não funcionalizada tem um aspecto liso e uniforme (Figura 4.10 (a)), diferente da superfície funcionalizada com filme de polianilina por meio da técnica de *spin-coating* (Figura 4.10 (b)). Este experimento evidencia a eficiência da deposição de polianilina, em apenas um dos lados do microcantilever, por *spin-coating*.

Bietsch *et al.* [111] observaram, por microscopia óptica, o aspecto morfológico da deposição, por *Ink jet printing*, de monocamadas de alcanotóis em um arranjo de microcantilevers. Os autores visualizaram que a maioria dos filmes pareceu ser mais espesso nas bordas e mais fino no centro devido aos efeitos de secagem, sendo que o filme depositado apresetou uma espessura de 0,4 a 1,4 μm . Assim, sendo de fundamental importância para evitar

que as gotas ultrapassem para o lado oposto do cantilever. Este aspecto não foi observado no microcantilever funcionalizado com polianilina, desenvolvido neste trabalho, somente foi verificado que o filme depositado não apresenta diferença de espessura entre as bordas e o centro da superfície do microcantilever.

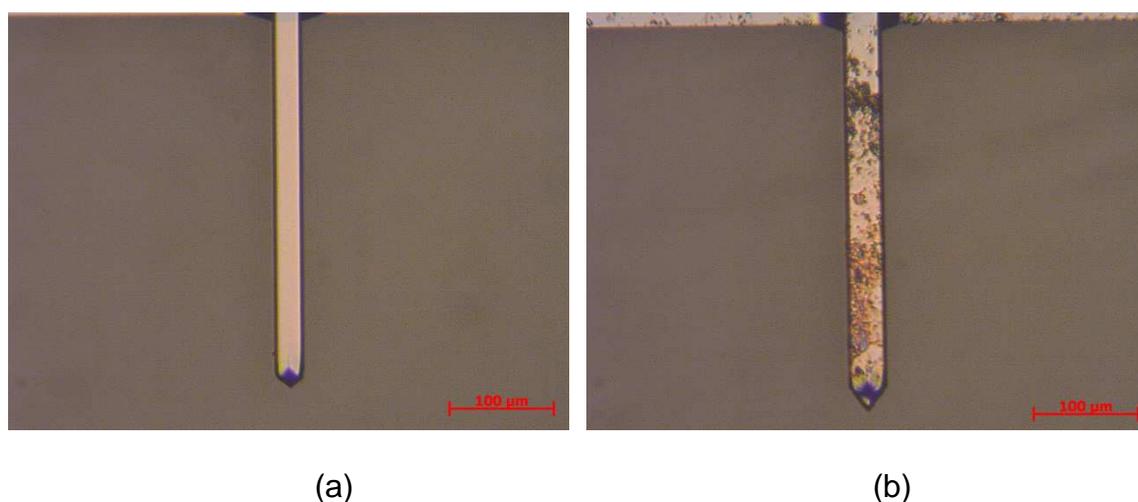


Figura 4. 10: Imagens de microscopia ótica das superfícies dos microcantilevers: (a) lado sem funcionalização e (b) lado funcionalizado com polianilina pela técnica de *spin-coating* (imagens com aumento de 200 vezes).

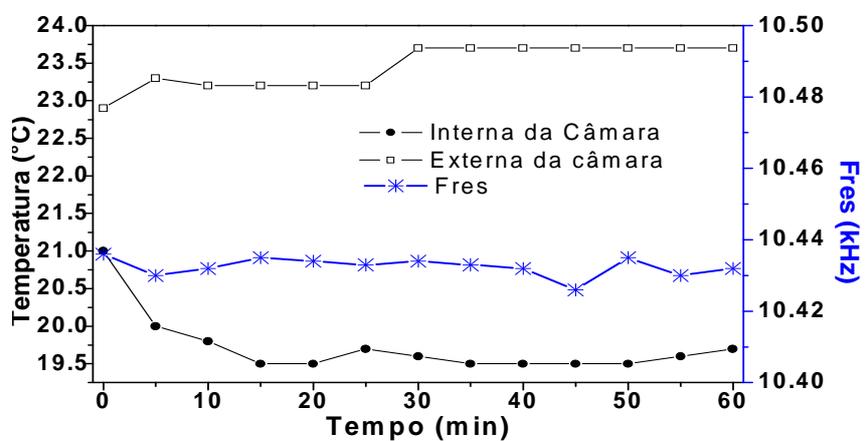
4.3. Avaliação da frequência de ressonância (f_{res}) dos microcantilevers

Foram avaliadas as frequências de ressonância de todos os microcantilever utilizados neste trabalho, a fim de verificar se suas frequências estavam na faixa indicada pelo fabricante ($4,0-17,0 \pm 13,0$ kHz). Só foram utilizados os microcantilevers cuja frequência estava na faixa de 10-12 kHz, a qual foi escolhida para o desenvolvimento do sensor de microcantilever, para que não houvesse influencia da frequência de ressonância na deflexão dos microcantilevers.

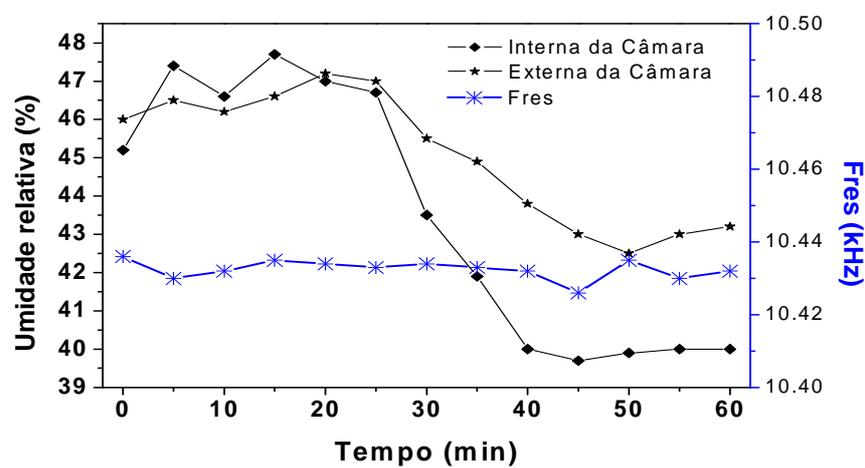
4.3.1. MICROCANTILEVER SEM FUNCIONALIZAÇÃO

Realizaram-se testes com o sistema da câmara de acrílico acoplada ao *scanner* piezoelétrico contendo o microcantilever, para avaliar o tempo necessário para estabilização do sistema de leitura de deflexão do microcantilever, após duas horas da inicialização do AFM. Nestes experimentos, a temperatura, a UR (%) e a deflexão dos microcantilevers sem funcionalização foram monitoradas. A constante de mola e sensibilidade de deslocamento obtida para o microcantilever sem funcionalização foi de 0,07 N/m e 109,02 nm/V, respectivamente.

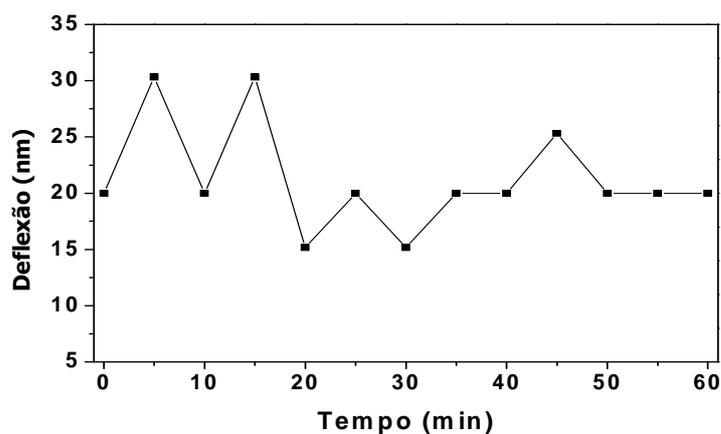
A temperatura e a UR (%) internas e externas da câmara foram avaliadas durante 60 minutos com um sensor comercial, sendo possível observar que a partir de 30 minutos após o início das medidas os valores de deflexão (Figura 4.11 (c)) e de temperatura interna e externa (Figura 4.11 (a)) permaneceram estáveis. Enquanto que os valores de UR (%) ficaram estáveis após 40 minutos do início das medidas (Figura 4.11 (b)). A f_{res} manteve-se constante durante todo o tempo analisado (11,54 kHz), com um desvio padrão de $\pm 2,6$ Hz. Dessa forma, verificou-se que os experimentos podem ser iniciados após 40 minutos de estabilização do sistema, para evitar oscilações nas medidas experimentais. Verificou-se também, que nestas condições de temperatura (20 °C) e UR (50 %), o microcantilever sem funcionalização apresentou uma mínima variação na deflexão (Figura 4.11 (c)).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11: Avaliação do comportamento dos microcantilevers sem funcionalização durante 60 minutos na câmara de medida: (a) frequência de ressonância (f_{res}) com a

temperatura, (b) frequência de ressonância (f_{res}) com a UR (%) e (c) deflexão a 20 °C e 50% de UR (%).

4.3.2. MICROCANTILEVERS FUNCIONALIZADOS

Foi investigada a influência dos métodos de funcionalização, sonda termoelástica e *spin-coating*, na f_{res} (kHz) dos microcantilevers. Foi possível verificar que os microcantilevers funcionalizados com filme de polianilina dopada com HCl 1M, com os dois métodos de deposição estudados, apresentaram uma diminuição na f_{res} após a funcionalização (Tabela 4.2). Foi avaliada, também, a constante de mola e a sensibilidade de deslocamento dos microcantilevers, ou seja, a deflexão mínima do microcantilever no modo estático ou a amplitude de vibração no modo dinâmico (Tabela 4.2), uma vez que esses parâmetros influenciam grandemente a f_{res} do microcantilever. Outros parâmetros que também devem ser considerados são: fator de qualidade e a geometria da haste, os quais são fornecidos pelo fabricante.

Os valores de massa de cada microcantilever funcionalizado foram calculados por meio da equação 2.5, descrita no item 2.2 são mostrados na Tabela 4.2. Foi observado um aumento de massa nos microcantilevers funcionalizados devido à deposição do polímero condutor, sendo este efeito também reportado por Boisen *et al.* [13]. Quando a frequência de ressonância diminui, tem-se um aumento da massa do microcantilever. Foi observada na Tabela 4.2, uma maior massa de polímero depositado no microcantilever por meio de sonda termoelástica do que com a técnica de *spin-coating*, devido à formação de um filme mais espesso do polímero condutor que foi observado nas micrografias de FE-MEV.

Os valores da constante de mola obtidos para os microcantilevers funcionalizados com as diferentes técnicas não apresentaram diferenças enquanto que, nos valores de sensibilidade de deslocamento foi observada uma grande diferença, mostrando uma maior sensibilidade de deslocamento para o microcantilever funcionalizado com a técnica de *spin-coating* (Tabela 4.2). Essa maior sensibilidade de deslocamento obtida para o microcantilever funcionalizado pela técnica de *spin-coating* pode ser um indicativo de que esse tipo de funcionalização leva a maiores deflexões do microcantilever (sendo comprovado nos experimentos do item 4.4.1), pois a sensibilidade de deslocamento inicial é maior.

Tabela 4. 2: Valores da constante de mola (k), variação de massa (Δm), sensibilidade de deslocamento e f_{res} dos microcantilevers funcionalizados.

Microcantilevers	$f_{res(0)}$ antes (kHz)	$f_{res(1)}$ após (kHz)	k (N/m)	Δm (kg)*	Sensibilidade de deslocamento (nm/V)
Sonda termoelástica	11,58 ($\pm 0,03$)	11,51 ($\pm 0,02$)	0,047	4,51 E-07	639,52 ($\pm 3,64$)
<i>Spin-coating</i>	12,08 ($\pm 0,04$)	11,96 ($\pm 0,03$)	0,044	6,42 E-07	879,23 ($\pm 6,73$)

*Nota: Os valores de massa calculados por meio da equação 2.5.

Para obtenção de valores adequados de UR (%), os desvios entre o sensor e o ambiente devem ser evitados, pois esses desvios são causados por mudanças de temperatura na câmara de medida, resultando em lentos tempos de resposta do sensor. Segundo a companhia Sensirion [112], os sensores de UR (%) são muito sensíveis às mudanças de temperatura, como por exemplo, se os sensores forem submetidos à UR (%) de 90 % a temperatura ambiente, um desvio padrão de 1 °C pode resultar em um desvio de 5 % de UR (%).

Por isso, foi investigado o comportamento da deflexão do sensor de microcantilever, funcionalizado com polianilina, com o tempo, mantendo-se constantes a UR (%) e a temperatura por 60 minutos avaliados. Durante os 60 minutos, uma variação de $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ na temperatura de $19,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultou em um desvio de $0,3\%$ na UR (%) de $15,5\%$, (Figura 4.12), sendo possível observar uma mudança de deflexão mínima, em torno de 2 nm . Então, para a realização das medidas de deflexão do microcantilever funcionalizado em relação à UR (%) é necessário que a temperatura dentro da câmara de medida seja mantida constante.

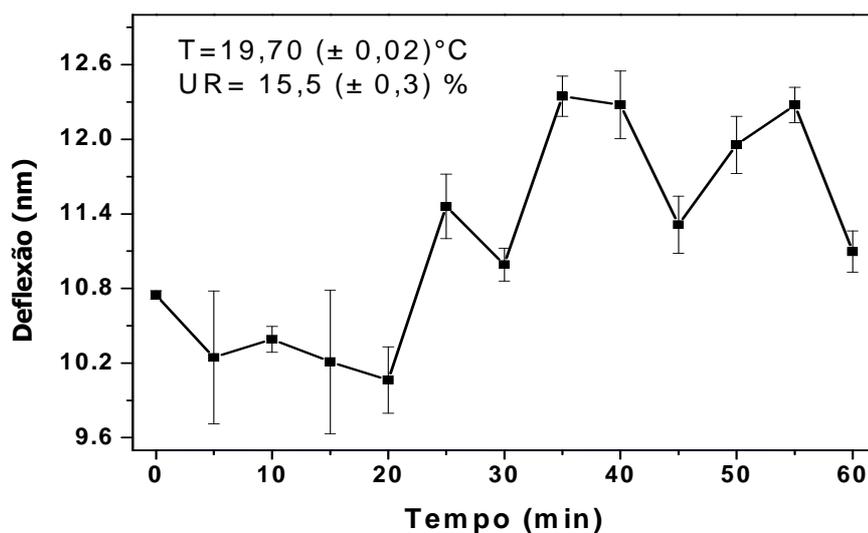


Figura 4.12: Reposta de deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados a temperatura ($19,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) e UR (%) ($15,5\%$) constantes, durante 60 minutos.

4.4. Medidas de deflexão no modo de detecção estático dos microcantilevers à umidade relativa (UR (%))

4.4.1. AVALIAÇÃO DA DEFLEXÃO DOS NANOSSENSORES À UMIDADE RELATIVA (UR (%)) OBTIDA COM O USO DE SOLUÇÃO SALINA

Avaliou-se a variação da temperatura e da UR (%) internas e externas na câmara desenvolvida (volume interno de 9,0 mL), com o sistema de laser ligado durante 9 horas. A UR (%) interna e externa da câmara foi obtida com sensores comerciais, que apresentaram $\pm 1,0$ % de precisão (Sensirium™ e MINIPA MT-241).

Analisando-se os valores de UR (%) e de temperatura internas na câmara, verificou-se que, inicialmente, houve uma variação desses parâmetros, sendo que após 7 horas de leitura, os valores de temperatura e UR (%) ficaram estáveis (Figura 4.13).

Portanto, para a realização dos experimentos de deflexão dos microcantilevers à diferentes UR (%) as quais foram obtidas com solução salina, o sistema foi estabilizado por 7 horas, pois nessas condições estimou-se a melhor relação sinal/ruído. A Figura 4.13 (a) e (b) demonstrou o comportamento da UR (%) e temperatura na câmara antes das medidas de deflexão dos microcantilevers funcionalizados e a Figura 4.13 (c) dos não funcionalizados. Após essas medidas, a linha de base dos sensores foi adquirida.

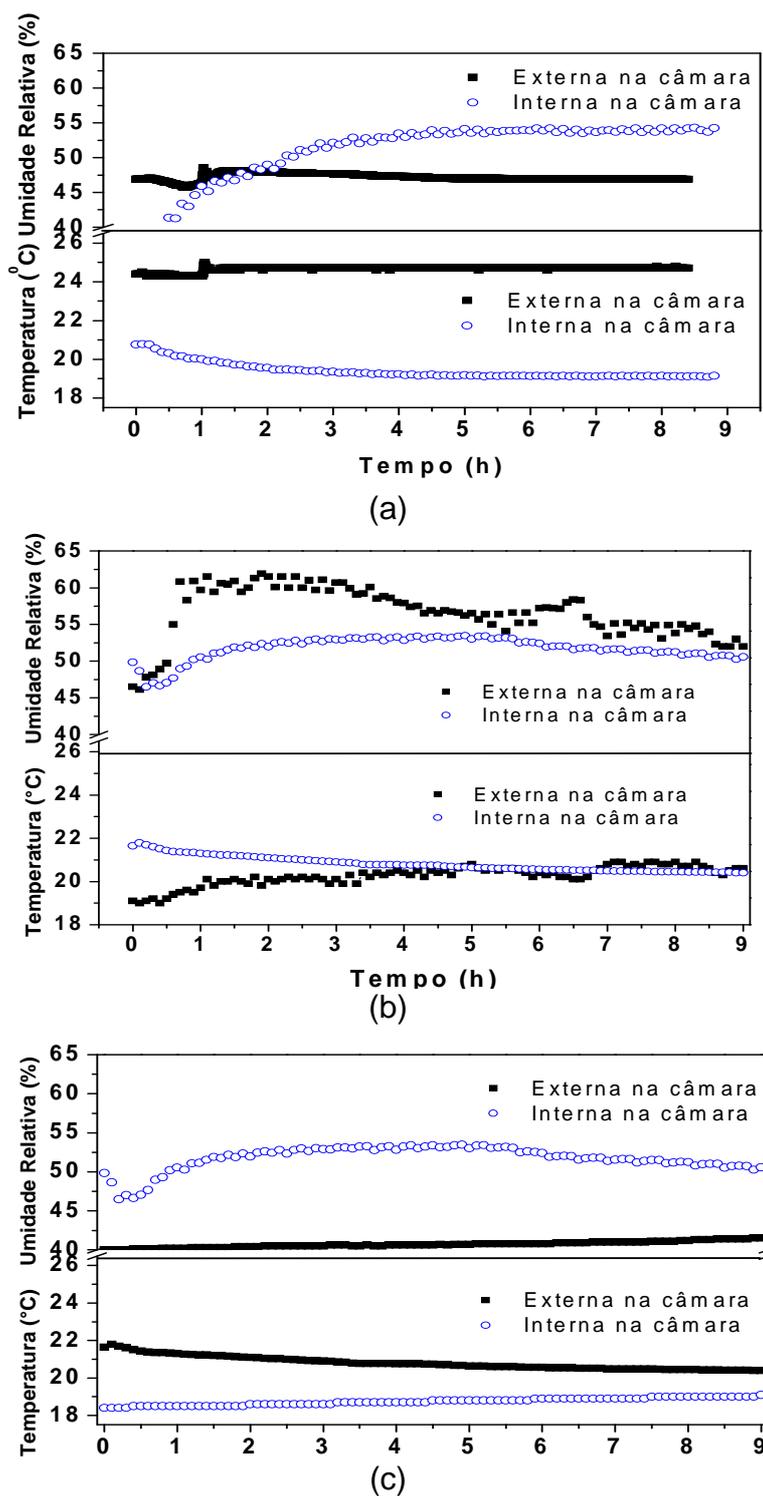


Figura 4.13: Avaliação das UR (%) e temperaturas (°C) internas e externas da câmara antes da obtenção da linha base dos sensores de microcantilevers: (a) funcionalizados por *spin-coating* (utilizando a síntese interfacial), (b) funcionalizados com sonda termoelástica (utilizando a síntese interfacial) e (c) sem funcionalização.

Assim, após 7 horas de estabilização do sistema de medida foi possível obter uma linha de base adequada (branco, isto é, sem a presença de UR (%) antes de cada experimento (Figura 4.14)). Uma linha de base adequada é aquela na qual, na relação sinal/ruído, o ruído está minimizado. Podendo-se assim, na detecção de UR (%), obter valores mais precisos de deflexão dos sensores.

Foram realizados experimentos de deflexão dos sensores de microcantilevers com solução salina para obtenção da UR (%) na câmara. A solução salina saturada de cloreto de sódio possibilitou a obtenção de 75 % de UR (%) dentro da câmara a 20 °C.

Estas medidas foram inicializadas após 7 horas de estabilização do sistema, sendo que, após este tempo, foram obtidas as linhas de base dos sensores por 30 minutos e então, os sensores foram expostos a UR (%). Os dados de deflexão à UR (%) foram adquiridos a cada 30 minutos, durante 25 horas ou até que o valor de deflexão não tivesse mais variação (Figura 4.14). Nestes experimentos, foram avaliados os sensores de microcantilevers não funcionalizados e funcionalizados, sendo que ambas as superfícies dos sensores foram limpas com solução “piranha” e funcionalizadas com um filme de polianilina com as técnicas de *spin-coating* e sonda termoelástica, utilizando a solução de polianilina obtida da síntese interfacial.

Verificou-se que os sensores de microcantilevers funcionalizados com a técnica de *spin-coating* apresentaram maior deflexão à variação de UR (%). O microcantilever não funcionalizado apresentou uma alteração mínima na deflexão quando submetido à UR (%) (Figura 4.14). Nesse experimento pôde-se observar que a funcionalização com filme de polianilina proporcionou uma maior deflexão dos sensores de microcantilevers submetidos à UR (%), demonstrando a influência da camada de polímero depositado sobre a superfície do sensor.

Os mecanismos de alteração na resposta do sensor podem estar relacionados às propriedades de natureza físicas e químicas. Para o comportamento observado na Fig. 4.14, especula-se que pode ser devido aos seguintes fatores: às propriedades de dopagem da polianilina e interações químicas como reconhecimento molecular e processos de adsorção/absorção do analito no polímero, as quais provocam alterações físicas, tais como inchamento e mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas [83]. Neste sentido, verificou-se que o filme de polianilina que apresentou menor rugosidade e espessura (polianilina obtida pela síntese interfacial, depositada pela técnica de *spin-coating*), foi o que apresentou maior deflexão à UR (%).

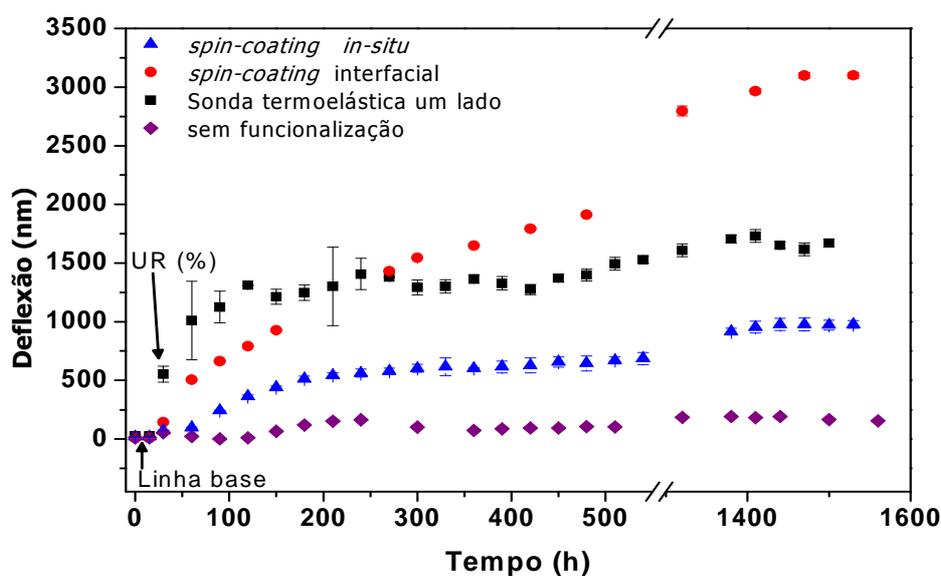


Figura 4.14: Deflexão dos microcantilevers com e sem funcionalização, limpos com solução “piranha”, à variação de UR (%) obtida por meio do uso de solução salina na câmara de AFM desenvolvida.

4.5. Respostas dos sensores de microcantilever à umidade relativa UR (%)

Neste item são apresentados os resultados, bem como as discussões provenientes dos experimentos, com os sensores de microcantilever funcionalizados e sem funcionalização, na detecção de UR (%), sendo realizadas várias caracterizações como sensibilidade, reversibilidade, histerese, tempo de resposta e ruído térmico, as quais são fundamentais para avaliar o desempenho de um sensor. Também foram investigadas as influências da temperatura, de velocidade do fluxo e da dopagem na resposta dos sensores à UR (%).

4.5.1. RESPOSTA DOS SENSORES DE MICROCANTILEVER À UR (%) EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Um bimaterial como o microcantilever, o qual é composto por dois materiais substrato de silício e camada de polianilina, apresenta dois coeficientes de expansão térmica. Assim, o microcantilever é sensível a qualquer mudança de temperatura no ambiente, sendo importante avaliar a influência da temperatura [113]. Dessa forma, foi investigada a influência de três diferentes temperaturas, 10,0, 20,0 e 30,0 °C.

Tabard-Cossa [16] avaliou a resposta dos sensores de microcantilevers, com e sem limpeza da superfície funcionalizada com ouro, sendo observada uma tensão induzida na superfície sem limpeza, mostrando um perfil extremamente diferente da obtida com a superfície limpa, ou seja, a superfície limpa apresentou uma resposta parabólica indesejável. A partir desse resultado, no presente trabalho, foram

investigadas duas metodologias de limpeza da superfície, plasma e solução “piranha”.

Para a boa funcionalidade do sensor de microcantilever faz-se necessário que o ruído proveniente de diversas fontes seja minimizado. Deste modo, a avaliação da deflexão de um microcantilever sem funcionalizar também foi avaliada, sendo possível comparar os resultados de deflexão entre os microcantilevers funcionalizados e sem funcionalização e, se estes são provenientes da adsorção de UR (%) pela camada sensitiva.

Os resultados mostraram que ambos os sensores de microcantilevers limpos por plasma e solução “piranha” foram sujeitos à tensão de tração e compressão nas mudanças de UR (%) e também, foi possível verificar um aumento da deflexão dos microcantilevers funcionalizados nas temperaturas maiores avaliadas (20 e 30 °C) (Figura 4.15). Dessa forma, sob tensão de tração verificou-se que o microcantilever curvou-se para cima da sua referência, resultado da repulsão das cadeias poliméricas e inchamento do polímero, ou seja, ocorreu a dessorção do vapor de água da camada sensitiva, diminuindo a área de superfície quando exposto em menores percentuais de UR (%). Por outro lado, em maiores percentuais de UR (%) houve uma tensão compressiva, ocasionando um encolhimento do filme de polianilina, assim o microcantilever curvou-se para baixo aumentando a área da superfície. Esse comportamento de deflexão, também foi observado por Singamaneni *et al.* [72] em cantilevers recobertos com o polímero metacrilonitrila, polimerizado por plasma, expostos a variação de umidade de 6 a 66%.

A sensibilidade dos sensores de microcantilever foi determinada em função da sua resposta de deflexão à variação de umidade de 20 a 70 % (Figura 4.15), em

diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C). As sensibilidades foram calculadas por meio do coeficiente angular (α) das equações da reta (equação de primeiro grau) nas faixas lineares de variação de UR (%) (Tabelas 4.3 e 4.4). Segundo Skoog *et al.* [114], quando a curva analítica não for linear a sensibilidade variará com a concentração do analito e não terá um valor único. Por isso foram obtidos sensibilidades nas faixas lineares. A unidade em que a sensibilidade é expressa depende do princípio em que o sensor baseia-se e das ordens de grandeza em questão. No caso do presente trabalho, a sensibilidade foi expressa por nm/UR(%).

As faixas lineares foram determinadas dos coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos em cada faixa linear de UR (%) nas curvas de deflexão *versus* UR (%) obtidas em diferentes temperaturas, as quais estão representadas na Tabela 4.3 para os sensores limpos com plasma e na Tabela 4.4 para os sensores limpos com solução “piranha”. Foi possível observar uma maior sensibilidade nas temperaturas de 20,0 e 30,0 °C em ambos os microcantilevers funcionalizados, com diferentes tipos de limpeza, na faixa linear de UR (%) de 20 a 40 %. O microcantilever, sem funcionalização, não apresentou sensibilidade a UR (%), como era esperado, pois o mesmo não foi funcionalizado com uma camada sensível.

Verificou-se que a sensibilidade, nas faixas lineares de UR (%) aumentou com o aumento da temperatura de 10,0 °C para 30,0 °C (Figura 4.15 (a) e (b)), sendo este resultado também observado por Lee e Lee [118] em cantilevers funcionalizados com um filme do polímero poliimida, em uma faixa de temperatura de 25 a 75 °C.

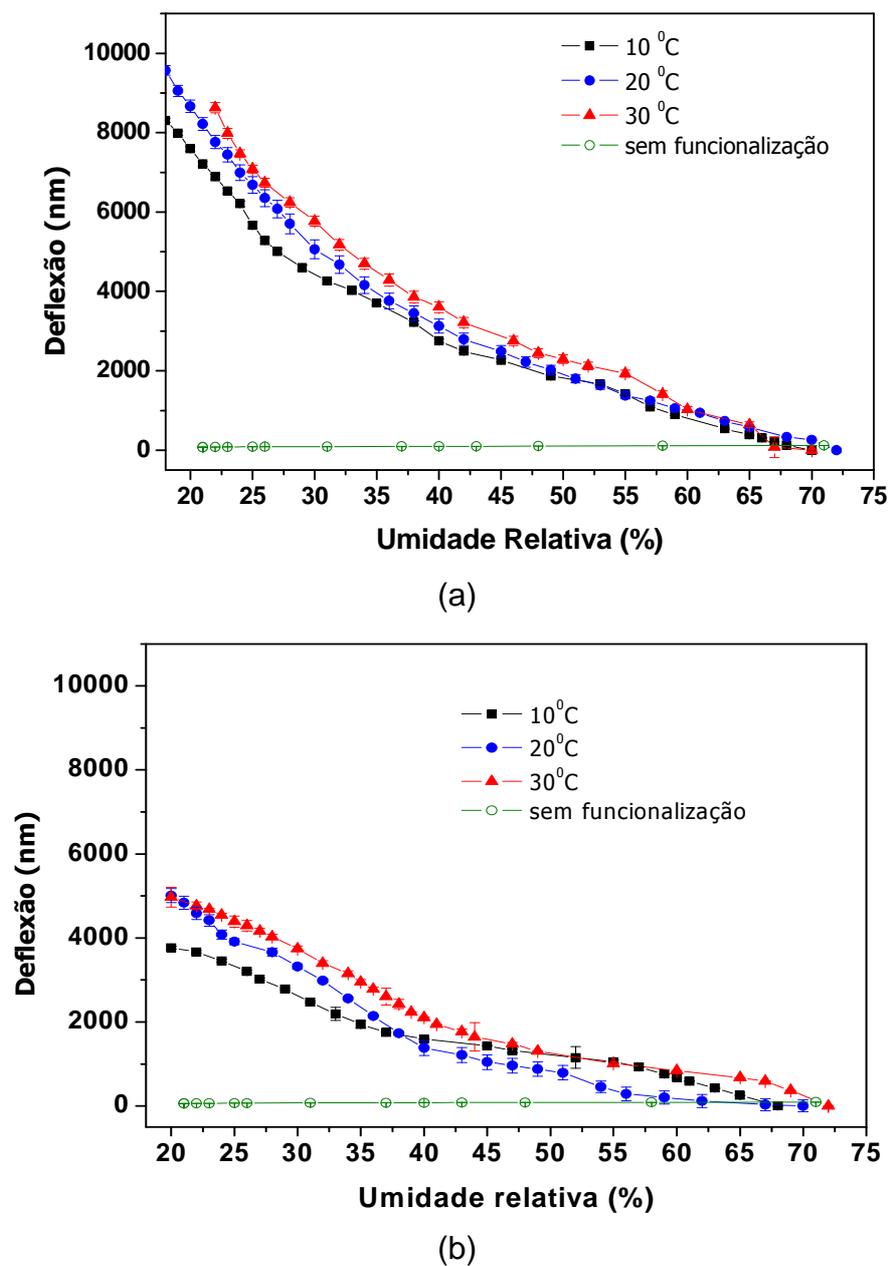


Figura 4. 15: Sensitividade dos sensores de microcantilevers com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, a UR (%) em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).

Comparando-se as sensibilidades nas faixas lineares obtidas nos sensores com diferentes tipos de limpeza, verificou-se que o sensor de microcantilever limpo com

plasma apresentou uma sensibilidade duas vezes maior que o outro sensor. Com estes experimentos, foi possível, verificar que o sensor de microcantilever limpo com plasma apresentou as maiores sensibilidades a UR (%), as quais foram alcançadas com as maiores temperaturas estudadas.

Tabela 4. 3: Sensitividade dos sensores de microcantilevers com a superfície limpa por plasma, à UR (%) e em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).

Temperaturas (°C)	R ²	Sensitividade (nm/UR (%))	Faixa de UR (%)
10	0,99	311,34 (± 12,58)	16-30
	0,99	96,73 (± 2,25)	30-70
20	0,99	331,89 (± 11,56)	20-35
	0,99	79,09 (± 3,35)	40-70
30	0,99	355,06 (± 10,00)	20-40
	0,99	116,46 (± 2,16)	40-70
Referência	0,96	0,90 (±0,08)	20-70

Tabela 4. 4: Sensitividade dos sensores de microcantilevers com a superfície limpa por solução “piranha”, à UR (%) e em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).

Temperaturas (°C)	R ²	Sensitividade (nm/UR(%))	Faixa de UR (%)
10	0,99	125,49 (± 1,98)	20-40
	0,99	84,29 (± 0,15)	50-70
20	0,98	177,58 (± 6,12)	20-40
	0,99	95,16 (± 3,37)	40-65
30	0,99	153,54(± 1,55)	20-40
	0,99	139,37(± 1,77)	45-68
Referência	0,96	0,71 (±0,06)	20-70

4.5.1.1. Sensitividade dos sensores de microcantilevers aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas

A sensibilidade média dos sensores de microcantilevers foi obtida de três ciclos de UR (%) em diferentes temperaturas, sendo esta calculada por meio da equação 3.1.

Verificou-se que os sensores apresentam um aumento da sensibilidade com o aumento da temperatura (Figura 4.16), análogo às sensibilidades obtidas da curva de deflexão *versus* UR (%) (Figura 4.15). Esse aumento da sensibilidade do sensor pode ser devido a maior mobilidade das moléculas de água em alta temperatura e a maior difusão das moléculas no polímero [84]. Também observou-se que a limpeza da superfície do microcantilever por plasma, apresentou maior sensibilidade em todas as temperaturas avaliadas, em relação a superfície limpa com solução “piranha”. Também observa-se que a limpeza por plasma apresentou maior sensibilidade quando comparada a superfície limpa com solução “piranha”.

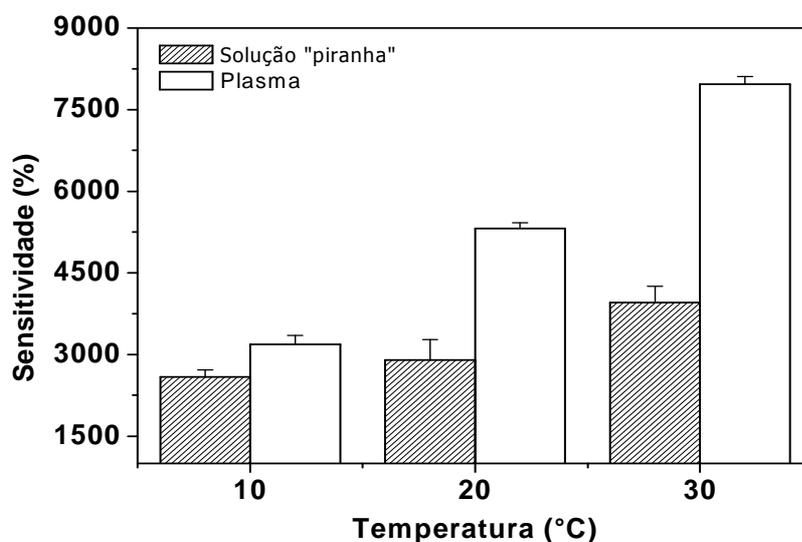


Figura 4.16: Sensitividade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).

4.5.1.2. Reversibilidade dos sensores de microcantilever aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas

A reversibilidade (η) é a capacidade dos sensores variarem seu estado de tensão sob a ação da UR (%) e voltarem ao estado inicial quando a UR (%) deixa de atuar, durante vários ciclos [82]. Foi verificado que os sensores de microcantilevers funcionalizados submetidos a diferentes UR (%) foram reversíveis, ou seja, retornaram a posição inicial de tensão em todas as temperaturas avaliadas (Figura 4.17).

Foi obtida uma excelente reversibilidade com os sensores de microcantilevers, com diferentes tipos de limpeza, sendo que o valor de reversibilidade foi acima de 95% para ambos os sensores testados. Este resultado

indica que os sensores de microcantilevers desenvolvidos neste trabalho não apresentam perdas do sinal, durante os sucessivos ciclos de UR (%) realizados, sendo que as melhores reversibilidades foram obtidas nas maiores temperaturas analisadas.

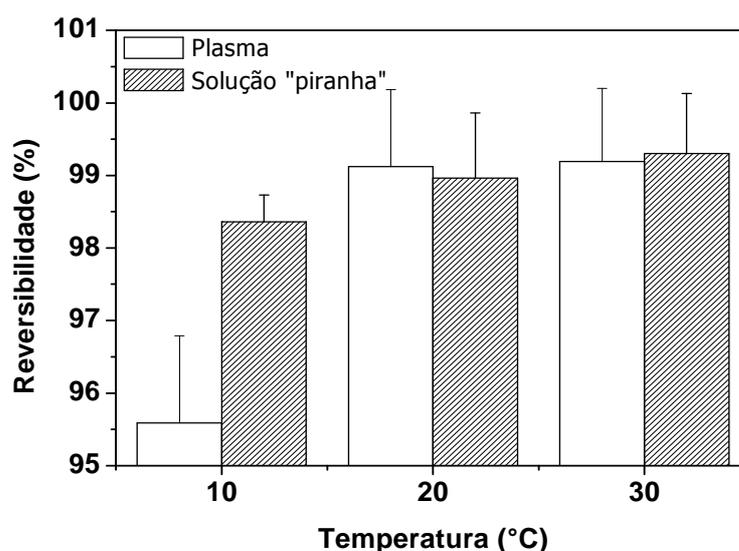


Figura 4.17: Reversibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes ciclos de UR (%), em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C).

4.5.1.3. Repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados à umidade relativa UR (%)

A repetibilidade é um indicativo de quanto um sensor repete sua medida sob as mesmas condições de temperatura [112]. Os experimentos de repetibilidade foram realizados sempre na mesma temperatura de 20 °C, ciclando-se gás de nitrogênio seco e ar de laboratório, em uma faixa de UR (%) de 20 a 55 %. Onde

inicialmente obteve-se uma linha de base, por 15 minutos, na condição de ar de laboratório (50 % de UR), e na sequência injetou-se gás de nitrogênio seco, sob um fluxo de 0,2 L/min, por 10 minutos. Em seguida, desligou-se o fluxo de gás e os sensores foram mantidos no ar do laboratório, por 10 minutos. Este procedimento foi repetido por mais dois ciclos.

Na Figura 4.18 está demonstrada a repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados com polianilina. Verificou-se que há concordância entre os resultados das medições dos sensores limpos com plasma e solução “piranha”, os quais responderam repetitivamente aos ciclos de UR (%) durante o tempo, permanecendo estáveis nas sucessivas medições.

Comparando-se as deflexões dos sensores de microcantilevers funcionalizados, observa-se que a superfície limpa por plasma apresentou uma deflexão duas vezes maior que a limpa com solução “piranha”, mostrando a maior eficiência da limpeza por plasma.

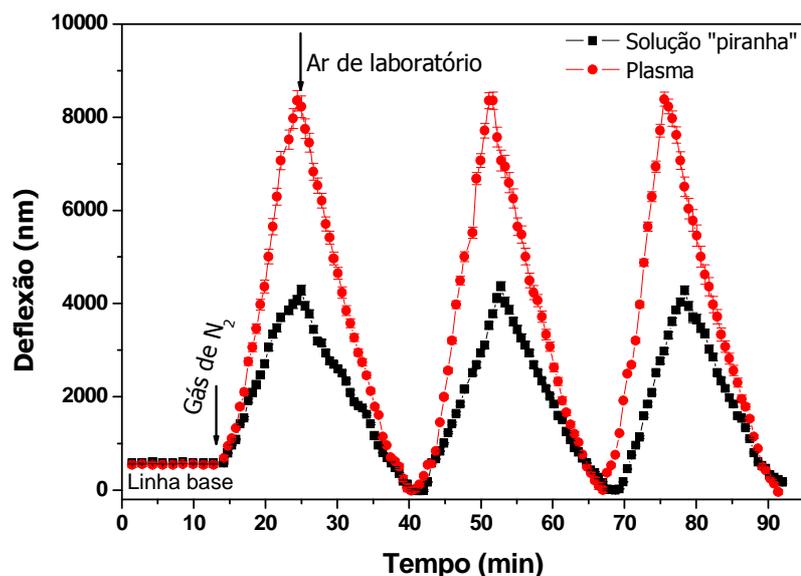


Figura 4.18: Repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados com polianilina dopada aos diferentes ciclos de UR (%).

4.5.1.4. Histerese dos sensores de microcantilevers funcionalizados à UR (%), em diferentes temperaturas

A histerese é a máxima diferença na saída do sinal, dentro de uma faixa de medidas, levando em consideração os dois caminhos determinados pela secagem (subida, usando gás seco) e umidificação (descida, usando gás úmido). A Figura 4.19 (a) e (b) apresenta a análise de histerese à UR (%) dos sensores de microcantilevers funcionalizados, com diferentes tipos de limpeza da superfície. Nestes experimentos também foram avaliadas diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C ($\pm 0,3$)), sendo a UR (%) diminuída de 70 para 17 % (secagem da câmara com gás de nitrogênio), por 15 minutos e aumentada de 17 a 70 % (umidificação da câmara com vapor de água), também por 15 minutos, no mesmo fluxo de 0,2 L/min.

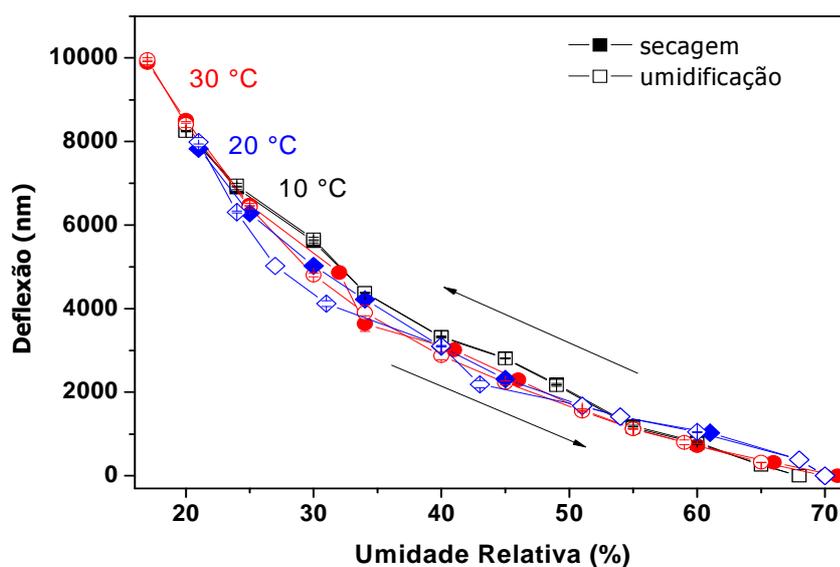
Os valores de histerese foram determinados por meio da diferença do valor medido e do valor médio a cada 5 % de UR (%). Os resultados mostraram que os sensores de microcantilevers, limpos por plasma, apresentaram uma histerese de 1,57 % a 10,0 °C, de 2,82 % a 20,0 °C e de 0,95 % a 30,0 °C, enquanto que os sensores limpos com solução “piranha” exibiram uma histerese de 1,53 % a 10,0 °C, de 1,86 % a 20,0 °C e de 4,18 % a 30,0 °C. Estes resultados indicam que o sensor de microcantilever, cuja superfície foi limpa por plasma, foi mais estável a temperaturas mais altas, o que é mostrado por meio da obtenção de uma menor histerese a 30,0 °C.

Os resultados obtidos nesse trabalho foram similares aos encontrados por Ma *et al.* [71], em cantilevers recobertos com uma camada de poliimida, onde a histerese foi investigada a 40 °C, em ambiente umidificado de 30 a 85 %, por 30 minutos e posteriormente desumidificado até 30 %, durante o mesmo período. Os resultados de histerese obtidos pelos autores foram de 3,2 % em baixa UR (%) do ar (< 60 %).

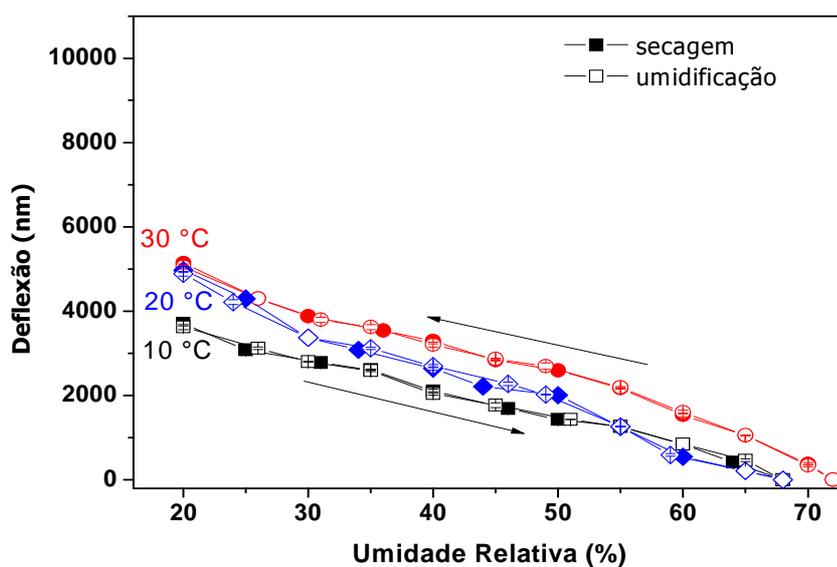
Pode-se verificar que os sensores de microcantilever funcionalizados apresentaram uma pequena histerese, o que se repete com a maioria dos sensores comerciais de UR (%), ou seja, os sinais para o aumento e diminuição da umidade diferem pouco em certas medidas. Estudos de histerese [115] demonstram que sensores elaborados com polímeros estão sujeitos a exibir problemas de histerese, devido à tendência das moléculas de água adsorvida formar ligações de hidrogênio com a matriz polimérica. Uma vez que as moléculas de água se ligam com a matriz polimérica, quando a umidade for diminuída, certo número de moléculas permanecerá ligada ao polímero, em vez de serem desorvidas. Visto que as

moléculas de água são mantidas no polímero, as características básicas do sensor são alteradas, causando uma histerese.

De acordo com Singamaneni *et al.* [72] valores de histerese menores que 2,0 % são considerados valores aceitáveis, qualificando os sensores de microcantilevers, desenvolvidos no presente trabalho, a serem aplicados na detecção de UR (%), em diferentes temperaturas ambientes.



(a)



(b)

Figura 4.19: Curvas de histerese dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução "piranha", à UR (%), em diferentes temperaturas (10,0, 20,0 e 30,0 °C) à umidade relativa.

4.5.1.5. Ruído térmico dos sensores de microcantilevers funcionalizados

A vibração térmica de um cantilever tem um papel fundamental na sua estabilidade e durabilidade, bem como na limitação da sensibilidade do AFM. A amplitude de vibração térmica do microcantilever foi calculada pela equação [116]:

$$\frac{K * a^2}{2} = K_b T \quad (\text{Equação 4. 1})$$

onde: a é a amplitude de vibração térmica, k_b é a constante de Boltzman, T a temperatura e k a constante de mola do microcantilever.

As amplitudes de vibração térmica foram calculadas levando-se em consideração que o AFM utilizado nas medidas de deflexão tem resolução de sub-ângstrom e, assumindo-se que o fotodetector do AFM não tem influência nas medidas de deflexão dos microcantilevers funcionalizados, ou seja o sinal lido é apenas da deflexão do sensor. Os valores obtidos de amplitude de vibração térmica foram de 4,2 Å a 10 °C, de 4,3 Å a 20 °C e de 4,4 Å a 30 °C, sendo que a constante de mola de ambos os microcantilevers limpos por plasma e solução “piranha” foi de aproximadamente 0,044 N/m. Então, a melhor relação sinal/ruído foi observada na temperatura de 10 °C.

No estudo da variação de amplitude de vibração térmica realizado por Albrecht [116], a melhor relação sinal/ruído utilizando um microcantilever com uma constante de mola de 1 N/m foi obtida na menor temperatura estudada (-268,95 °C). Deste modo, comparando-se os resultados obtidos por Albrecht com os obtidos no presente trabalho, pode-se afirmar que a utilização de um cantilever com menor

constante de mola aumenta o ruído térmico, podendo este efeito ser compensado com a utilização de um microcantilever com alta sensibilidade.

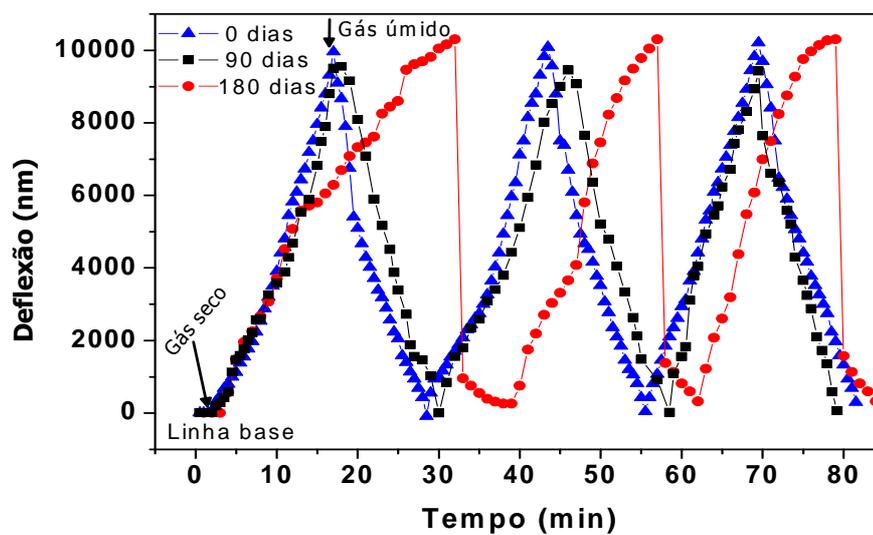
A técnica de detecção óptica utilizada para a detecção da deflexão do microcantilever tem um limite de detecção menor que 1 Å, sendo principalmente limitada por vibrações térmicas. Meyer e Amer [117] obtiveram o menor deslocamento detectável do microcantilever como sendo 10^{-4} Å/Hz^{1/2}, considerando a razão sinal/ruído igual a 1.

Verificou-se que os sensores de microcantilevers desenvolvidos no presente trabalho, em relação à limitação do sinal/ruído, devem ser utilizados em temperaturas mais baixas. Porém, este efeito pode ser compensado pela alta sensibilidade demonstrada pelos mesmos em temperaturas maiores. Então, a proposta futura de utilização desses sensores em campo, aonde encontrará grandes adversidades ambientais, tais como grandes variações de temperatura, tem fundamento científico.

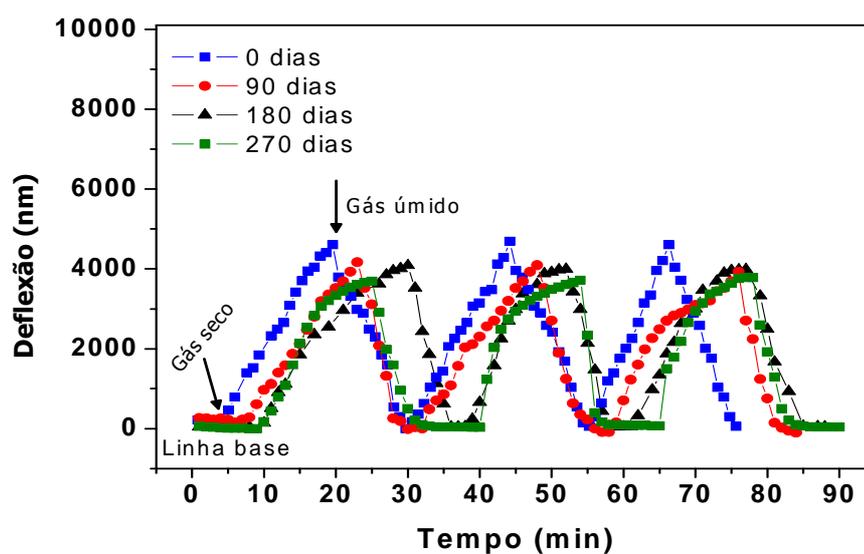
4.5.2. DURABILIDADE DOS SENSORES DE MICROCANTILEVER A UMIDADE RELATIVA UR (%)

A durabilidade de um sensor pode ser definida como o tempo em que o sensor irá operar em diferentes condições de UR (%), sem alteração do sinal [112]. Deste modo, os sensores de microcantilevers funcionalizados foram armazenados, por um período de 270 dias, em dessecador a vácuo, sendo realizadas medidas de durabilidade a cada 90 dias, a 20 °C e com um fluxo de gás de 0,2 L/min. As medidas com o sensor de microcantilever, limpo por plasma, foram realizadas por somente 180 dias, pois o microcantilever em investigação quebrou após essa medida.

Verificou-se que as respostas dos sensores foram reprodutivas e estáveis, (Figura 4.20), ou seja, o desempenho dos sensores foi mantido durante o período investigado. As respostas obtidas com os sensores até 90 dias apresentaram o mesmo comportamento logo após serem fabricadas. No tempo investigado de 180 e 270 dias também observou-se uma diminuição mínima e um atraso no tempo de resposta e na deflexão dos sensores, o que poderia indicar uma degradação pouco significativa do filme de polianilina. Assim, os sensores apresentaram uma grande estabilidade ambiental durante o período investigado (6 meses), com desempenho confiável.



(a)



(b)

Figura 4.20: Durabilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”.

4.5.3. TEMPO DE RESPOSTA DOS SENSORES À UMIDADE RELATIVA (UR (%))

O tempo de resposta é um parâmetro muito importante para avaliar o desempenho dos sensores, o qual é definido como o tempo que um sensor leva

para responder a uma mudança na UR (%) (considerando que o sensor estava em sua linha base), para alcançar 63 % do seu valor máximo estável [112]. Para verificar o tempo de resposta dos sensores a uma variação de UR (%) de 20 a 50 %, obteve-se, inicialmente, uma linha de base (UR = 20 %), em sequência, os sensores foram expostos a variação de UR (%) (gás de nitrogênio úmido), utilizando-se um fluxo de 0,2 L/min, a 20°C. A resposta de deflexão do microcantilever correspondente a cada variação da UR (%) foi colocada na Figura 4.21. O tempo de resposta foi de 4 s para os sensores de microcantilevers com ambos os tipos de limpezas, na faixa de UR (%) estudada. O tempo de resposta alcançado no presente trabalho pode ser considerado ótimo quando comparado com o tempo de resposta obtido por Lee e Lee [118]. Esses autores avaliaram o tempo de resposta de sensores de umidade desenvolvidos com cantilever de silício recoberto com filme de poliimida, obtendo um tempo de resposta médio de 1,10 s na faixa de umidade de 20 a 40 %.

O comportamento dos sensores foi estável, reprodutivo, apresentando um bom tempo de resposta, na ordem de segundos. Almeja-se, em trabalhos futuros, alcançar um tempo de resposta na ordem de mili-segundos, o que é desejado para melhorar ainda mais o desempenho do sensor, automatizando-se o sistema de leitura de deflexão.

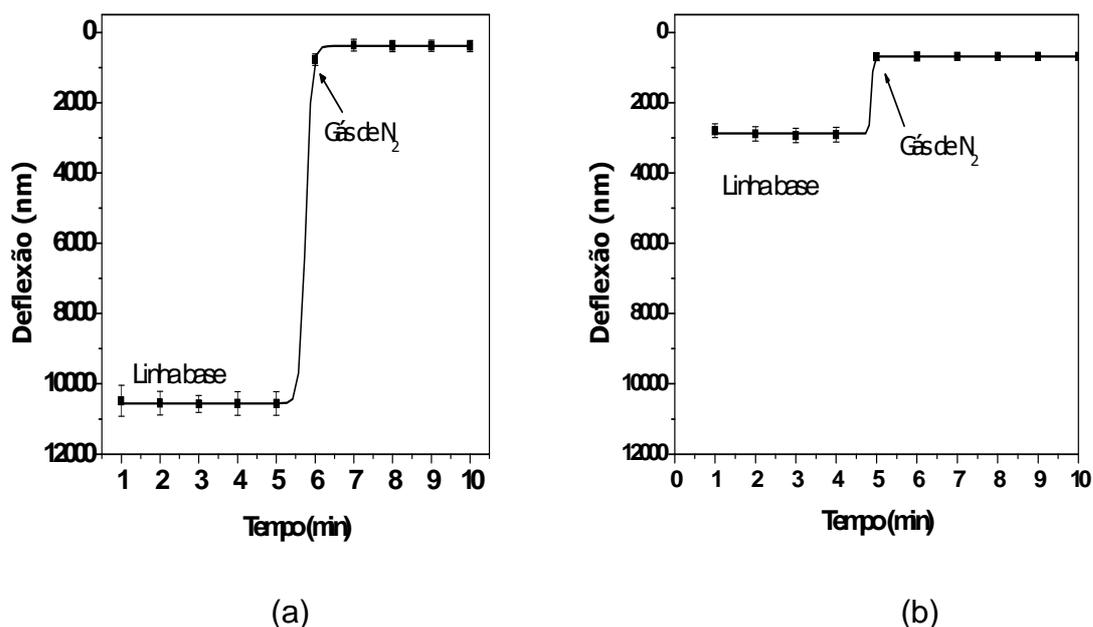


Figura 4. 21: Tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, em uma faixa de 20 a 50 % de UR (%).

4.5.4. RESPOSTA DOS SENSORES DE MICROCANTILEVERS A DIFERENTES FLUXOS DE GÁS

A influência de diferentes fluxos de gás (0,1, 0,2 e 0,3 L/min) na resposta de deflexão dos sensores de microcantilevers (com as superfícies limpas por plasma e solução “piranha”), funcionalizados com *spin-coating*, foi investigada, mantendo-se a temperatura constante (20 °C). Os experimentos foram realizados obtendo-se, inicialmente, uma linha de base, em sequência, foi inserido gás nitrogênio (seco) a uma taxa constante, durante 90 minutos. Essa taxa constante de inserção de gás na câmara de medida foi variada em cada experimento. A ciclagem entre gás seco e gás úmido foi realizada após os 90 minutos de inserção do gás nitrogênio.

Os resultados mostraram a existência de uma grande dependência entre a velocidade do fluxo de gás e a deflexão do sensor a diferentes UR (%) (Figura 4.22). Verificou-se que com o aumento do fluxo ocorreu um aumento da deflexão mecânica e da sensibilidade dos sensores limpos com ambas as metodologias (Tabela 4.5). Esse aumento da deflexão dos sensores com o aumento da velocidade do fluxo pode ser devido ao arraste mais rápido do gás dentro da câmara de medida com o aumento dessa velocidade. Já em fluxos menores ocorre um retardamento na resposta do sensor, o qual se deve a mudança mais lenta de UR (%) na câmara de medida, conseqüentemente um valor de deflexão menor.

Verificou-se que independente do tipo de limpeza da superfície do microcantilever, esta influenciou a deflexão do sensor de microcantilever exposto a variações na UR (%). Os sensores limpos por plasma demonstraram, em todos os experimentos, uma maior sensibilidade.

Durante o tempo de ciclagem entre gás seco e gás úmido (secagem/umidificação) dentro da câmara de medida, foi observado que o tempo de resposta do sensor de microcantilever no processo de umidificação foi mais rápido que o tempo de resposta no processo de dessecação. Este resultado é um indicativo da forte interação da camada sensível de polianilina com o vapor de água, resultando em uma adsorção (processo de umidificação) mais rápida que a dessorção (processo de secagem do sensor).

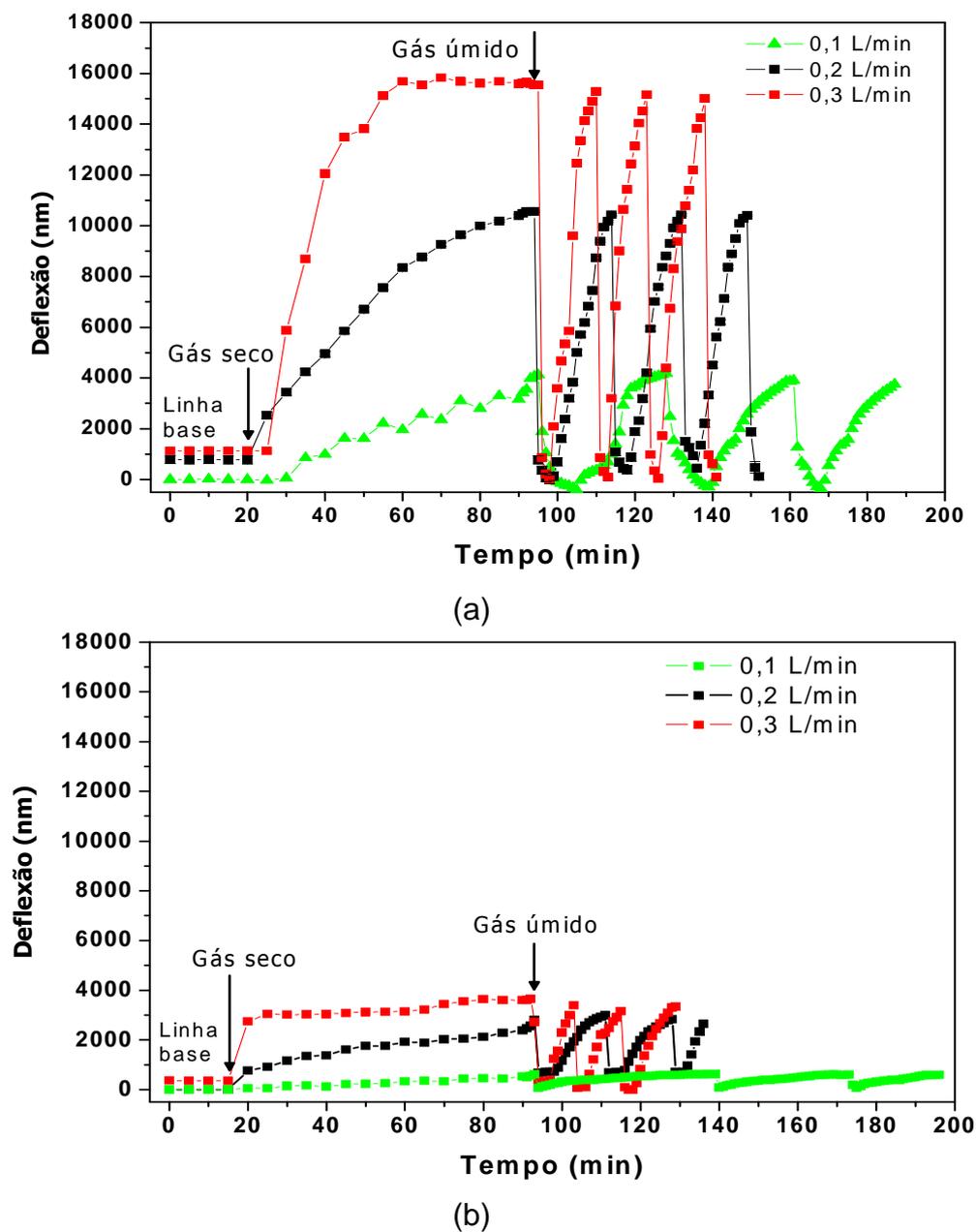


Figura 4.22: Resposta aos diferentes fluxos (0,10, 0,2 e 0,3 L/min) dos sensores de microcantilevers funcionalizados com a superfície limpa por: (a) plasma e (b) solução “piranha”, às varrições de UR (%).

Tabela 4. 5: Sensitividade dos sensores de microcantilevers funcionalizados, limpos com plasma e solução “piranha”, às variações de UR (%), em diferentes fluxos (0,1, 0,2 e 0,3 L/min).

Sensitividade (%)	Fluxos (L/min)		
	0,1	0,2	0,3
Microcantilever funcionalizado limpo com plasma	11678,58 ±0,89	13966,73 ±8,25	24642,11 ±7,35
Microcantilever funcionalizados limpo com solução “piranha”	856,24 ±7,25	1773,04 ±3,96	1891,72 ±3,20

A Figura 4.23 demonstra a resposta dos sensores não funcionalizados à variações de UR (%), com diferentes fluxos (0,1, 0,2 e 0,3 L/min). Observou-se que esses sensores não apresentaram resposta de deflexão as variações de UR (%), nos diferentes ciclos estudados. A resposta desses sensores não foi repetitiva aos diferentes ciclos.

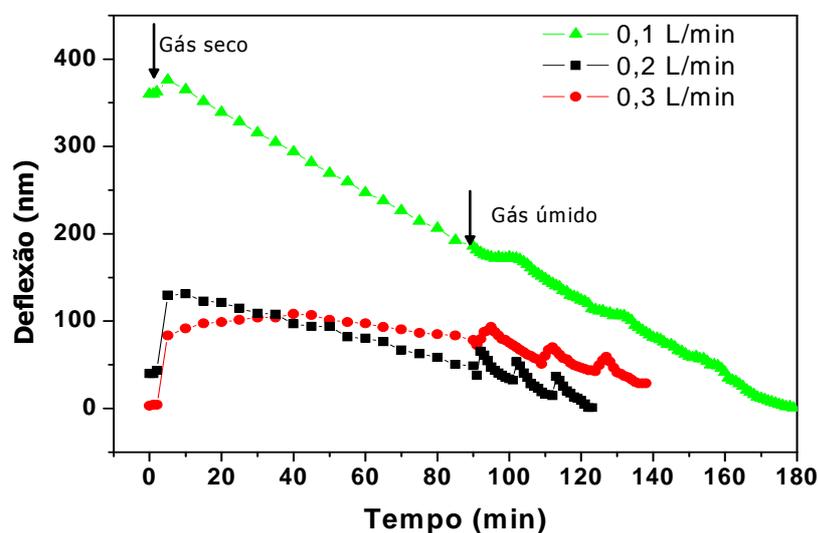


Figura 4.23: Resposta aos diferentes fluxos (0,1, 0,2 e 0,3 L/min) dos sensores de microcantilever não funcionalizados, limpos com “solução “piranha”, às variações de UR (%).

4.5.5. SENSITIVIDADE E TENSÃO NA SUPERFÍCIE DOS SENSORES EXPOSTOS À UR (%)

Para entender a relação entre a mudança de deflexão do microcantilever e a tensão na superfície, foi utilizada a teoria mecânica da deflexão dos microcantilevers. A teoria foi utilizada para fazer uma estimativa da tensão na superfície dos microcantilevers funcionalizados em termos do módulo de Young e da espessura do microcantilever. A relação entre a deflexão do microcantilever (Z) e a tensão superficial (σ_s), foi primeiramente relatada por Stoney em 1909 [119], a qual está descrita na equação (2.4). Esta equação pode ser utilizada para avaliar a sensibilidade de deflexão dos microcantilevers funcionalizados, cuja deflexão é obtida com o método óptico. Esta equação é válida quando a espessura do filme condutor é menor do que 20% da espessura do microcantilever. No presente trabalho foi possível avaliar a relação entre a deflexão do microcantilever e a tensão na superfície, uma vez que as espessuras do filme de polianilina depositado e do microcantilever foram, respectivamente, 80 nm e 0,5-1,5 μm .

Os valores calculados de tensão da superfície, com a equação 2.4 foram próximos aos obtidos experimentalmente, como mostrado na Figura 4.24. Pôde-se observar que o sensor limpo por plasma apresentou uma elevada tensão na superfície, em torno de 5 N/m, resultando em uma grande deflexão estática. A resposta da tensão na superfície para ambos os sensores foi linear em faixa de UR (%) de 25 a 70%, diminuindo com o aumento da UR (%) (Figura 4.24).

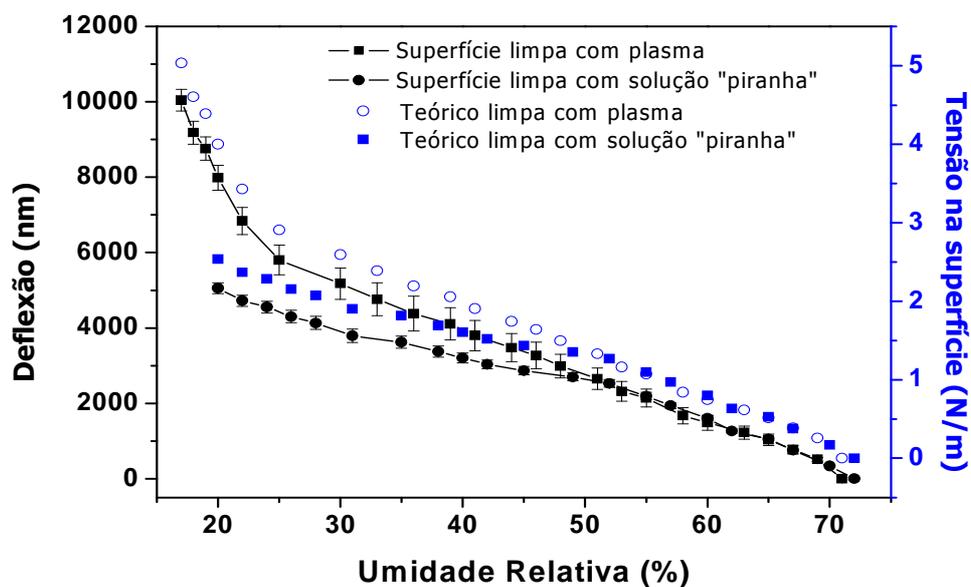


Figura 4. 24: Deflexão e tensão na superfície dos sensores de microcantilevers funcionalizados em função da UR (%).

4.5.6. RESPOSTA DOS SENSORES DE MICROCANTILEVER À VARIAÇÃO DE UMIDADE RELATIVA (UR (%)), UTILIZANDO POLIANILINA DOPADA E DESDOPADA

Para a realização deste experimento foram utilizadas as condições mais adequadas obtidas dos resultados anteriores. Então, para a avaliação da influência da dopagem da polianilina na resposta dos sensores a UR (%), foi utilizado o sensor cuja superfície foi limpa por plasma e funcionalizada por meio da técnica de *spin-coating* com polianilina, obtida da síntese interfacial.

As medidas de deflexão dos microcantilevers funcionalizados e não funcionalizados foram realizadas em triplicata utilizando-se um fluxo de 0,2 L/min a 20 °C. A sensibilidade e a reversibilidade dos sensores foram avaliadas durante as ciclagens de UR (%) e, os seus valores obtidos por meio das equações 3.1 e 3.2,

respectivamente. Verificou-se que o microcantilever, funcionalizado com filme de polianilina dopada e desdopada, mostrou uma sensibilidade às ciclagens de UR (%) de $12717 \pm 6 \%$ e $6939 \pm 8 \%$, respectivamente, na faixa investigada de 20 a 70 %. Contudo, o sensor de microcantilever sem funcionalização não apresentou sensibilidade visível à UR (%) (Figura 4.25). Os sensores funcionalizados foram repetitivos durante vários ciclos de UR (%), apresentando uma reversibilidade de $98,60 \pm (0,01) \%$ e $99,01 \pm (0,01) \%$ para os sensores dopados e desdopados, respectivamente. Também, observou-se que o tempo de resposta do sensor de microcantilever na absorção foi muito maior que na dessorção de UR (%), durante os vários ciclos.

Verificou-se que a dopagem do filme de polianilina depositado sobre a superfície conferiu ao sensor de microcantilever uma sensibilidade duas vezes maior que o sensor com o filme de polianilina desdopado. A dopagem da polianilina altera algumas de suas propriedades como o seu volume, condutividade, conformação, hidrofobicidade e morfologia, assim melhorando a adsorção/dessorção de vapor de água pelos sensores dopados. Desse modo, o microcantilever mais promissor às medidas de UR (%) é o que utiliza polianilina no estado de oxidação sal esmeraldina (dopada), devido ter apresentado maior interação entre a camada sensível e as moléculas de vapor água, ou seja, mostrou uma maior sensibilidade. O qual também pode ser observado nas caracterizações por FTIR da polianilina, onde as moléculas mais polares são características da polianilina na forma dopada.

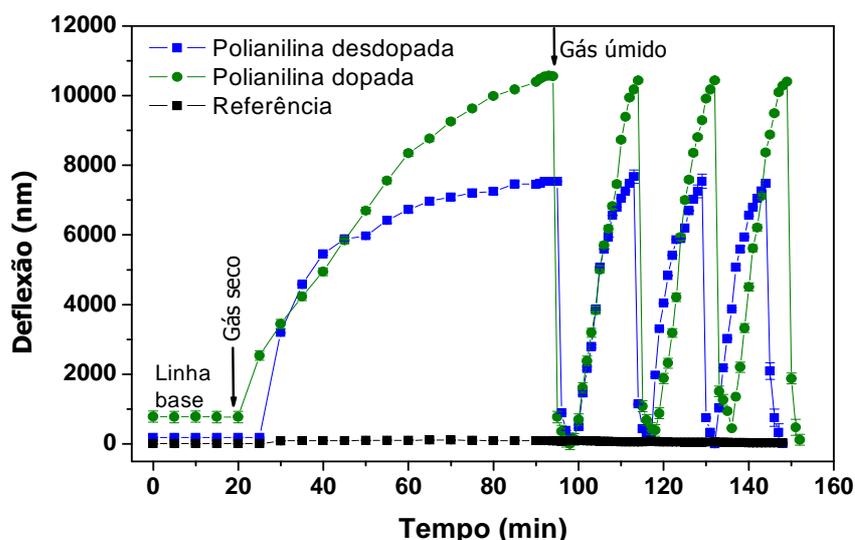


Figura 4.25: Deflexão dos sensores de microcantilevers limpos por plasma, não funcionalizados e funcionalizados com polianilina dopada e desdopada às variações de UR (%).

O valor da sensibilidade foi calculado como sendo o coeficiente angular da equação da reta obtida em uma faixa linear de 20 a 70% de UR (%). A sensibilidade obtida para os sensores dopados e desdopados foi, respectivamente, de $719,37 (\pm 16,3)$ nm/UR(%) e $546,05 (\pm 33,03)$ nm/UR(%). O sensor de microcantilever sem funcionalização não mostrou sensibilidade a UR (%) (Figura 4.26). Assim, verificou-se que não ocorreu interação do microcantilever, sem funcionalização, com a UR (%).

Verificou-se que a resposta de deflexão do microcantilever foi praticamente linear ao conteúdo de vapor de água relativa, a 20 °C. A camada sensível depositada sobre a superfície do microcantilever proporcionou alterações na tensão da superfície, correspondentes às mudanças de vapor de água. Portanto, a

polianilina dopada permitiu uma detecção rápida do vapor de água e aumentou a capacidade de detecção do sensor às variações de UR (%).

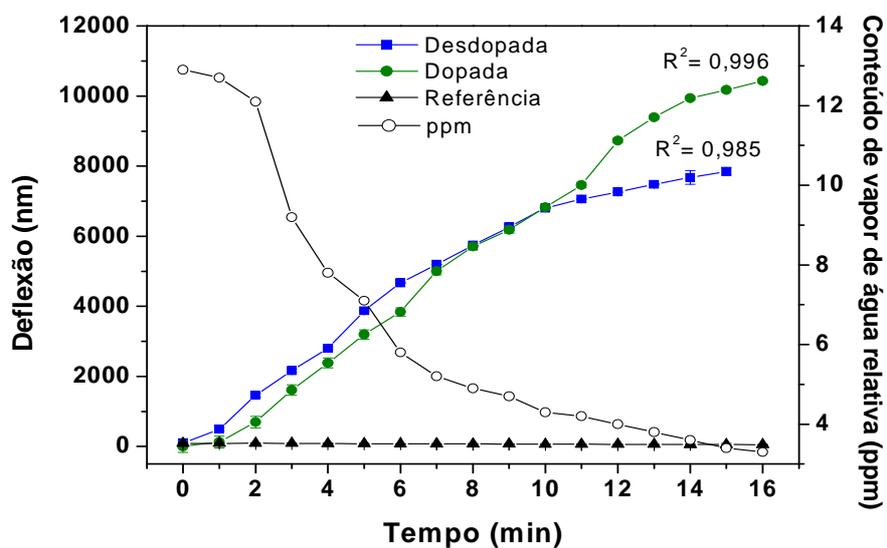


Figura 4. 26: Deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados (dopados e desdopados) e não funcionalizados em função do conteúdo de vapor de água.

Uma demonstração esquemática foi realizada para ilustrar a deflexão dos sensores de microcantilevers de silício funcionalizados com polianilina ao vapor de água, em relação a um microcantilever não funcionalizado (Figura 4.27).

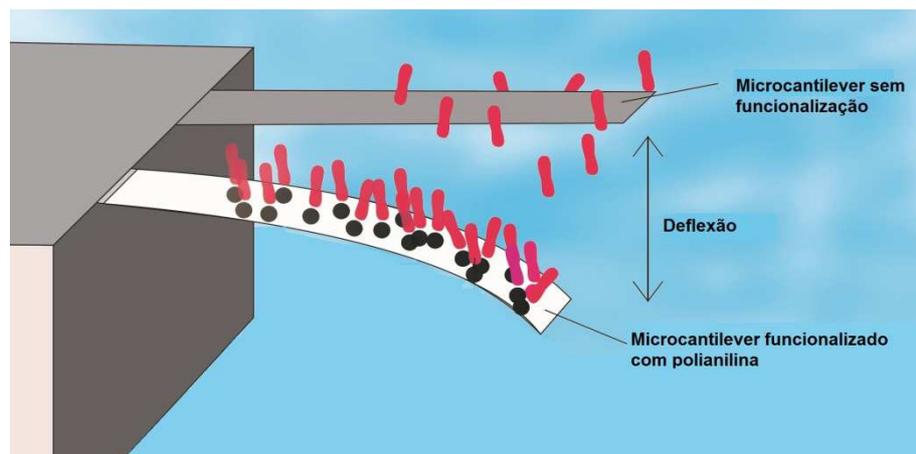


Figura 4. 27: Representação esquemática da resposta nanomecânica dos microcantilevers de silício sem funcionalização e funcionalizado com filme de polímero condutor. Quando expostos a UR (%) ocorre a adsorção de moléculas de vapor de água na camada sensível o microcantilever se deflexiona devido à tensão na superfície.

Em uma faixa de 50 % de UR (%) avaliada, obteve-se uma deflexão de 388 nm para sensor dopado e 154 nm para sensor desdopado a cada 1% de UR (%). A tensão encontrada para a máxima deflexão a cada 1% de UR (%) foi de 0,18 e 0,072 N/m para os sensores dopados e desdopados, respectivamente, de acordo com a equação (2.4), sendo esta bastante significativa, a qual favorece a maior adsorção/dessorção de vapor de água. O limite de detecção dos sensores dopados foi de $0,005 \pm 0,00025$ % correspondendo a 1 ppm_v, demonstrando que o sensor de microcantilever funcionalizado com polianilina dopada no estado de oxidação esmeraldina dopada (sal), apresentou um grande valor do limite de detecção à umidade relativa (%), nas condições experimentais realizadas, com uma boa resolução.

Estes resultados obtidos indicam que o sensor desenvolvido apresenta um grande potencial para ser aplicado para detecção de vapor de água em tempo real em diversas áreas da biotecnologia como, por exemplo, em equipamentos respiratórios, incubadoras, purificação de gases químicos, operações cirúrgicas, entre outras. Pois as características obtidas foram boa sensibilidade, repetibilidade e reversibilidade, baixa histerese e durabilidade.

4.6. Detecção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) com os nanossensores de microcantilever

Nesta investigação, foram utilizadas as mesmas condições da detecção de UR (%) com os sensores de microcantilever, item 4.5. Neste item 4.6 foram analisados e discutidos, os principais parâmetros envolvidos na construção de um dispositivo sensor para a detecção de COVs, tais como a sensibilidade, limite de detecção, repetibilidade e tempo de resposta.

4.6.1. RESPOSTA DOS SENSORES DE MICROCANTILEVERS AOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)

O campo de aplicação dos sensores é vasto, podendo ser utilizados como sensores de gás, no controle de qualidade de produtos químicos, alimentos, ar e no acompanhamento e controle de processos. Sensores para vapores de solventes com grande limite de detecção e que sejam confiáveis são importantes na tecnologia de processo químico, por exemplo, para o manuseio seguro durante a armazenagem e o transporte de grandes quantidades de solventes; em alimentos

para avaliar a contaminação, o grau de amadurecimento de frutas, hortaliças e vegetais. Dessa forma, no presente trabalho, foi investigada a utilização dos sensores de microcantilever na detecção de sete COVs, os quais estão listados na Tabela 4.6. Foram escolhidos COVs com diferentes polaridades e tamanhos de cadeia, a fim de investigar o comportamento desses sensores frente a essas diferenças.

Tabela 4. 6: Propriedades dos COVs analisados, arranjados de acordo com a polaridade.

Voláteis	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/L)	Pressão de Vapor (KPa) a 20°C	Polaridade relativa	Força eluente	Constante dielétrica (ϵ)
Metanol	32,04	791,4	12,8	0,762	0,95	33,3
Etanol	46,07	789	5,9	0,654	0,88	24,3
Propanol	60,1	786	4,4	0,546	0,82	20,1
Acetona	58,08	790	24	0,355	0,56	20,7
Diclorometano	84,93	1326,6	7,9	0,327	-	8,93
Tolueno	92,14	870	2,9	0,099	0,24	2,38
Hexano	86,1	654,8	16	0,009	0,01	1,89

A resposta dos sensores aos COVs foi avaliada a temperatura ambiente de 20,00 ($\pm 0,02$) °C, na pressão atmosférica de 0,908 atm e a UR (%) constante (50%). A concentração dos COVs na câmara foi calculada com a seguinte equação:

$$Y_i(ppm) = \frac{V_{voc} * \rho(voc)}{MW(voc)} \frac{R * T}{P * V(câmara)} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde: V_{voc} é volume do COV, ρ a densidade do COV, MW a massa molecular do COV, R a constante dos gases, T a temperatura, P a pressão e V o volume da câmara.

Diferentes concentrações de voláteis foram testadas, conforme demonstrado na Tabela 4.7, sendo que o número de moléculas inseridas na câmara para cada concentração (ppm_v) foi o mesmo para todos voláteis. Assim em cada concentração, como por exemplo, em 100 ppm_v foram inseridas $2,6828\text{E}+18$ moléculas do volátil analisado, sendo realizado da mesma forma nas demais concentrações.

Tabela 4. 7: Concentração de voláteis e número de moléculas inseridas na câmara.

Concentração (ppm_v)	Número de moléculas
0	0
100	$2,6828\text{E}+18$
250	$5,4207\text{E}+18$
500	$1,08414\text{E}+19$
750	$1,62621\text{E}+19$
1000	$2,16828\text{E}+19$

O limite de detecção dos sensores é definido como a menor concentração do analito que pode ser distinguida com certo nível de confiança. Neste trabalho, o limite de detecção foi calculado com a equação recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [120]. Foi utilizado o valor da linha base mais o múltiplo do desvio padrão. O valor do múltiplo utilizado foi 3, pois é fortemente recomendado, o qual implica em um nível de confiança de 99,6 %.

A resposta dos sensores a diferentes vapores saturados dos COVs foram avaliadas tanto em UR (%) e em temperatura constantes, obtendo-se, assim, a linha de base dos sensores. Os dados de deflexão foram obtidos a cada 30 s, sendo todas as medidas realizadas em triplicata. Posteriormente a obtenção da linha de base, o volátil foi inserido na câmara com auxílio de uma seringa (Hamilton). Entre

cada concentração do mesmo volátil, foi realizada uma limpeza com gás nitrogênio para remover a concentração do volátil da câmara.

Na Figura 4.28 verificou-se que os sensores de microcantilever funcionalizados com polianilina dopada, apresentaram resposta aos voláteis nas diferentes concentrações avaliadas, sendo que os mesmos apresentaram deflexões distintas às diferentes concentrações e os microcantilevers não funcionalizados (referência) não mostraram resposta de deflexão visível aos COVs.

A sensibilidade dos sensores foi obtida por meio do coeficiente angular da concentração *versus* deflexão, onde também foi possível obter um ótimo coeficiente de correlação (R^2). A deflexão dos sensores aos COVs pode ser correlacionada às diferenças na estrutura química do volátil, bem como o comprimento da cadeia e a natureza dielétrica das moléculas [82]. O sensor de microcantilever funcionalizado mostrou a maior sensibilidade ao metanol, que pode estar relacionado ao pequeno tamanho da molécula do volátil facilitando a sua interação e difusão na matriz polimérica [121]. A maior polaridade, constante dielétrica (capacidade de separar as cargas) e força eluente do metanol (Tabela 4.6), facilitam a sua interação com os átomos de nitrogênio da polianilina da camada sensível, ocasionando uma maior expansão ou inchamento das cadeias poliméricas, aumentando a sensibilidade do sensor.

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

Também a pressão de vapor dos COVs é de grande importância na resposta dos sensores. Neste trabalho teve-se o cuidado de adicionar o mesmo número de moléculas dos diferentes VOCs em cada concentração (Tabela 4.7), assim a resposta da sensibilidade dos sensores não apresentou uma forte correlação com a pressão de vapor.

A sensibilidade dos sensores também pode ser correlacionada com as propriedades dielétricas dos voláteis, as quais fornecem um indicativo da polaridade do solvente. Solventes com uma constante dielétrica menor que 15 são considerados não-polares. Segundo Charlesworth *et al* [122], voláteis com diferentes propriedades dielétricas tem efeitos distintos sobre a condutividade do filme polimérico, pois ocorre uma alteração na transição eletrônica entre as cadeias poliméricas e os defeitos presentes nas mesmas.

Foi observada, com os sensores de microcantilever, uma faixa de limite de detecção entre 17 – 42 ppm_v para os diferentes voláteis analisados, Tabela 4.8. O limite mínimo de detecção foi obtido para o propanol. Dong *et al.* [68] estimaram uma mínima detecção de 10 ppm_v aos COVs com sensores de gás desenvolvidos com microcantilevers funcionalizados com diferentes polímeros (polietileno-óxido (PEO), polivinil álcool (PVA) e polietileno vinil acetato PEVA). Os resultados de limite de detecção obtidos no presente trabalho corroboram com os obtidos por Dong *et al.* Assim, pôde-se avaliar que os sensores de microcantilevers, funcionalizados com polianilina, mostraram excelentes sensibilidade e limite de detecção aos COVs.

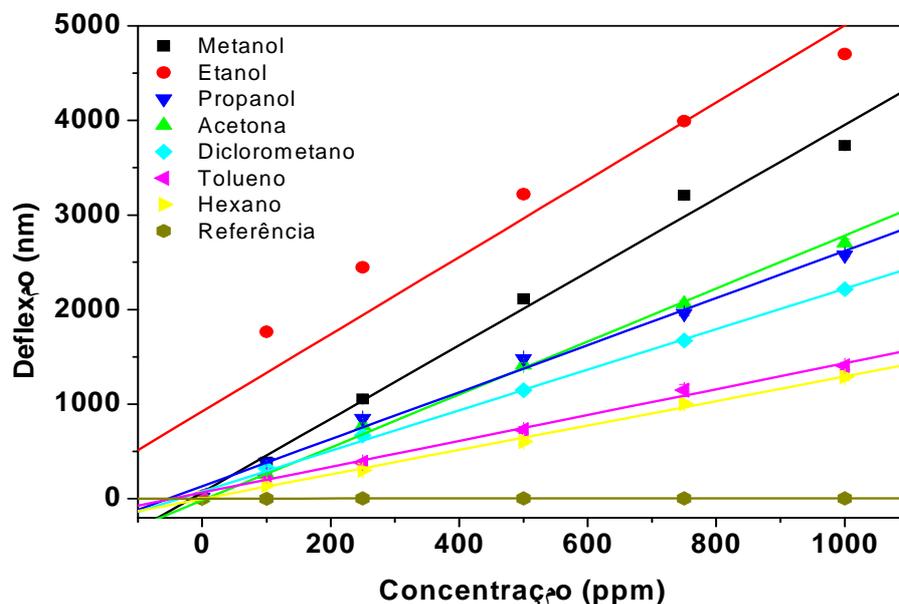


Figura 4.28: Curvas de calibração dos sensores de microcantilevers funcionalizados e sem funcionalização, aos COVs.

Os experimentos para avaliar o tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados em relação aos COVs foram realizados obtendo-se, inicialmente, uma linha base por 3 minutos e, em sequência, foram inseridos 1000 ppm_v de cada COV, monitorando-se a deflexão até que não ocorresse mais variação em sua resposta. Entre cada COV, a câmara de medida foi limpa, para a análise do posterior volátil.

A Figura 4.29 demonstra o tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos COVs. Foi possível observar que o tempo de resposta foi menor que 3 segundos, sendo esta uma resposta relativamente rápida. Muitos fatores podem interferir no tempo de resposta dos sensores funcionalizados, como a concentração de vapor, cristalinidade e espessura do polímero. Em geral, moléculas de COVs grandes se difundem mais lentamente nos polímeros do que as

moléculas pequenas. Esse tempo de resposta pode ser diminuído ainda mais automatizando-se o sistema de leitura de deflexão. Foi mostrado por Patel *et al.* [123] que a constante de difusão das moléculas pode diminuir em várias ordens de grandeza para aumentos relativamente pequenos no tamanho das moléculas. O sensor de microcantilever funcionalizado com polianilina não apresentou diferença significativa no tempo de resposta aos COVs. Esta pequena diferença observada nos tempos de resposta deve-se à utilização da mesma concentração para todos os COVs e, também à utilização de um mesmo sensor, garantindo uma camada sensível com igual cristalinidade e espessura.

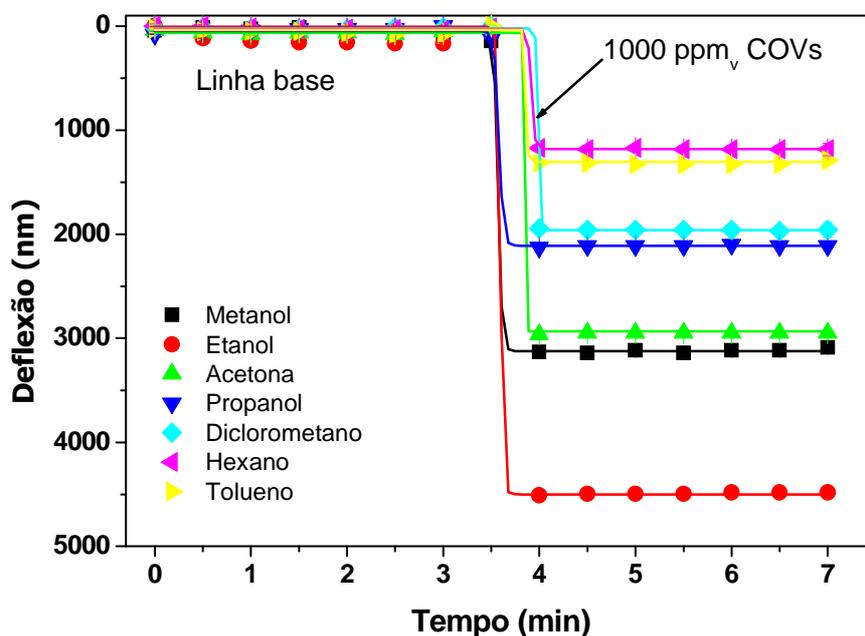


Figura 4.29: Tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados com filme de polianilina a 1000 ppm_v de COVs.

Tabela 4. 8: Valores das sensibilidades dos sensores, limites de detecção, faixas lineares e tempos de resposta dos microcantilevers funcionalizados aos COVs.

Voláteis	R ²	Sensibilidade (nm/ppm _v)	Limite de detecção (ppm _v)	Faixa linear (ppm _v)	Tempo de resposta (s)
Metanol	0,99	4,05 ± 0,02	20	0-1000	2,07
Etanol	0,99	3,42 ± 0,03	37	100-1000	1,94
Propanol	0,99	2,49 ± 0,01	17	0-1000	2,12
Acetona	0,99	2,70 ± 0,03	28	0-1000	1,94
Diclorometano	0,99	2,23 ± 0,02	17	0-1000	1,98
Tolueno	0,99	1,39 ± 0,03	42	0-1000	1,94
Hexano	0,99	1,27 ± 0,03	19	0-1000	2,09

A Figura 4.30 mostra as diferenças de sensibilidade dos sensores de microcantilevers aos COVs. Pôde-se verificar que a maior sensibilidade foi alcançada para o volátil metanol.

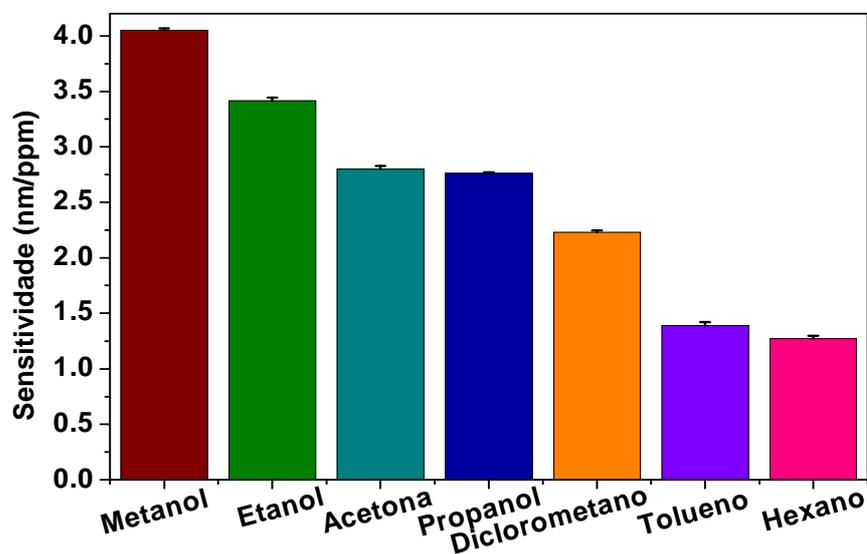


Figura 4.30: Sensibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes COVs na faixa linear de 0 a 1000 ppm_v.

Observou-se um aumento da resposta de deflexão dos sensores ao aumento da concentração do volátil dentro da câmara de medida (Figura 4.31). É interessante notar que os sensores de microcantilevers funcionalizados apresentaram uma deflexão compressiva a todos os COVs, ou seja, os microcantilevers deflexionaram-se para baixo. A resposta dos sensores aos voláteis foi repetitiva, rápida, reversível, sendo possível a obtenção de uma boa estabilidade na linha de base para cada volátil analisado.

Os resultados com COVs demonstram a eficiência da utilização da polianilina como camada sensível em sensores de microcantilevers na detecção de voláteis. A estrutura da polianilina permitiu a fácil difusão e dessorção de gases, resultando em um menor tempo de resposta.

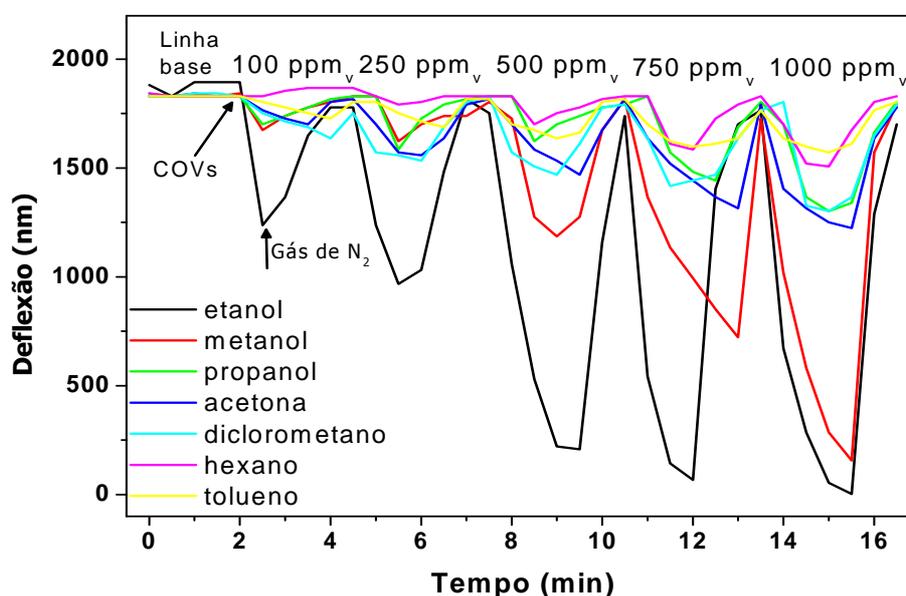


Figura 4.31: Resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos diferentes COVs.

4.7. Potenciais aplicações do nanossensor na detecção de feromônios de insetos

Feromônios são substâncias químicas secretadas e utilizadas pelos insetos para a comunicação intra-específica, ou seja, entre os indivíduos de uma mesma espécie [124]. Os feromônios podem ser relacionados a uma substância em particular ou a uma mistura de substâncias, podendo agir na fisiologia e desenvolvimento dos indivíduos e no comportamento dos mesmos [125]. Atualmente, existe um grande interesse no estudo dos feromônios de insetos (semioquímicos), de sua liberação controlada e seu monitoramento no ambiente, visto que estes podem fornecer alternativas ao uso de inseticidas para o controle de populações de insetos-praga. Entre os dispositivos para o monitoramento desses compostos, a literatura apresenta o uso de eletroantenogramas (sensores elaborados com antenas de insetos) [126].

Neste trabalho avaliou-se o feromônio volátil 2-heptanona de abelhas, que são feromônios de alarme, utilizando-se microcantilevers funcionalizados com filme fino de polímero condutor. Para realização desse experimento algumas condições experimentais tiveram que ser seguidas, as quais são: a temperatura do experimento foi mantida constante, no interior da câmara em 20 °C; bem como a UR (%) em 50%. O método de limpeza da superfície dos microcantilevers empregado foi o plasma. A polianilina obtida pela síntese interfacial foi depositada sobre a superfície de silício na forma desdopada, por meio da técnica de *spin-coating*. Após a secagem, a mesma foi dopada com HCl 1M e seca em dessecador a vácuo.

A polianilina depositada sobre a superfície de silício com e sem a presença de feromônio foi avaliada por meio da técnica de FTIR (Figura 4.32). De acordo com os resultados de infravermelho não há indícios de interações químicas entre o 2-heptanona e a polianilina. A banda em 1100, 3240 e 3400 cm^{-1} são características da dopagem da polianilina e estão presentes em ambas as curvas, indicando que o polímero manteve a dopagem mesmo com a adição do feromônio. A deposição do feromônio sobre o filme de polianilina ressaltou a intensidade dos picos em 1640 e 2930 cm^{-1} , que são característicos da 2-heptanona, sendo o pico em 2930 cm^{-1} característico do estiramento do grupo C-H e o pico em 1640 cm^{-1} aos grupos carbonila, juntamente com a cetona alifática saturada. Em um trabalho realizado por Moore [127], o autor isolou e caracterizou o feromônio de cupim da espécie *Nasutitermes*, verificando bandas de alta intensidade em 3070, 1640 e 880 cm^{-1} por meio do espectro de infravermelho. Estas bandas encontradas pelo autor foram semelhantes às bandas do feromônio deste trabalho.

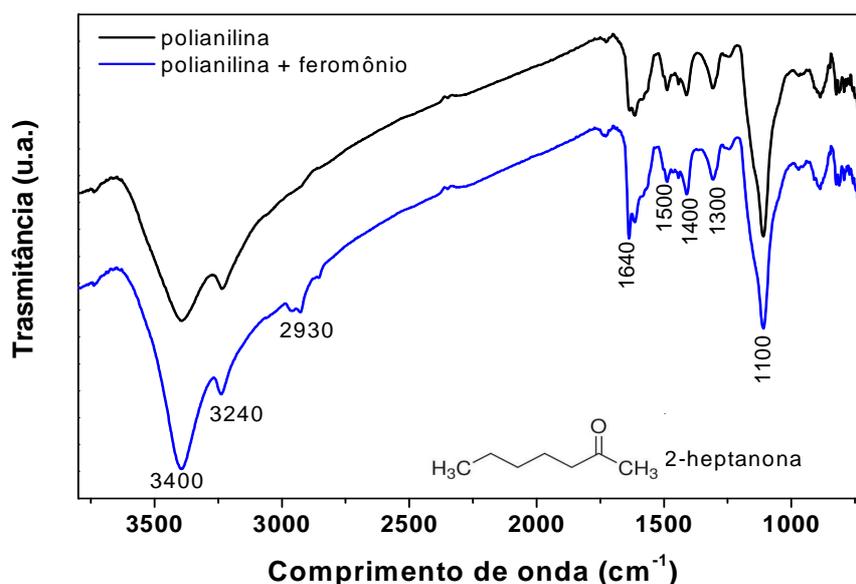


Figura 4.32: Espectros de infravermelho da polianilina (dopada) obtida pela síntese interfacial, depositada sobre superfície de silício com e sem a adição de feromônio.

4.7.1. RESPOSTAS DO SENSOR DE FEROMÔNIO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Os sensores de microcantilever funcionalizados e não funcionalizados foram expostos a diferentes concentrações de feromônio, onde foi avaliada a resposta dos mesmos a diferentes temperaturas (10, 20 e 30 °C) na evaporação do volátil, mantendo-se a UR (%) constante.

Conforme esperado, a taxa de evaporação do feromônio aumentou com o aumento da temperatura, sendo este efeito observado com o sensor de microcantilever funcionalizado (Figura 4.33), enquanto que o sensor sem funcionalização (referência) não foi sensível ao volátil nas diferentes temperaturas. Isto indica que as nanofibras de polianilina depositadas na superfície do microcantilever são as responsáveis pela sensibilidade do sensor ao feromônio, ou seja, as mesmas tem o mesmo aspecto da estrutura básica da antena do inseto (os

receptores químicos e térmicos dos insetos estão localizados nos pêlos, ao quais são chamados de sensililos), responsável pela detecção de semioquímicos. Além disso, podemos dizer que existe uma relação entre a resposta do sensor e a temperatura do ensaio. Esse resultado obtido é muito interessante para aplicação do sensor no campo, onde o mesmo deve ser capaz de responder a diferentes variações de temperaturas durante o dia.

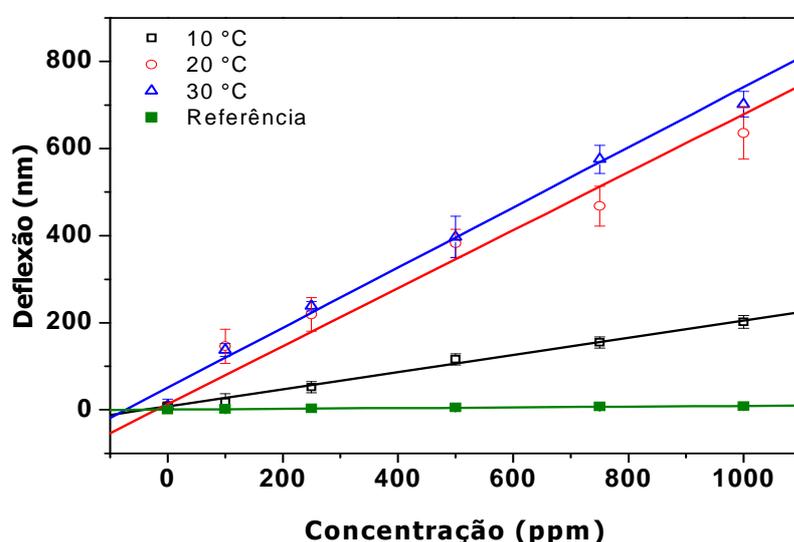


Figura 4.33: Curva de calibração dos sensores de microcantilevers funcionalizados a diferentes temperaturas (10, 20 e 30 °C) e não funcionalizados ao feromônio.

Verificou-se, também, que a sensibilidade do sensor aumentou com a temperatura, o que está relacionado a taxa de evaporação do volátil (Tabela 4.9). Porém, também observamos um aumento no limite de detecção com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser relacionado a instabilidades do próprio sistema de medida do sensor associadas à variações térmicas.

Tabela 4. 9: Sensitividades e limites de detecção do sensor de microcantilever ao feromônio, em diferentes temperaturas.

Temperaturas (°C)	R ²	Sensitividade (nm/ppm _v)	Limite de detecção (ppm _v)
10	0,99	0,19 ±0,01	31
20	0,99	0,67 ±0,04	31
30	0,99	0,69 ±0,03	56
Referência (20 °C)	0,99	0,008 (± 0,001)	0

O número mínimo de moléculas por cm³, do feromônio 2-heptanona detectados neste trabalho foi de $7,7 \times 10^{14}$ a 10 e 20°C, e $1,4 \times 10^{15}$ a 30°C, com o sensor de microcantilever funcionalizado. Os limites de resposta mínimos para substâncias de alarme variam de 10^9 a 10^{11} moléculas de volátil por cm³ de ar, onde a maioria dos insetos são mais sensíveis e seletivos para o feromônio sexual da espécie em comparação aos feromônios de alarme. Dada as evidências de ausência de interações químicas entre a polianilina e o feromônio, indicadas pelos gráficos de infravermelho propõe-se que existam interações físicas entre o polímero e o 2-heptanona. Trabalhos anteriores constataram a presença de partículas magnéticas nas antenas de insetos como abelhas e formigas [128 e 129]. Segundo estes trabalhos, as interações magnéticas entre os materiais magnéticos e os feromônios são de extrema importância no mecanismo sensorial destes animais. Dessa forma um provável mecanismo de interação entre a polianilina e o 2-heptanona pode ser associado às propriedades magnéticas deste polímero condutor intrínseco. Em trabalhos futuros pretende-se investigar os mecanismos de interação entre a polianilina e os feromônios através de técnicas espectroscópicas e de caracterização magnética dos sistemas.

4.7.2. REPETIBILIDADE DOS SENSORES AO FEROMÔNIO

Foram realizados 10 ciclos utilizando uma concentração de feromônio de 1000 ppm_v para quantificar a repetibilidade a 20 °C, sendo os experimentos realizados em triplicata. Pôde-se verificar que o sensor de microcantilever apresentou uma resposta rápida e repetitiva (Figura 4.34). A recuperação foi completa à linha de base durante os sucessivos ciclos e o tempo médio foi de 120 segundos. Este resultado indica que um mesmo sensor pode ser empregado de forma consecutiva para a determinação da presença de ferômonios no ambiente.

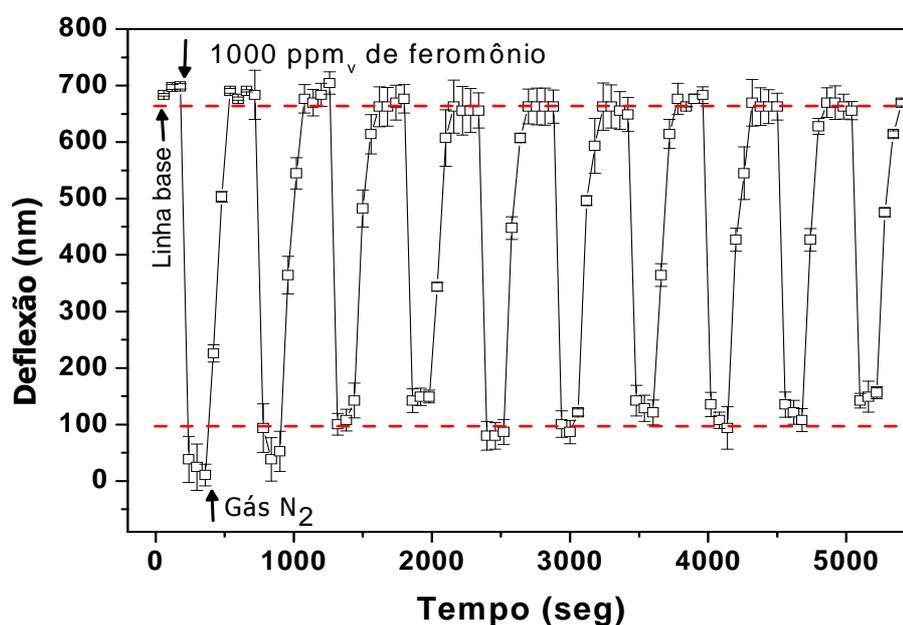


Figura 4.34: Repetibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio utilizando uma concentração de 1000 ppm_v a 20°C.

4.7.3. TEMPO DE RESPOSTA DO SENSOR AO FEROMÔNIO

O tempo de resposta do sensor ao feromônio foi avaliado a temperatura constante de 20 °C, utilizando-se uma concentração de 1000 ppm_v. Obteve-se uma linha base por três minutos e em seguida o volátil foi inserido na câmara. A Figura 4.35 apresenta o tempo de resposta do sensor ao feromônio. Verificou-se que o tempo médio de resposta foi de 120 segundos. Essa propriedade representa o tempo necessário para que um sensor estabilize seu sinal após entrar em contato com a substância de interesse. Após este intervalo de tempo as medidas podem ser executadas com confiabilidade.

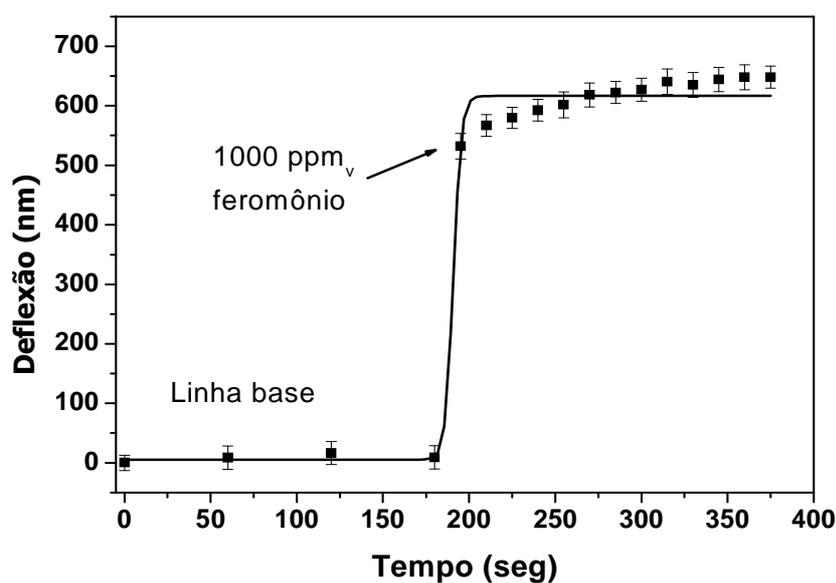


Figura 4.35: Tempo de resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio utilizando uma concentração de 1000 ppm_v a 20°C.

4.7.4. HISTERESE DOS SENSORES AO FEROMÔNIO

A histerese dos sensores foi avaliada a 20 °C, utilizando-se uma concentração de 1000 ppm_v do volátil. Ao submetermos o mesmo sensor a um ciclo de aumento e redução na concentração de feromônio notou-se um ligeira histerese, que pode ser observada na Figura 4.36. As linhas de adsorção e de dessorção estão perto da histerese máxima entre 500 e 1000 ppm_v de feromônio.

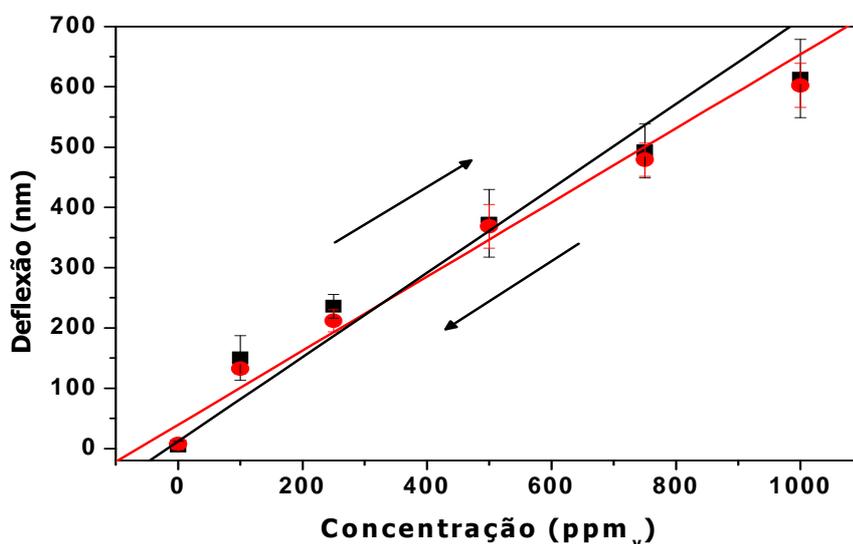


Figura 4. 36: Valores de histerese dos sensores de microcantilevers funcionalizados as diferentes concentrações de feromônio a 20 °C.

4.7.5. DURABILIDADE DOS SENSORES AO FEROMÔNIO

A durabilidade dos sensores foi avaliada a cada 15 dias, sendo os sensores de microcantilevers funcionalizados mantidos em dessecador a vácuo, após cada experimento. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, a 20 °C, utilizando uma concentração de 1000 ppm_v.

A Figura 4.37 demonstra a resposta dos sensores com o passar do tempo. Após 30 dias de estocagem verificou-se que o sensor diminuiu a sensibilidade ao feromônio (Tabela 4.10). Porém ainda apresentou uma grande sensibilidade e um baixo limite de detecção. Ou seja, até proximamente 30 ppm_v o sensor de microcantilever consegue detectar o feromônio. Normalmente, a condutividade da polianilina não é estável durante longos períodos de tempo devido à lixiviação do dopante, onde as moléculas do dopante HCl podem se dissolver na água residual e posteriormente, serem perdidas por evaporação [130]. Fato este que pode ser relacionado com a ligeira redução na sensibilidade dos sensores ao longo do tempo.

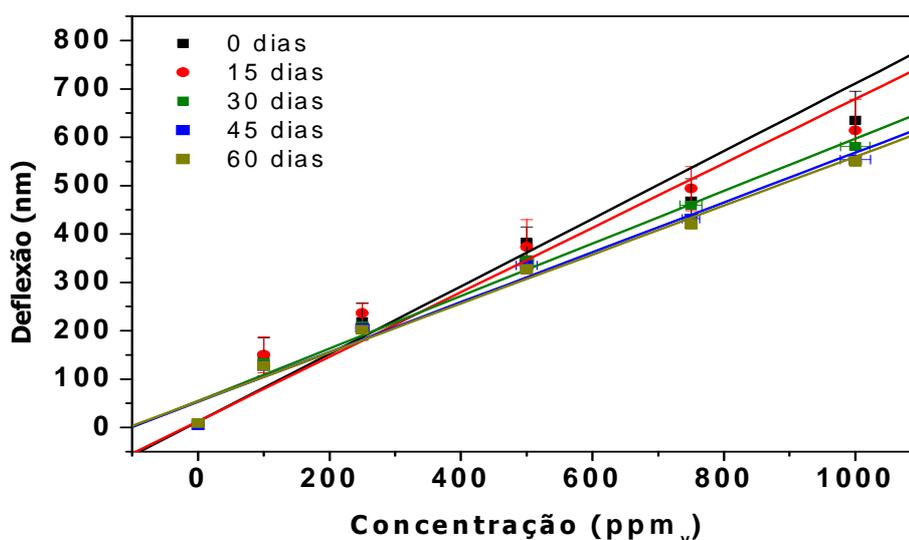


Figura 4. 37: Durabilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio.

Tabela 4. 10: Sensitividade e limite de detecção dos sensores de microcantilevers funcionalizados ao feromônio durante a estocagem.

Dias de estocagem	Limite de detecção (ppm _v)	Sensitividade (nm/ppm _v)
0	31	0,67 ±0,04
15	27	0,69 ±0,04
30	14	0,54 ±0,04
45	15	0,51±0,04
60	21	0,53±0,009

Comparando-se a durabilidade entre os sensores de EAG (eletroantenograma) com os microcantilevers funcionalizados com polianilina, os de EAG tem um tempo de vida menor que 2 horas [67], assim os sensores de microcantilevers apresentam uma longevidade incomparável, aumentando a utilidade desses sensores.

4.7.6. AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES NA RESPOSTA DO SENSOR AOS FEROMÔNIOS

Os efeitos dos interferentes na resposta do sensor ao feromônio (1000 ppm_v) foram avaliados utilizando-se 5% (m/m) do valor da concentração de feromônio, pois os trabalhos de biossensores na literatura avaliam até esse percentual. Os resultados destes experimentos se encontram na Figura 4.38. Dessa forma, até a concentração de 5% (massa/massa) de interferentes não ocorreu mudança significativa da deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados. A diminuição na deflexão do sensor após exposição ao feromônio pode ser atribuída a sua evaporação com o passar do tempo.

Os interferentes avaliados foram o linalol e o óleo de laranja, pois são substâncias voláteis florais (odores presentes de forma rotineira em ambientes de apicultura).

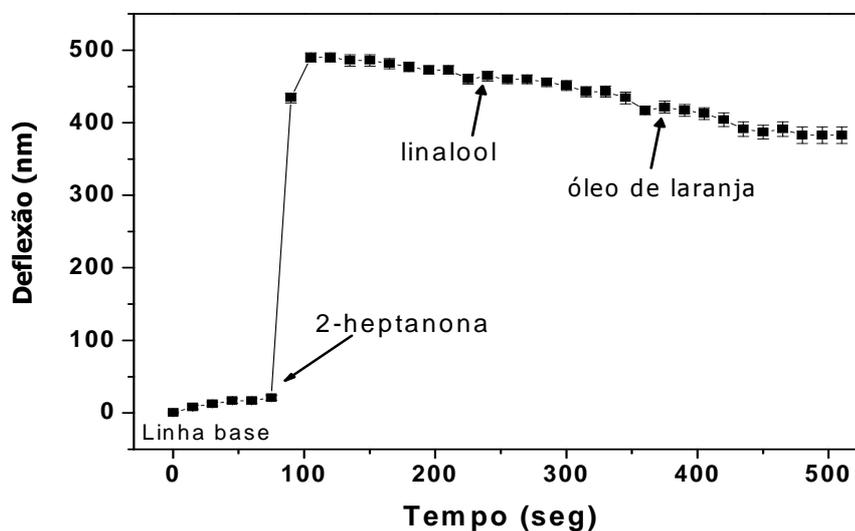


Figura 4.38: Deflexão dos sensores de microcantilevers funcionalizados expostos ao feromônio avaliando-se o efeito dos interferentes linalool e do óleo de laranja.

Este estudo demonstrou que os sensores de microcantilevers funcionalizados foram capazes de detectar diferentes concentrações do feromônio modelo no ar. Além disso, os sensores foram repetitivos aos diferentes estímulos, apresentando uma excelente sensibilidade e histerese.

Sasuga *et al.* [131] reportam a avaliação de feromônios por meio do uso das técnicas de AFM, utilizando sensor de cantilever. No trabalho os autores avaliaram a interação entre P-fator de um feromônio peptídico composto com 23 resíduos de aminoácidos e seu feromônio receptor Mam2 na superfície da célula de levedura *Schizosaccharomyces pombe*, por meio de curvas de força, sendo a ponta do AFM modificada com derivados do P-fator. A força de interação específica entre a P-fator e Mam2 foi calculada em cerca de 120 pN a uma velocidade de 1,74 $\mu\text{m/s}$.

Portanto, a microscopia de força atômica é uma ferramenta poderosa para o estudo de feromônios tanto pela análise de espectroscopia de força ou pela detecção ótica da deflexão dos microcantilevers. Assim sendo possível avaliar feromônios (voláteis e não voláteis) de diferentes espécies de insetos.

4.8. Potenciais aplicações do nanossensor no amadurecimento de frutas

Os COVs são formados durante as transformações bioquímicas no processo de amadurecimento de frutas, incluindo várias substâncias químicas como ésteres, álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, lactonas e alguns fenóis, sendo estes muito importantes na qualidade sensorial e no estágio de maturação. Esses compostos estão presentes nos frutos em concentrações muito baixas, dificultando, assim, a sua detecção [60].

A banana é um fruto climatérico altamente perecível, onde os compostos voláteis, principalmente o etileno, desencadeiam o amadurecimento, dificultando a comercialização em locais distantes e ocasionando altos índices de perdas. Assim, seria importante avaliar a emissão de compostos voláteis durante a maturação desse fruto, com o propósito de determinar o ponto ótimo de colheita.

No presente trabalho, a emissão de voláteis na maturação da banana prata foi avaliada durante 4 dias de amadurecimento com os sensores de microcantilevers, limpo por plasma e funcionalizado com uma camada sensitiva de polianilina por meio da técnica de *spin-coating*. A temperatura da câmara de medida foi mantida a 20 °C e a UR (%) constante. A deflexão dos sensores foi monitorada durante a maturação. O controle da temperatura é muito importante durante a investigação, devido a banana ser um fruto climatérico em que as condições de temperatura e de

tempo podem afetar a composição do volátil em cada fase de maturação. O estágio de maturação inicial e final das frutas durante as medidas dos voláteis são mostrados na Figura 4.39.



Figura 4. 39: Imagens dos estágios de maturação da banana avaliados (a) estágio inicial e (b) estágio final, sendo os COVs avaliados durante esse período.

Na figura 4.40 verificou-se que a deflexão do microcantilever aos COVs da banana foi sensível aos voláteis emitidos durante o seu amadurecimento. Os frutos após a colheita continuam a respirar, liberando dióxido de carbono (CO_2), etileno e pequenas quantidades de ésteres voláteis. A banana exibe um padrão climatérico de respiração que se caracteriza, inicialmente, por uma baixa produção de CO_2 , ou absorção de oxigênio, seguida por uma súbita elevação na produção de etileno, observada por um nivelamento superior e, finalmente, um declínio. Observa-se uma mudança na deflexão dos sensores que se deve aos voláteis emitidos durante o amadurecimento. Desse modo, observou-se que os sensores de microcantilevers foram sensíveis aos voláteis emitidos durante a maturação.

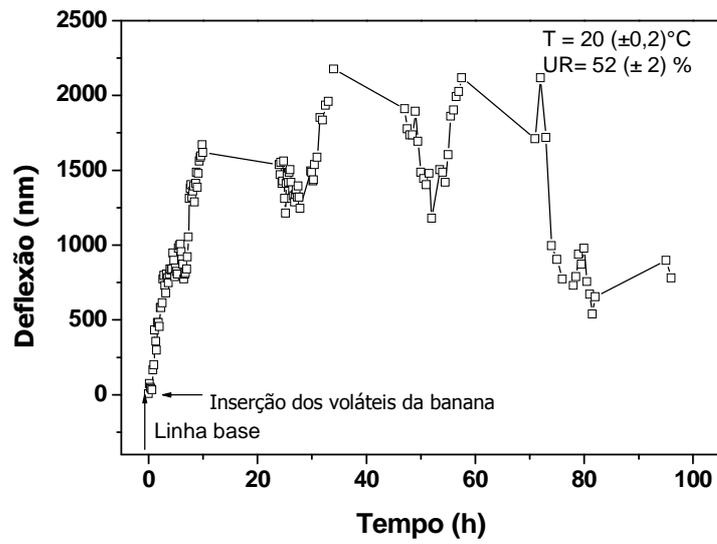


Figura 4.40: Resposta dos sensores de microcantilevers funcionalizados aos voláteis emitidos no amadurecimento da banana prata.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir do estudo realizado foi possível obter as conclusões listadas a seguir:

Quanto à síntese do polímero condutor

Foi possível obter de forma eficiente, a polianilina dopada por meio duas sínteses químicas, assim como a sua desdopagem. Por meio das caracterizações da polianilina, com diferentes técnicas, concluiu-se que o polímero obtido por meio da síntese interfacial mostrou as características mais adequadas para ser utilizado como camada sensível.

Quanto à deposição do polímero condutor

Por meio das técnicas de *spin-coating* e sonda termoelástica foi possível depositar filmes de polianilina sobre a superfície dos microcantilevers, os quais foram usados como camada ativa nos sensores desenvolvidos. Verificou-se que a polianilina apresentou uma estrutura fibrilar e uniforme. Conseqüentemente, os filmes de polianilina, formaram uma camada uniforme de agregados poliméricos sobre a superfície do microcantilever.

As características superficiais demonstraram que a deposição do filme de polianilina tornou a superfície do sensor mais hidrofílica, apresentando assim, uma característica adequada para utilização como camada sensível em sensores para a detecção de UR (%) e voláteis.

Quanto aos sensores de microcantilevers à umidade relativa

Os estudos da temperatura e UR (%) na câmara permitiram a determinação das melhores condições para medidas de deflexão dos sensores, por meio do sistema óptico do AFM.

Os dados de sensibilidade dos sensores para a UR (%), obtida com solução salina, mostraram que o sensor funcionalizado com técnica de *spin-coating* com filme de polianilina obtida da síntese interfacial, foi o que mostrou a maior deflexão à UR (%).

A limpeza da superfície dos microcantilever também influenciou a resposta de deflexão dos sensores à UR (%), sendo que os sensores de microcantilevers, cuja superfície foi limpa por plasma, apresentaram maior sensibilidade e menor histerese.

Os sensores apresentaram repetibilidade e reversibilidade a uma boa faixa de UR (%) estudada, com um rápido tempo de resposta. A análise de durabilidade demonstrou que os sensores foram estáveis por um período de 6 meses.

Observou-se que a sensibilidade e a reversibilidade dos sensores de microcantilevers funcionalizados, aumentaram com o aumento da temperatura. Enquanto que, para os sensores de microcantilever não funcionalizados não foi observada sensibilidade à UR (%). Dessa forma, pode-se avaliar que a camada sensível de polianilina obtida da síntese interfacial, foi essencial para obtenção da resposta dos sensores de microcantilever à UR (%).

A dopagem do polímero foi muito importante, pois conferiu ao sensor funcionalizado, com polianilina dopada, uma sensibilidade duas vezes maior que a do sensor funcionalizado com polianilina desdopada. O limite de detecção dos

sensores de microcantilever à UR (%), foi de 0,005%, o qual corresponde a 1ppm_v.

Quanto aos sensores de microcantilevers aos compostos orgânicos voláteis

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

A sensibilidade do sensor de microcantilever funcionalizado aos COVs aumentou com o aumento da polaridade, com exceção do volátil acetona, sendo que o sensor mostrou maior sensibilidade ao volátil metanol. Obteve-se, para todos os voláteis, um tempo de resposta do sensor menor que 3 s.

Quanto aos sensores de microcantilevers ao feromônio

Desenvolveu-se um sensor de microcantilever com um bom limite de detecção, permitindo, assim, avaliar diferentes concentrações do feromônio 2-heptanona. Além disso, os sensores apresentaram respostas distintas nas diferentes temperaturas avaliadas. Os sensores de microcantilever mostraram uma excelente sensibilidade, estabilidade por dois meses, tempo de resposta rápido e resposta repetitiva por vários ciclos. Os sensores de microcantilever sem funcionalização não apresentaram sensibilidade aos feromônios, indicando que a camada ativa de polianilina é o diferencial, o que torna os sensores sensíveis ao vapor do feromônio. Os interferentes estudados não influenciaram na resposta do sensor.

Sugestões de trabalhos futuros:

Com base nos resultados alcançados, sugere-se a realização dos seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- Desenvolver um arranjo de sensores de microcantilevers, sendo cada microcantilever funcionalizado com diferentes polímeros para detectar a UR (%) e os COVs, utilizando os como *e-nose*. E também para a detecção e identificação de voláteis durante o amadurecimento de frutas.
- Automatizar o sistema de leitura de deflexão no fotodetector do AFM, assim sendo possível obter uma leitura com maior precisão e por longos períodos. Deste modo, fornecendo uma alternativa para diminuir as concentrações mínimas dos voláteis detectadas por esses sensores.
- Utilizar microcantilevers com diferentes geometrias e avaliar a sua resposta como sensor a UR (%) e aos COVs.
- Realizar medidas de deflexão dos microcantilevers em um microscópio óptico, verificando o seu deslocamento com a mudança de UR (%) e voláteis, sem o uso de laser.
- Depositar o polímero condutor por meio da polimerização por plasma diretamente na superfície do microcantilever e avaliar a resposta do sensor com diferentes dopantes.
- Avaliar a detecção de diferentes feromônios de insetos por meio de sensores de microcantilevers e obter diferentes camadas ativas com maior sensibilidade e seletividade.
- Modelar a resposta dos sensores, para comparar com os resultados experimentais.

- Investigar os mecanismos de interação entre a polianilina e os feromônios através de técnicas espectroscópicas e de caracterização magnética dos sistemas.
- Tornar a superfície hidrofóbica no lado não funcionalizado, e verificar a resposta do sensor a umidade e aos COVs.
- Realizar a leitura de deflexão do microcantilever sem a utilização do feixe de laser, e sim com um circuito sobre o microcantilever para torna-lo mais viável.
- Obter e realizar as medidas de detecção dos COVs na ordem inversa e verificar os resultados e também avaliar cada volátil independente.
- Explorar as medidas de amadurecimento de frutas em conjunto com cromatografia gasosa.
- Investigar técnicas de funcionalização em somente em um dos lados do sensor de microcantilever.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, R. M.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; WADA, M. Development of ZrO₂-TiO₂ porous ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring. **Materials Science Fórum**, 530 (2006) 414-420.
- [2] THEN, D.; VIDIC, A.; ZIEGLER, CH. A highly sensitive self-oscillating cantilever array for the quantitative and qualitative analysis of organic vapor mixtures. **Sensors and Actuators B**, 117 (2006) 1-9.
- [3] HU, Z.; SEELEY, T.; KOSSEK, S.; THUNDAT, T. Calibration of optical cantilever deflection readers. **Review Scientific Instruments**, 75, n° 2, (2004) 400-404.
- [4] KOEV, S.T.; FERNANDES, R.; BENTLEY, W.E.; GHODSSI, R. A cantilever sensor with an integrated optical readout for detection of enzymatically produced homocysteine. **IEEE**, 3 (2009) 415-423.
- [5] NUGAEVA, N.; GFELLER, K. Y.; BACKMANN, N.; LANG, H. P.; DUGGELIN, M.; HEGNER, M. Micromechanical cantilever array sensors for selective fungal immobilization and fast growth detection. **Biosensors and Bioelectronics**, 21 (2005) 849–856
- [6] ZHANG, R.; BEST, A.; BERGER, R.; CHERIAN, S.; LORENZONI, S.; MACIS, E.; RAITERI, R.; CAIN, R. Multiwell micromechanical cantilever array reader for biotechnology. **Review of Scientific Instruments**, 78 (2007) 7.
- [7] Market Trends. Status of the MEMS Industry. Disponível em http://www.sensorsportal.com/HTML/Status_of_MEMS_Industry.htm. Acessado em 29/03/2012.

-
- [8] SINGAMANENI, S.; LEMIEUX, M. C.; LANG, H. P.; GERBER, C.; LAM, Y.; ZAUSCHER, S.; DATSKOS, P. G.; LAVRIK, N. V.; JIANG, H.; NAIK, R. R.; BUNNING, T. J.; TSUKRUK, V. V. Bimaterial Microcantilevers as a Hybrid Sensing Platform. **Advanced Materials**, 20 (2008) 653–680.
- [9] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER C.H. Atomic Force Microscope – Physical. **Review Letters**, 56, n° 9 (1986), 930-933.
- [10] HERRMANN, P. S. P.; MATTOSO, L. H. C.; BERNARDES, R.; FROMMER, J.; CIDADE, G. A. G.; BISCH, P. M.; WEISSMULLER, G. Microscopias de varredura por sonda: aspectos práticos e suas aplicações na nanociência e nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006. 208 p.
- [11] CARRASCOSA, L.G.; MORENO, M.; ALVAREZ, M.; LECHUGA, L.M. Nanomechanical biosensors: a new sensing tool. **Trends in Analytical Chemistry**, 25 (2006) 196–206.
- [12] LANG, H. P.; HEGNER, M.; GERBER, C. Nanomechanical Cantilever Array Sensors. Springer Handbook of Nanotechnology, Bhushan, Bharat (Ed) 3rd ed., Part B, (2010) 427-452.
- [13] BOISEN, A.; DOHN, S.; KELLER, S. S.; SCHMID S.; TENJE, M. Cantilever-like micromechanical sensors. **Reports on Progress in Physics**, 74 (2011) 1-30.
- [14] STEFFENS, C.; LEITE, F.L.; BUENO, C.C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P. Atomic Force Microscopy as a Tool Applied to Nano/Biosensors. **Sensors**, 12 (2012) *in press*.

-
- [15] CHEN, G. Y.; THUNDAT, T.; WACHTER, E. A.; WARMACK, R. J. Adsorption induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers. **Journal of Applied Physics**, 77 (1995) 3618-3622.
- [16] TABARD-COSSA, V. Microcantilever Actuation Generated by Redox-induced Surface Stress. Thesis Doctor of Philosophy, (2005) 169p.
- [17] WANG, C.; WANG, D.; MAO, Y.; HU, X. Ultrasensitive biochemical sensors based on microcantilevers of atomic force microscope. **Analytical Biochemistry**, 363 (2007) 1-11.
- [18] THUNDAT, T.; WACHTER, E.A.; SHARP, S.L.; WARMACK, R.J. Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. **Applied Physics Letters**, 66 (1995) 1695-1697.
- [19] FAGAN, B.C.; TIPPLE, C.A.; XUE, Z.; SEPANIAK, M.J.; DATSKOS, P.G. Modification of micro-cantilever sensors with sol-gels to enhance performance and immobilize chemically selective phases. **Talanta**, 53 (2000) 599–608.
- [20] JI, H. F.; FINOT, E.; DABESTANI, R.; THUNDAT, T.; BROWN, G. M.; BRITT, P. F. A Novel Self-Assembled Monolayer Coated Microcantilever for Low Level Cesium Detection. **Chemical Communication**, 6 (2000) 457–458.
- [21] PINNADUWAGE, L. A.; THUNDAT, T.; HAWK, J. E.; HEDDEN, D. L.; BRITT, P. F.; HOUSER, E. J.; STEPNOWSKI, S. ; MCGILL, R. A.; BUBB, D. Detection of 2,4-dinitrotoluene using microcantilever sensors. **Sensors and Actuators B**, 99 (2004) 223-229.

-
- [22] LONG, Z.; STOREY, J.; LEWIS, S.; SEPANI, M.J. Landfill siloxane gas sensing using differentiating, responsive phase coated microcantilever arrays. **Analytical Chemistry**, 81 (2009) 2575-2580.
- [23] HUBLER, U. Concentris: Nanomechanics for Biomolecular Recognition. **Bioworld**, 4 (2003).
- [24] LUCAS, F. E.; SOARES, G. B.; MONTEIRO, E.; Caracterização de Polímeros-determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: **E-papers**, 2001.
- [25] TRAVAIN, S. A. Preparação e caracterização de filmes de polianilina pelo método de deposição *in-situ*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo (2001) 75 p.
- [26] BAI, H.; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, 7 (2007) 267-307.
- [27] GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G.G.; MATSUE, T. In: SKOTHEIM, T.A.; ELSENBÄUMER, R.L.; REYNOLDS, J.R. Handbook of Conducting Polymers, **New York: Marcell Dekker**, 1998. Cap. 34, p.963-991.
- [28] STUSSI, E.; STELLA, R.; ROSSI, D. Chemoresistive conducting polymer-based odour sensors: influence of thickness changes on their sensing properties. **Sensors and Actuators B**, 43 (1997) 180-185.
- [29] ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in polymer science**, 29 (2004) 700-708.
- [30] MATTOSO, L.C.H.; MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry**, 33 (1995) 1227.

-
- [31] OSTWAL, M. M.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Water harvesting using a conducting polymer: A study by molecular dynamics simulation. **Physical Review E**, 79 (2009) 061801.
- [32] LI, N.; LI, X.; GENG, W.; ZHANG, T.; ZUO, Y.; QIU, S. Synthesis and Humidity Sensitivity of Conducting Polyaniline in SBA-15. **Journal of Applied Polymer Science**, 93 (2004) 1597–1601.
- [33] KULKARNI, M.V.; VISWANATH, A.K.; KHANNA, P.K. Synthesis and humidity sensing properties of conducting poly(N-methyl aniline) doped with different acids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 23 (2006) 140-149.
- [34] STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, 74, n° 5 (2002) 857-867.
- [35] NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H.; MURAYAMA, T. Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. **Journal of Power Sources**, 56, n° 2 (1995) 189-192.
- [36] NALWA, H. S. (Ed.). Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. **Chichester: John Wiley & Sons**, 1997.
- [37] WANG, B.; TANG, J.; WANG, F. Electrochemical polymerization of aniline. **Synthetic Metals**, 18, n° 1-3 (1987) 323-328.
- [38] ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: Evaluation of industrial applications. **Synthetic Metals**, 57, n° 1 (1993) 3623-3631.
- [39] RUBNER, M. F.; SKOTHEIM, T. A. Controlled molecular assemblies of electrically conductive polymers. in: BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R. (Ed.). *Conjugated Polymers: the novel science and technology of highly conducting and non-linear*

optically active materials. **Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers** (1991) 363–403.

[40] TRAVAIN, S.A.; LEAL FERREIRA, G.F.; GIACOMETTI, J.A.; BIANCHI, R.F. Electrical characterization of in situ polymerized polyaniline thin films. **Materials Science and Engineering B**, 143 (2007) 31–37.

[41] SAPURINA, I.; OSADCHEV, A. Y.; VOLCHEK, B. Z.; TRCHOVÁ, M.; RIEDE, A.; STEJSKAL, J. In-situ polymerized polyaniline films: 5. Brush-like chain ordering. **Synthetic Metals**, 129 (2002) 29-37.

[42] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-ion induced processability of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**, 48 (1992) 91-97.

[43] PRASAD, G. K.; RADHAKRISHNAN, T. P.; KUMAR, D. S.; KRISHNA, M. G. Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline. **Sensors Actuators B**, 10 (2005) 626-631.

[44] SRIVASTAVA, S.; SHARMA, S. S.; AGRAWAL, S. ; KUMAR, S.; SINGH, M.; VIJAY, Y. K. Study of chemiresistor type CNT doped polyaniline gas sensor, **Synthetic Metals**, 160 (2010) 529-534.

[45] STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; HERRMANN, P.S.P. Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂. **Synthetic Metals**, 159 (2009) 2329-2332.

[46] HUANG, J.; KANER, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal American Chemical Society**, 126 (2004) 851-855.

-
- [47] YAN, X. B.; HAN, Z. J.; YANG, Y.; TAY, B. K. NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 123 (2007) 107-113.
- [48] HUANG, J.; KANER, R. B. Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. **Angewandte Chemie International Edition**, 43 (2004) 5817-5821.
- [49] TALLMAN, D. E.; SPINKS, G.; DOMINIS, A.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals. **Journal of solid state electrochemistry**, 6 (2002) 85.
- [50] KRALJIC, M.; MANDIC, Z.; DUIC, L.J. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion science**, 45 (2003) 181-198.
- [51] ZENGIN, H.; ERKAN, B. Synthesis and characterization of polyaniline/silicon dioxide composites and preparation of conductive films. **Polymer Advanced Technologies**, 21 (2010) 216-223.
- [52] TUYEN, L. T. T.; KAMLOTH, K. P.; LIESS, H. D. Electrical properties of doped polypyrrole/silicon heterojunction diodes and their response to NO_x gas. **Thin Solid Films**, 292 (1997) 293-298.
- [53] LARANJEIRA, J. M. G.; KHOURY, H. J.; AZEVEDO, W. M.; SILVA, E. F.; VASCONCELOS, E. A. Fabrication of high quality silicon-polyaniline heterojunctions. **Applied Surface Science**, 190 (2002) 390-394.
- [54] OSTWAL, M. M.; TSOTSIS, T. T.; SAHIMI, M. Molecular dynamics simulation of diffusion and sorption of water in conducting polyaniline. **The Journal of Chemical Physics**, 126 (2007) 124903.

-
- [55] BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. Atmosphere, weather and climate, Chapter 2, 6ed, Routledge, New York, 1992.
- [56] IUPAC. Glossary of atmospheric chemistry terms. Gold Book, p. 2210.
- [57] OKCAN, B. Humidity sensors using mems and standard CMOs technologies. Dissertação de mestrado em engenharia eletrônica da escola Natural And Applied Sciences Of The Middle East Technical University, 2003, 143p.
- [58] ALBUQUERQUE, E.L. Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo. Tese de doutorado em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007, 499p.
- [59] DEISINGH, A.K.; STONE, D.C.; THOMPSON, M. Applications of electronic noses and tongues in food analysis. **International Journal of Food Science & Technology**, 39 (2004) 587–604.
- [60] MAYR, D.; MARK, T.; LINDINGER, W.; BREVARD, H.; YERETZIAN, C. Breath-by-breath analysis of banana aroma by proton transfer reaction mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**. 223-224 (2003) 743-756.
- [61] MUSTAPARTA, H. Central mechanisms of pheromone-information processing. **Chemical Senses**, 21 (1996) 269-275.
- [62] SANDOZ, J.C.; DEISIG, N.; SANCHEZ, M. G. B.; GIURFA, M. Understanding the logics of pheromone processing in the honeybee brain: from labeled-lines to across-fiber patterns. **Frontiers in Behavioral Neuroscience**, 1 (2007) 1-12.
- [63] KOGAN, M. Integrated pest management: Historical perspectives and contemporary developments. *Annual Review of Entomology*, 43 (1998) 243-270.

-
- [64] LACEY, L.A.; FRUTOS, R.; KAYA, H.K.; VAIL, P. Insect pathogens as biological control agents: Do they have a future? **Biological Control**, 21 (2001) 230-248.
- [65] MARTIN, F.N. Development of alternative strategies for management of soilborne pathogens currently controlled with methyl bromide. **Annual Review of Phytopathology**, 41(2003) 325-350.
- [66] PLETTNER, E. Insect pheromone olfaction: new targets for the design of species-selective pest control agents. **Current Medicinal Chemistry**, 9 n° 10, (2002) 1075-1085.
- [67] PARK, K.C.; OCHIENG, S.A.; ZHU, J.; BAKER, T.C. Odor discrimination using insect electroantennogram responses from an insect antennal array. **Chemical Senses**, 27 (2002) 343-352.
- [68] DONG, Y.; WEI, G.; ZHOU, Q.; ZHENG, Y.; YOU, Z. Characterization of the gas sensors based on polymer-coated resonant microcantilevers for the detection of volatile organic compounds. **Analytica Chimica Acta**, 671 (2010) 85-91.
- [69] HANSEN, K. M.; JI, H-F.; WU, G.; DATAR, R.; COTE, R.; MAJUMDAR, A.; THUNDAT, T. Cantilever-based optical deflection assay for discrimination of DNA single-nucleotide mismatches. **Analytical Chemistry**, 73, n° 7 (2001) 1567-1571.
- [70] THUNDAT, T.; WARMACK, R. J.; CHEN, G. Y.; ALLISON, D. P. Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers. **Applied Physics Letter**, 64 (1994) 2894-2896.
- [71] MA, R. H.; LEE, C. Y.; WANG, Y. H.; CHEN, H. J. Microcantilever-based weather station for temperature, humidity and flow rate measurement. **Microsystem Technologies**, 14 (2008) 971-977.

-
- [72] SINGAMANENI, S.; MCCONNEY, M. E.; LEMIEUX, M. C.; JIANG, ENLOW, H. J. O.; BUNNING, T. J.; NAIK, R. R.; TSUKRUK, V. V. Polymer–Silicon Flexible Structures for Fast Chemical Vapor Detection. **Advanced materials**, 19 (2007) 4248-4255.
- [73] BATTISTON, F. M.; RAMSEYER, J. P.; LANG, H. P.; BALLERA, M. K.; GERBERB, C. H.; GIMZEWSKI, J. K.; MEYER, E.; GÜNTHERODT, H. J. A chemical sensor based on microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 77 (2001) 122-131.
- [74] KIM, B. H.; PRINS, F. E.; KERN, D. P.; RAIBLE, S.; WEIMAR, U. Multicomponent analysis and prediction with a cantilever array based gas sensor. **Sensors and Actuators B**, 3944 (2001) 1-7.
- [75] LAHAV, M.; DURKAN, C.; GABAI, R.; KATZ, E.; WILLNER, I.; WELLAND, M. E. Redox activation of a polyaniline-coated cantilever: an electro-driven microdevice. **Angewandte Chemie International Edition**, 40 (2001) 4095-4097.
- [76] WILLNER, I.; BASNAR, B.; WILLNER, B. From Molecular Machines to Microscale Motility of Objects: Application as “Smart Materials”, Sensors, and Nanodevices. **Advanced Functional Materials**, 17 (2007) 702–717.
- [77] RAITERI, R.; GRATTAROLA, M.; BUTT, H.J.; SKLADAL, P. Micro mechanical cantilever-based biosensors. **Sensors and Actuators B**, 79 (2001) 115–126.
- [78] HANSEN, K. M.; JI, H.F.; WU, G.; DATAR, R.; COTE, R.; MAJUMDAR, A.; THUNDAT, T. Cantilever-based optical deflection assay for discrimination of DNA single-nucleotide mismatches. **Analytical Chemistry**, 73 (2001) 1567–1571.

-
- [79] BASHIR, R.; HILT, J.Z.; ELIBOL, O.; GUPTA, A.; PEPPAS, N. A. Micromechanical cantilever as an ultrasensitive pH microsensor. **Applied Physics Letters**, 81 (2002) 3091–3093.
- [80] LOCHON, F.; FADEL, L.; DUFOUR, I.; REBIÈRE, D.; PISTRE, J. Silicon made resonant microcantilever: Dependence of the chemical sensing performances on the sensitive coating thickness. **Materials Science and Engineering: C**, 26 (2006) 348–353.
- [81] GREGORY, R. V. In Handbook of conducting polymers, 2 ed., T. SKOTHEINM, R.L. ELSENBÄUMER, J.R. REYNOLDS (eds.), MARCEL DEKKER, New York, (1998) 437p.
- [82] STEFFENS, C. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada Do Alto Uruguai E Das Missões Campus Erechim, Rio Grande do Sul (2009) 133p.
- [83] MEDEIROS, E. S. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo (2006) 218p.
- [84] PESSOA, J. D. C. (Tese de Doutorado Centro de Ciências Biológicas e da Saúde). Instrumentações para o estudo das relações água-planta. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos (1999) 79p.
- [85] PESSOA, J. D. C.; CALBO, A. G. Pressure measurement using thermal properties of materials. **Review of Scientific Instrument**, 75, n° 6 (2004) 2213–2215.

-
- [86] ASTM Standard E104 – 02 (Reapproved 2007). "Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions" ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI 10.1520/E0104-02R07, www.astm.org (2003).
- [87] LEITE, F.L.; PATERNO, L.G.; BORATO, C.E.; HERRMANN, P.S.P.; OLIVEIRA JR., O.N.; MATTOSO, L.H.C. Study on the adsorption of poly(*o*-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy. **Polymers**, 46 (2005) 12503–12510.
- [88] SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. Microanálise Elementar de Materiais: Aplicações do Sistema MEV-EDX. Instituto de Tecnologia de Alimentos, 22 (2010) 4 p.
- [89] ANGELOPOULOS, M.; DIPIETRO, R.; ZHENG, W. G.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEN, A. J. Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity. **Synthetic Metals**, 84 (1994) 35-39.
- [90] PING, Z.; NAUER, G. E.; NEUGEBAUER, H.; THEINER, J.; NECKEL, A. In situ Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopic investigations on the base-acid transitions of leucoemeraldine. **Electrochimica Acta**, 42, n° 2 (1997) 1693-1700.
- [91] HATCHETT, D. W.; JOSOVICZ, M.; JANATA, J. Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, 103 B, (1999) 10992-10998.
- [92] RODRIGUES, P.C.; LISBOA-FILHO, P.N.; MANGRICH, A.S.; AKCELRUD, L. Polyaniline/Polyurethane networks. II. A Spectroscopic study. **Polymer**, 46 (2005) 2285-2296.

-
- [93] GALVO, D. S.; SANTOS, D. A.; LAKS, B.; MELO, C. P.; CALDAS, M. J. Role of disorder in the conduction mechanism in polyanilines. **Physical Review Letters**, 63 (1989) 786-789.
- [94] LEITE, F.L. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Paulo (2006) 188p.
- [95] BRUGNOLLO, E. D.; PATERNO, L. G.; LEITE, F. L.; FONSECA, F. J.; CONSTANTINO, C. J. L.; ANTUNES, P. A.; MATTOSO, L. H. C. Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids. **Thin Solid Films**, 516 (2008) 3274.
- [96] GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. Compósitos de Borracha Natural com Polianilina. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, 17 (2007) 93-97.
- [97] CHEN, S. A.; LEE, H. T. Polyaniline plasticized with 1-methyl-2-pyrrolidone: Structure and doping behavior. **Macromolecules**, 26 (1993) 3254-3261.
- [98] YIN, J.; ZHAO, X.; XIA, X.; XIANG, L.; QIAO, Y. Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline. **Polymer**, 49 (2008) 4413–4419.
- [99] CHAUDHARI, H.K.; KELKAR, D.S. X-ray diffraction study of doped polyaniline. **Journal applied polymer Science**, 62 (1996) 15-18.
- [100] LANG, H.P.; GERBER, C. Microcantilever sensors. **Topics in Current Chemistry**, 285 (2008) 1-27.

- [101] HUANG, J.; VIRIJI, S.; WEILLER, B. H.; KANER, R. B. Polyaniline nanofiber: facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, 125, n° 2 (2002) 314-315.
- [102] HOPKINS, A. R.; SAWALL, D. D.; VILLAHERMOSA, R. M.; LIPELES, R. A. Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites. **Thin Solid Films**, 469–470 (2004) 304–308.
- [103] LIU, J.; WAN, M. Synthesis, characterization and electrical properties of microtubules of polypyrrole synthesized by a template-free method. **Journal of Materials Chemistry**, 11 (2001) 404-407.
- [104] ZHANG, Z.; WEI, WAN, Z. M. Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids. **Macromolecules**, 35 (2002) 5937-5942.
- [105] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, 4 (1996) 19.
- [106] National Science Foundation. Nanotechnology definition (NSET, February 2000). Disponível em: http://www.nsf.gov/crssprgm/nano/reports/omb_nifty50.jsp. Acessado em 06/05/2012.
- [107] DANIEL, S.; CHAUDHURY, M.K. Rectified Motion of Liquid Drops on Gradient Surfaces Induced by Vibration, **Langmuir**, 18 (2002) 3404.
- [108] WOLF, F. G.; SANTOS, L.O.E.; PHILIPPI, P.C. Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 28, n° 2, (2006) 167-175.
- [109] LIU, M.J.; TZOU, K.; GREGORY, R.V. Influence of the doping conditions on the surface energies of conducting polymers, **Synthetic Metals**, 63 (1994) 67-71.

-
- [110] ZHANG, Z.; WEI, Z.; WAN, M. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. **Macromolecules**, 35 (2002) 5937-5942.
- [111] BIETSCH, A.; ZHANG, J.; HEGNER, M.; LANG, H.P.; GERBER, C. Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing. **Nanotechnology**, 15 (2004) 873–880.
- [112] Sensirion the sensor Company. Introduction to Humidity, basic Principles on Physics of Water Vapor. Disponível em www.sensirion.com. Acessado em 25/03/2012.
- [113] GOTSZALK, T.; GRABIEC, P.; RANGELOW, I. W. Piezoresistive sensors for scanning probe microscopy. **Ultramicroscopy**, 82 (2000) 39-48.
- [114] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Fundamentos de química analítica. Cengage Learning Edições Ltda, São Paulo, 2009, p. 199.
- [115] MA, R-H.; LEE, C-Y.; WANG, Y-H; CHEN, H-J. Microcantilever based weather station for temperature, humidity, and flow rate measurement. **Microsystem Technology**, 14 (2008) 971-977.
- [116] ALBRECHT, T.R. (Physical PHD, Thesis). Advances in atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy. Stanford University (1989).
- [117] MEYER, G.; AMER, N.M. Novel optical approach to atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, 53 (1988) 1045-1047.
- [118] LEE, C.-Y.; LEE, G.B. Micromachine-based humidity sensors with integrated temperature sensors for signal drift compensation. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, 13 (2003) 620–627.

-
- [119] STONEY, G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. **Proceedings of the Royal Society of London A**, 82 (1909) 172–175.
- [120] IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **Pure and Applied Chemistry**, 45 (1976) 99-103.
- [121] ATHAWALE, A. A.; KULKARNI, M. V. Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 67 (2000) 173–177.
- [122] CHARLESWORTH, J.M.; PARTRIDGE, A.C.; GARRARD, N. Mechanistic studies on the interactions between poly(pyrrole) and organic vapors. **Journal of Physical Chemistry**, 97 (1993) 5418-5423.
- [123] PATEL, S.V.; MLSNA, T.E.; FRUHBERGER, B.; KLAASSEN, E.; CEMALOVIC, S.; BASELT, D.R. Chemicapacitive microsensors for volatile organic compound detection. **Sensors and Actuators B** 96 (2003) 541–553.
- [124] ZARBIN, P.H.G.; RODRIGUES, M.; LIMA, E.R. Insect pheromones: technology and challenges for a competitive agriculture in Brazil. **Quimica Nova**, 32, n°3 (2009): 722-731.
- [125] MURLIS, J.; ELKINTON, J.S.; CARDE, R.T. Odor plumes and how insects use them. **Annual Review of Entomology**, 37 (1992) 505-532.
- [126] VACAS, S.; ALFARO, C.; NAVARRO-LLOPIS, V.; ZARZO, M.; PRIMO, J. Study on the Optimum Pheromone Release Rate for Attraction of *Chilo suppressalis* (Lepidoptera: Pyralidae). **Journal of Economic Entomology**, 102, n° 3 (2009) 1094-1100.

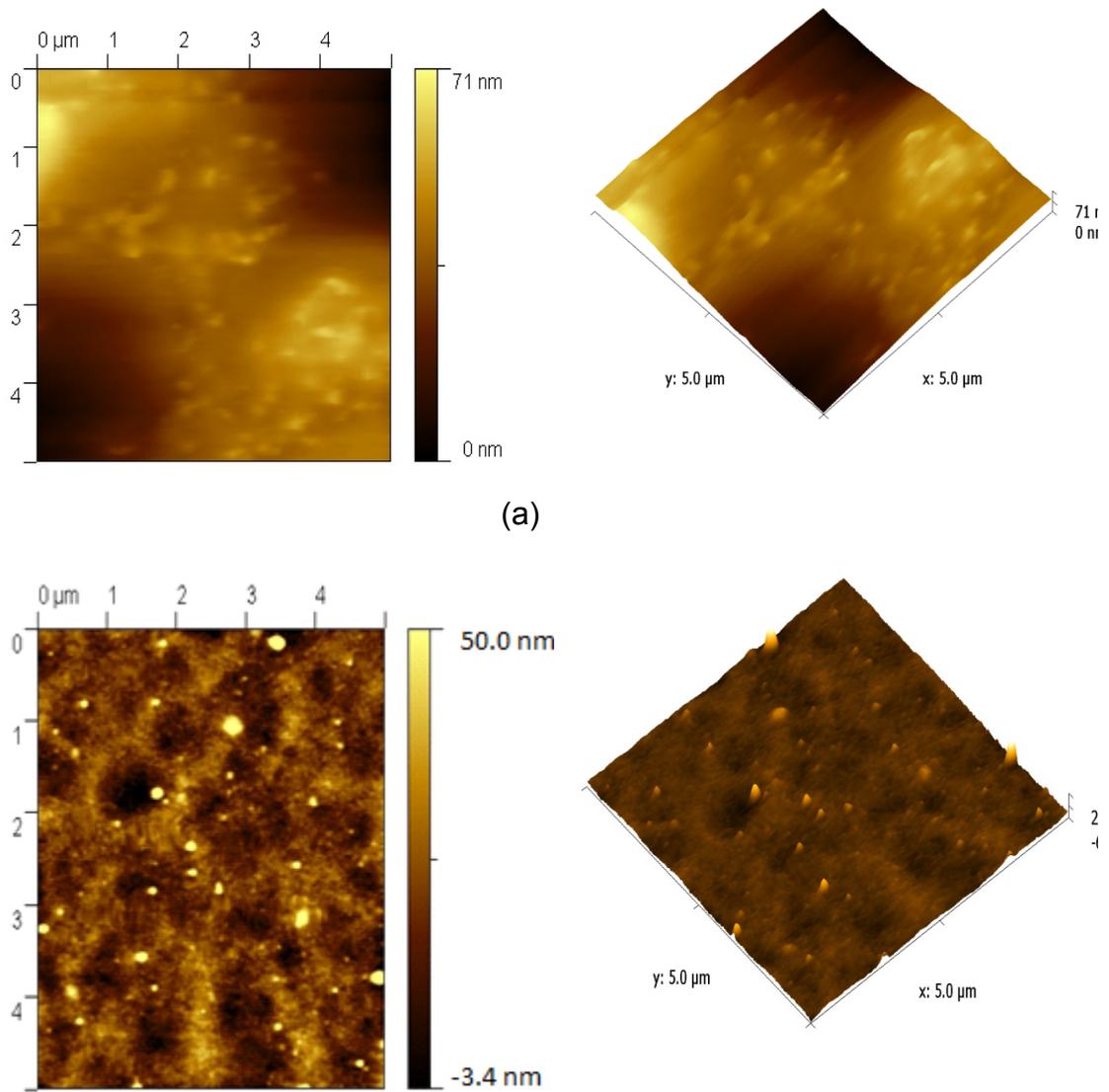
-
- [127] MOORE, B. P. Isolation of the Scent-trail Pheromone of an Australian Termite. **Nature**, 211 (1966) 746-747.
- [128] SUWANNAPONG, G.; SEANBUALUANG, P.; GOWDA, S.V.; BENBOW, M. E. Detection of odor perception in Asiatic honeybee (*Apis cerana* Fabricius, 1793) workers by changing membrane potential of the antennal sensilla. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, 13, n° 3 (2010) 197-200.
- [129] WAJNBERG, E.; ACOSTA-AVALOS, D.; ALVES, O.C.; OLIVEIRA, J.F.; SRYGLEY, R.B.; ESQUIVEL, D.M. Magnetoreception in eusocial insects: an update. **Journal of The Royal Society Interface**, 7 (2010) S207-S225.
- [130] ZHOU, J.; TZAMALIS, G.; ZAIDI, N.; COMFORT, N.; MONKMAN, A. Effect of thermal aging on electrical conductivity of the 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-doped polyaniline fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, 79 (2001) 2503-2508.
- [131] SASUGA, S.; ABE, R.; NIKAIDO, O.; KIYOSAKI, S.; SEKIGUCHI, H.; IKAI, A.; OSADA, T. Interaction between Pheromone and Its Receptor of the Fission Yeast *Schizosaccharomyces pombe* Examined by a Force Spectroscopy Study. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, 2012 (2012) 1-7.

APÊNDICE A

A.1. Determinação do método de limpeza da superfície dos microcantilevers por plasma

Testes para limpeza da superfície dos microcantilever foram realizados por meio do emprego do plasma a vácuo, com a técnica de *sputtering*. Após a limpeza das superfícies a morfologia das mesmas foi avaliada por meio da técnica de AFM.

As imagens de AFM das duas diferentes superfícies foram obtidas em uma área de $25 \mu\text{m}^2$ (Figuras A1 (a) e (b)). Pode-se verificar que com o tratamento por *sputtering* a superfície apresentou uma rugosidade de $45,3 (\pm 4,9)$ nm, enquanto que a superfície limpa por argônio apresentou uma rugosidade de $2,9 (\pm 1,1)$ nm. Assim, a superfície utilizada para o desenvolvimento dos sensores de microcantilevers foi a que apresentou maior rugosidade, pois a superfície mais rugosa proporciona maior interação com o filme de polianilina depositado. Pode-se também observar que a modificação na superfície foi uniforme sobre o substrato todo. A superfície limpa com gás de argônio apresentou rugosidade próxima a superfície limpa com solução “piranha”.



(b)

Figura A. 1: Imagens 2D e 3D da superfície de silício: (a) limpeza da superfície do microcantilever por argônio e (b) limpeza do microcantilever por *sputtering*.

APÊNDICE B

B.1. Vitae do candidato

Mestre em Engenharia de Alimentos, URI (2009).

Engenheira de Alimentos, URI (2006).

B.2. Publicações durante o período de realização do doutorado (2009-2012).

B.2.1. TRABALHOS EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

ZAVITOSKI, P.C.; PASCHOALIN, R.T.; MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; BADIN, M.; HERRMANN, P.S.P. Desenvolvimento de sensores descartáveis, aplicados à obtenção do tempo de molhamento foliar e temperatura, utilizando a técnica de formação de trilhas. In: Jornada Científica Embrapa, 2009, São Carlos. Jornada Científica Embrapa- São Carlos. São Carlos: São Carlos, 2009.

PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; ALVES, W.F. HERRMANN, P.S.P. Avaliação da espessura e da condutividade elétrica dos filmes finos de polianilina em função da temperatura de síntese utilizando as técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e de Quatro Pontas. In: 17 Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2009, São Carlos. 17 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo SIICUSP-2009-Campus de São Carlos, 2009.

ZAVITOSKI, P.C.; HERRMANN, P.S.P.; MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; NETO, A.T. Sensor desenvolvido com trilha interdigitada de grafite, aplicado ao molhamento foliar. In: Rede de Nanotecnologia aplicada ao

Agronegócio, 2009, São Carlos. Anais do V Workshop. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. pág. 56-58.

PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P. Estudo das propriedades morfológicas dos filmes finos de polianilina sobre Politeraftalato de etileno, utilizando microscopia de força atômica (AFM), aplicados em sensores ópticos de pH. In: Rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio, 2009, São Carlos. Anais do V Workshop. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. p. 59-60.

STEFFENS, J.; COURRY, J. R.; STEFFENS, C. Nanoparticles remotion using fibrous filters. In: 11 Th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. 11 Th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VIII Encontro da SBPMat, 2009.

STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; MANZOLI, A.; FRANCECHI, E.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; HERRMANN, P.S.P. Polyaniline nanofibers obtained by pressurized fluid toward gas sensors construction. In: 11TH International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. 11TH International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat, 2009.

PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P. Study of polyaniline films morphological properties with AFM in optical pH sensors. In: 11TH International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. 11TH International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat, 2009.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; ZAVITOSKI, P.C. HERRMANN, P.S.P. The substrate effect in the developing disposable sensor using line patterning technique of graphite. In: 11TH International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. 11TH International Conference on Advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat, 2009.

PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P. Desenvolvimento de sensor óptico de baixo custo para o monitoramento do pH baseado em filmes finos de polianilina. In: 12 Congresso de Iniciação Científica da Unicep, CIC-Unicep, 2009, São Carlos. 12 Congresso de Iniciação Científica da Unicep, CIC-Unicep, 2009.

STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; MANZOLI, A.; ALVES, W.F.; HERRMANN, P.S.P. Caracterização dos filmes finos de polianilina obtidos por polimerização in-situ sobre PET em diferentes temperaturas de síntese. In: 10 Congresso Brasileiro de Polímeros - 10 CBPOL, 2009, Foz do Iguaçu. 10 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

STEFFENS, C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, M. L.; HERRMANN, P.S. DE P.; CORAZZA, F. C. Desenvolvimento de Sensores de Gás utilizando Fluidos Supercríticos para Detecção de COVs no Amadurecimento de Frutas. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do XVIII COBEQ, 2010, 2011. p. 7226-7232.

PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P. Influence of the pH on the Surface and Optical Properties of the Thin Film of Polyaniline / Polyethylene Terephthalate Composite. The AFM and Spectroscopies

Studies. In: 2010 MRS Fall Meeting, 2010, Boston. 2010 MRS Fall Meeting proceedings, 2010.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; PASCHOALIN, R.T.; SCRAMIN, J.A.; CORREA, T.A.; FORATO, L.A.; HERRMANN, P. S. P. Monitoring of volatiles released during ripening apple with and without edible film by electronic nose. In: International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies NANOAGRI 2010, 2010, São Pedro. I International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, 2010.

PASCHOALIN, R.T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P.S.P. Influência da temperatura de síntese química da PANI depositada em PET e na forma de pó. In: 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011. p. 3776-3780.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; REIS, A.R.; PESSOA, J.D.C.; HERRMANN, P.S.P. Funcionalização de cantilevers de microscopia de força atômica com polímero condutor como recobrimento sensível. In: 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011. p. 2706-2711.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; HERRMANN, P.S.P. Arranjo de sensores de gás de baixo custo com polianilina como camada ativa usado em nariz eletrônico para monitoramento da maturação da banana. In: 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011. p. 3148-3153.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; HERRMANN, P.S.P. Surface functionalization of microcantilevers with biomolecules. In: 5° Workshop INCT-NAMITEC, 2011,

Campinas. V Workshop do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Sistemas Micro e Nanoeletrônicos, 2011.

SANDOVAL, R.D.; STEFFENS, C.; VENDRAMINI, G.; HERRMANN, P.S.P. Desenvolvimento de um sensor de umidade e temperatura acoplado a uma câmara para monitoramento da deflexão de microcantilever do Microscópio de Força Atômica. In: 19 Simpósio de Iniciação Científica da USP, 2011, São Carlos. 19 Simpósio de Iniciação Científica da USP, 2011.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; FATIBELLO, O.; HERRMANN, P.S.P. Desenvolvimento de um microcantilever recoberto com polímero condutor para aplicação como sensor de umidade relativa. In: Simpósio de Biotecnologia da UFSCar, 2011, São Carlos. III Simpósio de Biotecnologia da UFSCar, 2011.

STEFFENS, C.; SANDOVAL, R. D.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P. Sensores de microcantilever revestidos com polímeros condutores, utilizado na detecção de umidade relativa. In: VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2012, Fortaleza. Anais VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos: Embrapa, 2012. p. 79-81.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R. T.; HERRMANN, P. S. P. Arranjo de sensores de gás com polianilina como camada ativa usado em nariz eletrônico para monitoramento da maturação de banana. In: VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2012, Fortaleza. Anais VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos: Embrapa, 2012. p. 58-60.

SANDOVAL, R.D.; STEFFENS, C.; VENDRAMINI, G.; HERRMANN, P. S. P. Desenvolvimento de um sistema capaz de monitorar temperatura e umidade relativa em câmara de microscópio de força atômica. In: VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2012, Fortaleza. Anais VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. São Carlos: Embrapa, 2012. p. 48-49.

B.2.2. ARTIGOS EM PERIÓDICOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.. HERRMANN, P.S.P. Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂. *Synthetic Metals*, v. 159, p. 2329-2332, 2009.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; PASCHOALIN, R. T.; CORRAZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; HERRMANN, P.S.P. “Aplicação de sensores de gases de baixo custo recobertos com filmes finos de polianilina na observação do amadurecimento da banana prata”. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.16 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, 47).

STEFFENS, C.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; HERRMANN, P.S.P. Gas sensors development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas. *Journal of Food Engineering*, v. 101, 4 (2010) 365-369.

STEFFENS, J.; COURY, J.; STEFFENS, C. Nanoparticle removal using fibrous filters. *The International Journal for Filtration and Separation*, v 10, nº 4 (2010) 259-265.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; OLIVEIRA, J.E.; MATTOSO, L.H.C.; HERRMANN, P.S.P. Desenvolvimento de biossensores, utilizando a funcionalização de microcantilever de microscopia de força atômica, para a detecção de metal pesado. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Circular Técnica, 53).

PASCHOALIN, R. T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; HERRMANN, P. S. P. Influence of the pH on the Surface and Optical Properties of the Thin Film of Polyaniline / Polyethylene Terephthalate Composite. The AFM and Spectroscopies Studies. In: MRS FALL MEETING PROCEEDINGS, 2011, Cambridge-Massachusetts. Proceedings. **Journals Online Materials Research Society**, 2011.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R.T.; CORREA, A.A.; ALVES, W.F.; LEITE, F.L.; HERRMANN, P.S.S. "Low-cost gas sensors produced by graphite line patterning technique applied to banana ripeness detection" *Sensors*, 11 (2011) 6425-6434.

STEFFENS, C. ; LEITE, F. L. ; BUENO, C. C.; MANZOLI, A. ; HERRMANN, P. S. P. Atomic Force Microscopy as a Tool Applied to Nanosensors. *Sensors (Basel)*, 12, 2012.

PASCHOALIN, R. T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A. ; PARIS, E.C.; HERRMANN, P. S. P. Chemical Synthesis Temperature Influence in the PANI/PET and PANI Powders Conductivity. *Macromolecular Symposia*, 2012.

STEFFENS, C.; CORAZZA, M.L.; FRANCESCHI, E.; CASTILHOS, F.; HERRMANN, P. S. P.; OLIVEIRA, J. V. Development of gas sensors coatings

by polyaniline using pressurized fluid. Sensors and Actuators. B, Chemical, 2012.