

Relatório Pré-final F 590 – Iniciação Científica I

Análise de solos utilizando uma língua eletrônica



Discernente: Andrea Hernández Rodríguez

[andreinahr x\(arroba\)x hotmail.com](mailto:andreinahr@hotmail.com)

Orientador: Prof. Antonio Riul Jr

<http://portal.ifi.unicamp.br/pessoas/corpo-docente/830-antonio-riul-junior>

Coordenador: Prof. José J. Lunazzi

<http://portal.ifi.unicamp.br/pessoas/corpo-docente/274-141>

1. Introdução:

Este projeto tem como objetivo a fabricação de filmes ultrafinos nanoestruturados no interior de microcanais selados sobre eletrodos interdigitados de ouro (IDEs, do inglês *Interdigitated Electrodes*) [1] com os quais se realizaram análises em diferentes tipos de solos. Os materiais utilizados compondo as unidades sensoriais que formarão o dispositivo são óxido de grafeno [2] (ver apêndice A) reduzido em ácido poliestireno sulfonado (GPSS), argila montmorilonita (MMt) e ftalocianina de cobre tetrassulfonada (CuTsPc). Os microcanais e IDEs foram fabricados em colaboração com o Laboratório de Microfabricação no LNNano (CNPEN, Campinas – SP), e para caracterização dos filmes nanoestruturados utilizamos espectroscopias de impedância e UV-vis. A aquisição de dados também é realizada com medidas de impedância na faixa de frequência de 1Hz – 1 MHz, e as amostras de solo foram fornecidas em colaboração com o Prof. Paulo Graziano (FEAGRI – UNICAMP). O setup experimental que estamos trabalhando está ilustrado na Figura 1.

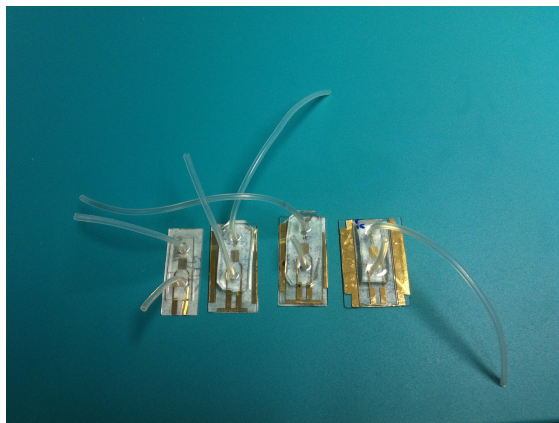


Figura 1. Setup experimental ilustrando as diferentes unidades sensoriais integradas com microcanais.

Em um primeiro passo foi estudado o crescimento dos filmes automontados por adsorção física através da técnica de automontagem (LbL, do inglês *layer-by-layer*). Neste relatório apresentaremos as etapas de fabricação de um filme LbL e consequente nanoestruturação dos materiais no interior de microcanais de PDMS, selados sobre eletrodos interdigitados de ouro. Uma vez estudado o crescimento dos filmes LbL compondo as unidades sensoriais da língua eletrônica, apresentaremos as análises nas amostras de solo que foram fornecidas.

2. Resumo:

Utilizando a técnica LbL foram fabricados filmes ultrafinos nanoestruturados no interior de microcanais de PDMS selados sobre eletrodos interdigitados de ouro, responsáveis para formação de quatro unidades sensoriais (PEI/MMt, PDDA/GPSS, PDDA/CuTsPc e sem nenhum material) de uma *língua eletrônica*. O uso dos diferentes tipos de materiais proporcionou uma impressão digital capaz de distinguir dois tipos de solos através de medidas de impedância elétrica em um dispositivo microfluídico. Foram necessárias apenas alguns miligramas de material e microlitros para as análises realizadas.

3. Descrição da língua eletrônica:

Brevemente, a língua eletrônica é um dispositivo que através da transdução de sinais consegue avaliar sistemas líquidos, classificando-os de acordo com propriedades de sabor em seus padrões básicos (doce, salgado, azedo, amargo e umami) [3][4]. Adicionalmente, também pode ser utilizada para classificação de sistemas líquidos complexos, como na análise de vinhos [5]. A ideia elementar envolvida neste tipo de sensoriamento é que os materiais que realizam a transdução de sinal não precisam ter reconhecimento específico com os analitos, como o esquema “chave-fechadura” comumente utilizado em sensores químicos. Neste sentido, o sensor trabalha em analogia com a língua humana, pois as papilas gustativas não são seletivas aos materiais que analisa [6][7]. Por exemplo, ao comeremos ou bebermos algo as papilas enviam uma enorme quantidade de informações através de sinais elétricos ao cérebro, que os agrupa em padrões bem definidos que reconhecemos como doce, salgado, azedo, amargo. Podemos extrapolar o exemplo para vinho ou café, compostos por uma centena de moléculas distintas, que facilmente classificamos como “agradável” ou “não agradável”, mas sem reconhecimento específico, pois as papilas não conseguem, no caso do vinho, quantificar o tanino presente em amostras distintas. Neste trabalho, utilizaremos esse mesmo princípio para verificarmos amostras de solo.

4. Descrição da técnica LbL:

A técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *layer-by-layer*) permite a fabricação de filmes ultrafinos em estruturas organizadas, utilizadas para fabricação de dispositivos, como o desenvolvimento de sensores. A técnica se baseia em um método relativamente simples e de baixo custo, cuja modificação da superfície é obtida a partir da adsorção camada por camada de polieletrólitos de cargas opostas em solução aquosa [8][9]. Esta técnica permite organizar moléculas individuais em estruturas alternadas com controle de espessura em nível molecular, o que possibilita o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos, tendo como principal vantagem a simplicidade experimental [10-16]. A Figura 2 apresenta uma ilustração esquemática para a formação de multicamadas a partir do processo de adsorção por cargas opostas.

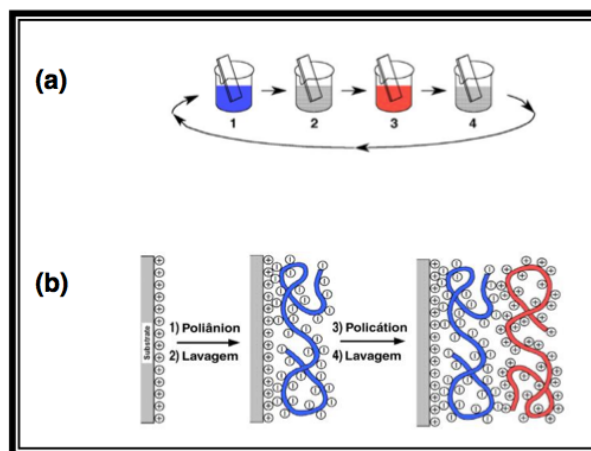


Figura 2. (a) Representação esquemática da deposição de filmes a partir da técnica LbL, etapa 1 e 3 ilustrada na figura correspondem a adsorção dos polieletrólitos aniônicos e catiônicos, etapas 2 e 4 correspondem ao processo de lavagem. (b) Representação esquemática da organização dos polieletrólitos formando filme fino [17].

Um substrato de quartzo foi previamente hidrofílicizado, e após a hidrofílicização o mesmo é imerso nas soluções de policação e poliânion para obtenção dos filmes ultrafinos, como ilustrado esquematicamente na Figura 2. No esquema apresentado ocorre primeiramente a adsorção do policação (etapa 1 ilustrada na Fig. 2^a), e na sequência o substrato é imerso em uma solução de lavagem para remoção do excesso de

material não adsorvido. Em seguida, é imerso na solução de polycation (etapa 3 ilustrada na Fig. 2a), passando novamente pelo processo de lavagem para remoção do excesso de material adsorvido. O resultado final deste processo é a obtenção de bicamadas adsorvidas na superfície sólida, ilustradas na Figura 2b. Esse ciclo pode ser repetido vezes, possibilitando a fabricação de filmes em multicamadas com arquitetura e espessura controladas em escala manométrica [8,17,18,19]. Os filmes LbL podem ser caracterizados por diversas técnicas, sendo que neste trabalho foi utilizada a espectroscopia UV-vis.

5. Materiais e Métodos:

Para fabricação das nanoestruturas utilizamos o seguinte procedimento:

i) limpeza das lâminas de quartzo antes da fabricação dos filmes LbL:

Lâminas de quartzo foram imersas em uma solução (5:1:1) de (H₂O: H₂O₂: NH₄OH), que foi aquecida a 80°C em um placa de aquecimento no interior de uma capela. Posteriormente, após resfriamento da solução, as lâminas de quartzo foram enxaguadas exaustivamente em água ultrapura, obtida de um sistema Sartorius (Arium confort I). Desta maneira, eliminamos possíveis resíduos orgânicos que podem persistir na superfície das lâminas, atrapalhando a adsorção das monocamadas que formarão o filme LbL.

ii) Preparação das amostras

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida de um sistema Sartorius (Arium, Confort).

- a solução de MMT (poliânion) foi feita em uma concentração de 1mg/mL;
- a solução de PEI (polycation) foi feita em uma concentração de 1mg/mL;
- a solução de GPSS (poliânion) foi feita em uma concentração de 1mg/mL;
- a solução de PDDA (polycation) foi feita em uma concentração de 10mg/mL;
- a solução de CuTsPc (poliânion) foi feita em uma concentração de 0,5mg/mL;
- a solução da TERRA-ARGILOSA foi feita em uma concentração de 0,04 mg/mL;
- a solução da TERRA-ARENOSA foi feita em uma concentração de 0,04 mg/mL;

A escolha dos materiais formando a estrutura multicamadas, bem como de algumas condições experimentais envolvidas (pH, tempos de imersão das lâminas de quartzo nos polieletrólitos, etc..) foram baseados em estudos prévios [8]. Em todas soluções

utilizamos um pHmetro (GEHAKA PG1800) para ajuste dos valores, mantendo o pH = 3 em todas as soluções utilizadas, salvo nas bicamadas de CuTsPc/PDDA que foram formadas em pH= 8, incluindo as águas de lavagem utilizadas entre uma etapa de deposição e outra. Brevemente, o controle de pH é necessário para equilibrarmos a força iônica e favorecermos os processos termodinâmicos de adsorção dos materiais, direcionado em nosso caso principalmente por forças eletrostáticas, tendo também auxílio de ligações hidrogênio e van der Waals [19].

Para a MMT e as amostras de terra (arenosa e argilosa) utilizamos uma ponta de ultrassonificação, com o intuito de evitar a formação de agregados nas soluções. Após a realização de alguns experimentos na fabricação de filmes LbL observamos que a solução de argila começa a decantar, interferindo na adsorção das camadas finais compondo a estrutura LbL multicamadas. Uma alternativa que encontramos através de observações durante o crescimento dos filmes LbL foi utilizar um volume maior de polieletrólitos, evitando interferências externas como agitação para homogeneizar a solução antes da imersão das lâminas de quartzo, com resultados positivos que apresentaremos a seguir.

6. Resultados Obtidos:

Obtemos os seguintes resultados com a fabricação do filme PEI/MMt, que foi submetido à espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) para caracterização de seu crescimento.

Na primeira vez que realizei o experimento (Figura 4) os filmes foram crescidos pulando a etapa de lavagem, ficando fácil notar a importância desta etapa nos experimentos posteriores com controle de pH (Figura 5). Como podemos verificar nas curvas de crescimento, a absorvância cresce quando aumentamos o número das bicamadas depositadas, indicando a adsorção de material a cada imersão realizada. Para analisar o comportamento do crescimento das bicamadas depositadas utilizamos a banda de absorvância em $\lambda = 241\text{nm}$, características de transições $\pi-\pi^*$ da argila (Figura 4) [20]. No *inset* da Figura 4 podemos observar que há uma tendência linear da absorvância em função do número de bicamadas depositadas, que discutiremos mais a frente.

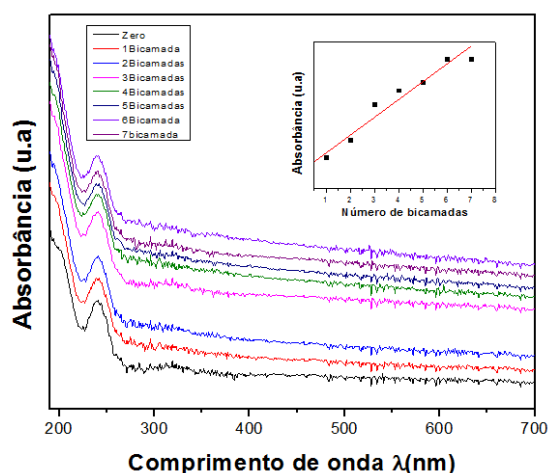


Figura 4. Comportamento da absorbância na formação de 7 bicamadas (experimento 1).

Ressaltamos que os dados apresentados na Figura 5 foram realizados em duplicata, mantendo-se o padrão observado abaixo nos experimentos realizados.

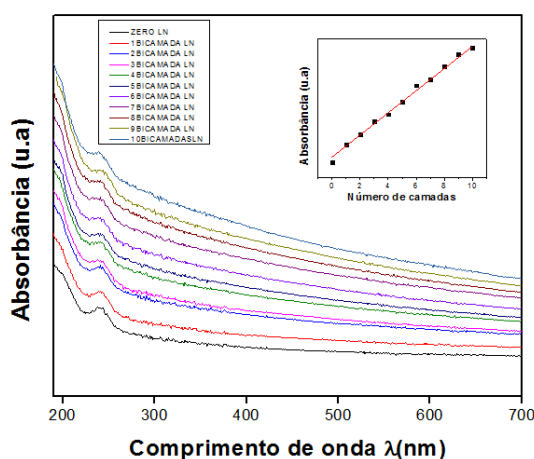


Figura 5. Comportamento da absorbância na formação de 10 bicamadas (PEI/MMt) depositadas.

Os resultados apresentados acima ilustram claramente a necessidade do controle dos parâmetros envolvidos na adsorção dos materiais (concentração, pH, tempo de imersão, etc.), e a linearidade observada na Figura 5 indica que a mesma quantidade de material está sendo adsorvida a cada etapa de fabricação.

De maneira semelhante, realizamos estudos da fabricação dos outros filmes LbL que irão compor as unidades da língua eletrônica, só que desta vez a confirmação dos parâmetros experimentais (pH das soluções, tempo de deposição, linearidade de adsorção) foram utilizados para o crescimento dos filmes nanoestruturados no interior de microcanais de PDMS selados sobre eletrodos interdigitados de ouro. Brevemente,

nosso dispositivo fica composto por 4 chips diferentes: *chip 1 = PEI/MMt*, *chip 2 = PDDA/GPSS*, *chip 3 = PDDA/ CuTsPc* e o *chip 4 = IDE sem filme depositado sobre ele*. O procedimento para a fabricação das unidades sensoriais em cada um dos chips e a análise das terras foram as seguintes:

- limpeza do microcanal com medição de água ultrapura em fluxo no interior dos microcanais.
- Deposição do filme LbL no interior dos microcanais utilizando uma microbomba de seringa.
- Limpeza do microcanal com água ultrapura após a deposição do filme LbL.
- Medição da amostra de solo 1.
- Limpeza do microcanal com passagem de água ultrapura após medidas com amostra de solo 1.
- Medição da amostra de solo 2.
- Limpeza do microcanal com passagem de água ultrapura após medidas com amostra de solo 2.

Realizamos a análise na frequência de 3,9 kHz, pois nessa faixa de frequências evitamos efeitos de dupla-camada elétrica, que ocorrem nas frequências abaixo de 100Hz toda vez que os IDEs são molhados. Efeitos acima de 100kHz estão relacionados com a geometria dos eletrodos usados [3-6], justificando a escolha de frequências na faixa de kHz. Os dados correspondentes para essa frequência nos quatro chips são ilustrados no anexo1. Cada unidade sensorial tem um comportamento capacitivo diferente devido à deposição dos materiais, como ilustrado nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

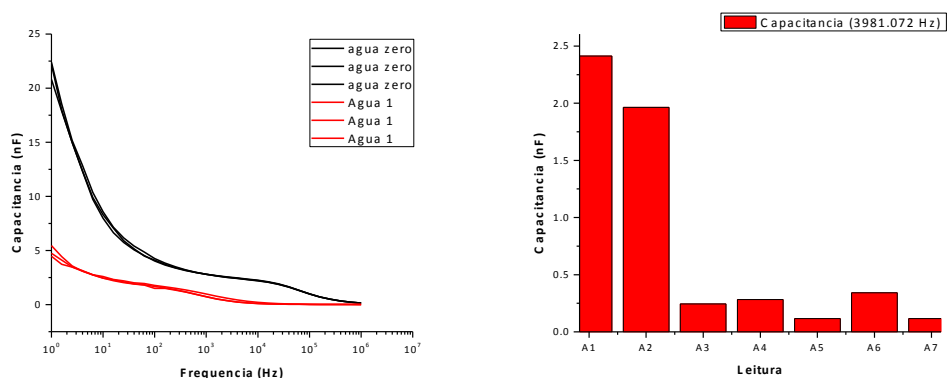


Figura 6. O gráfico da esquerda mostra o comportamento capacitivo correspondente ao filme PEI/MMt. O gráfico da direita mostra a capacitância das diferentes componentes do chip

1 sendo A1: agua0 A2: filme de argila A3: agua1 A4:terra arenosa A5: agua 2 A6: terra argilosa A7:agua3 .

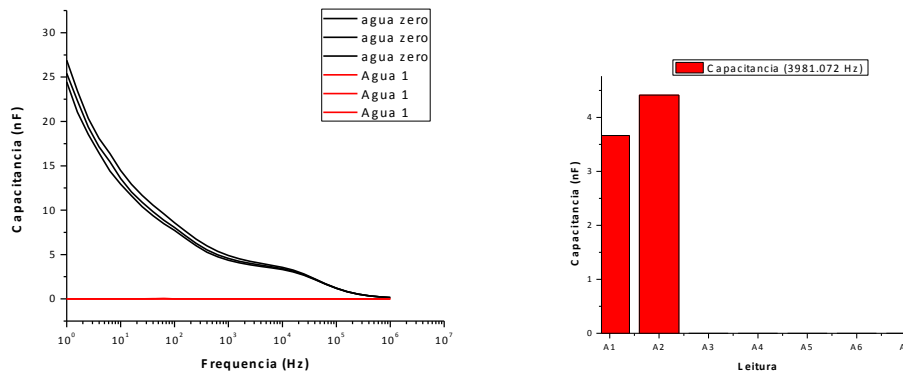


Figura 7. O gráfico da esquerda mostra o comportamento capacitivo correspondente ao meu filme PDDA/GPSS. O gráfico da direita mostra a capacitância das diferentes componentes do chip 1 sendo A1: agua0 A2: filme GPSS A3: agua1 A4:terra argilosa A5: agua 2 A6: terra arenosa A7:agua3 .

Para as medidas A3-A7 da Figura 8 não podemos observar resultado de barras porque a ordem de grandeza é muito diferente, veja Anexo1 Tabela2.

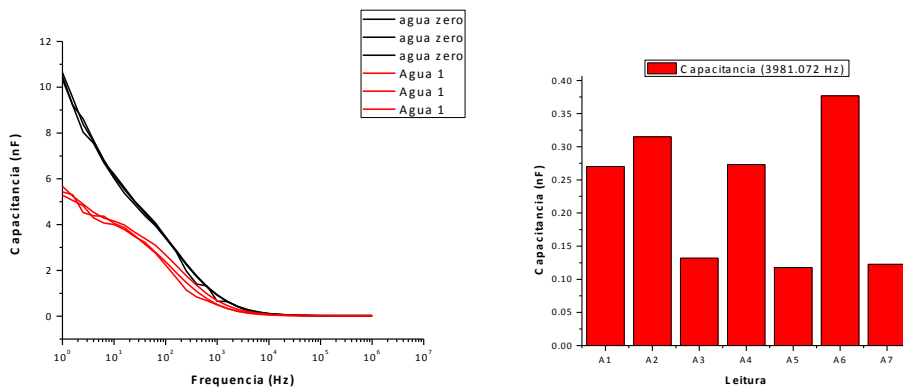


Figura 8. O gráfico da esquerda mostra o comportamento capacitivo correspondente ao meu filme PDDA/FITALO. O gráfico da direita mostra a capacitância das diferentes componentes do chip 1 sendo A1: agua0 A2: filme CuTsPc A3: agua1 A4:terra arenosa A5: agua 2 A6: terra argilosa A7:agua3 .

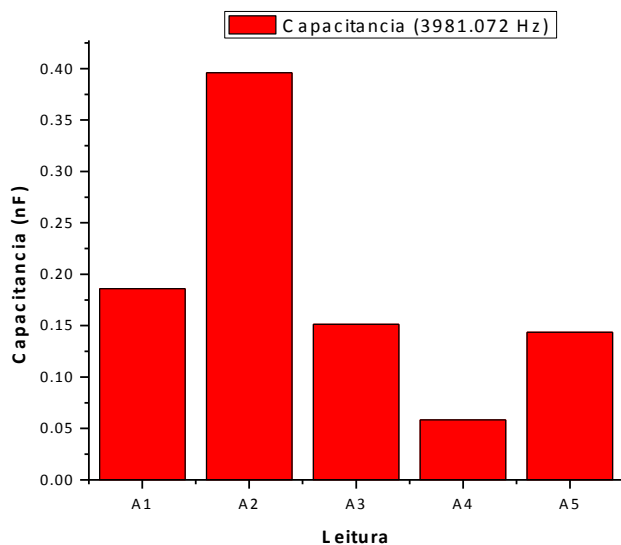


Figura 9. O gráfico mostra a capacitância das diferentes componentes do chip 1 sendo A1: agua0 A2: terra argilosa A3: agua1 A4:terra arenosa A5: agua 2.

Analisando os gráficos acima pode-se verificar claramente que cada material responde de maneira distinta às amostras analisadas (terras argilosa ou arenosa), e a diferença de resposta elétrica entre cada unidade sensorial atua como uma impressão digital dos líquidos analisados. Na Figura 11 representamos as análises realizadas através de um gráfico de Componentes Principais, que explicaremos a seguir.

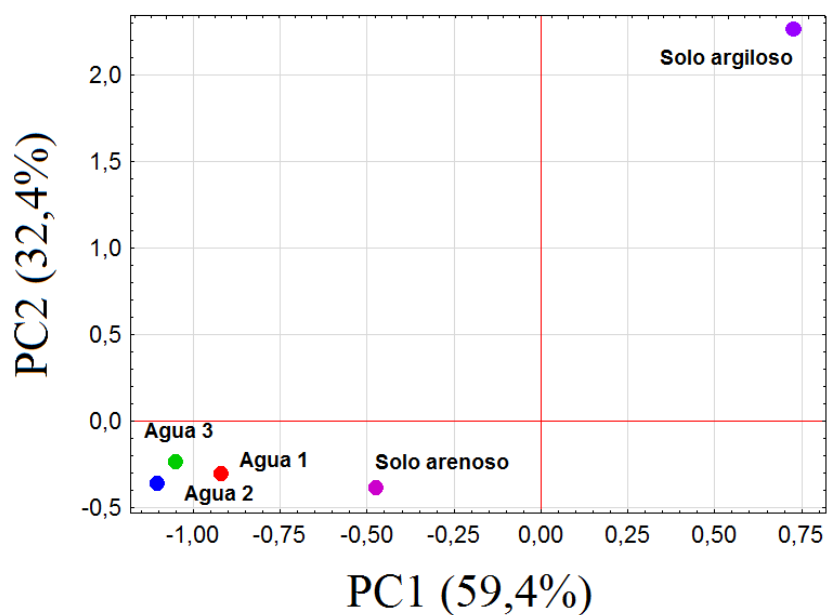


Figura 10. Gráfico PCA das amostras de solo analisadas com a língua eletrônica.

A análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Componente Analysis*) é um método estatístico de redução de dimensionalidade de dados que auxilia a visualização na correlação de dados. De maneira sucinta, montamos uma matriz onde as linhas são as amostras analisadas, e as colunas os valores correspondentes das unidades sensoriais em cada amostra. Essa matriz é inserida em uma rotina do MATLAB, que gera o gráfico PCA ilustrado na Figura 11, feita com o auxílio do Dr Flávio Makoto (IFSC, USP). Amostras com características físicas e químicas próximas são agrupadas, e amostras com características distintas são afastadas. Para ilustrar, a proximidade das águas era esperada uma vez que as mesmas correspondem à medidas realizadas após lavagem das unidades sensoriais quando as amostras de solo foram realizadas. Pela Fig. 11 observamos que apesar da simplicidade do método de medida conseguimos boa distinção entre as amostras avaliadas, sendo um passo promissor para refinamentos futuros que poderão contribuir para procedimentos mais simples, rápidos e baratos que as metodologias atuais empregadas em agricultura de precisão.

7. Opinião do orientador:

Opinião do orientador no relatório parcial:

“De acordo com o exposto no relatório, ressaltando disciplina, empenho e assiduidade da estudante, levando-se em conta ainda que a mesma teve dengue faz algumas semanas.”

Opinião do orientador no relatório pré-final:

“Novamente, ressalto empenho, compromisso e dedicação exemplares da estudante em todas etapas de desenvolvimento do projeto. As medidas realizadas são repetitivas, delicadas em alguns casos, pois exige atenção em todas etapas de fabricação ou análise, e levando-se em conta o tempo limitado para os desenvolvimentos realizados, resultados positivos foram obtidos.”

8. Referências:

- [1] Daikuzono, C. M.; Dantas, C. A. R.; Volpati, D.; Constantino, C. J. L.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Taylor, D. M.; Oliveira, O. N.; Riul, A., Microfluidic electronic tongue. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2015**, *207*, 1129-1135.
- [2] A. K. Geim; K. S. Novoselov; The Rise of Graphene; *Nature Materials* **6**; 183-191,2007.
- [3] A. Riul Jr., D. S. dos Santos Jr., K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira Jr., D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso; Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer; *Langmuir*, 2002; *18*, 239-245.
- [4] A. Riul Jr., A.M. Gallardo Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso; An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline; Elsevier; 2013; *synthetic Metals* **132**; 109-116.
- [5] Antonio Riul Jr., Humberto C. de Sousa , Roger R. Malmegrim , David S. dos Santos Jr. , André C.P.L.F. Carvalho , Fernando J. Fonseca , Osvaldo N. Oliveira Jr. , Luiz H.C. Mattoso, Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks, *Sensors and Actuators*, 2004,**B 98**, 77–82.
- [6] Antonio Riul Jr., Cléber A. R. Dantas, Celina M. Miyazaki and Osvaldo N. Oliveira Jr; Recent advances in electronic tongues; *Analyst*; 2010; Vol. **135**, N **10**, 2453-2744.
- [7] Marcos A. Gross, Maria J. A. Sales, Maria A. G. Soler, Marcelo A. Pereira-da-Silva, Mauro F. P. da Silva and Leonardo G. Paterno; Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing; *Royal society of chemistry*; 2014, **4**, 17917-17924.
- [8] Anerise de Barros; Filmes nanoestruturados de polianilina e argila para aplicação em sensores ambientais; 2011.
- [9] SHÖNHOF, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. *Journal of Physics – Condensed Matter*, v. **15**, n. **49**, p. R1781-R1808, 2003.
- [10] Ana Claudia Rangel Faria, Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada Por Camada, 2011
- [11] SILVA, E. Z.; Nanociência: a Próxima Grande Idéia?, *Revista USP* , n. **76**, p. 78-87, São Paulo, 2008.
- [12] RÉGIS, E.; Nano: The Emerging Science of Nanotechnology – Remaking the Word Molecule by Molecule, Little & Brown, Boston, 1995.

[13] DURÁN, N.; MA TOSSO, L. H. C.; MORAIS, P. C.; Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação, Artliber, São Paulo, 2006.

[14] FISHBINE, G.; The Investor's Guide to Nanotechnology & Micromachines, John Wiley & Sons, New York, 2002.

[15] RIETH, M.; Nano-engineering in Science and Technology: an Introduction to the World of Nanodesign, Series on the Foundations of Natural Science and Technology, v. 6, World Scientific, New Jersey, 2003.

[16] ARIGA, K.; NAKANISHI, T.; MICHINOBU, T. Immobilization of biomaterials to nano- assembled films (self-assembled monolayers, Langmuir-Blodgett films, and Layer-by-Layer assemblies) and their related functions. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 6, n. 8, p. 2278-2301, 2006

[17] DECHER, G.; HONG, J.D.; SCHIMMEL, J. Thin Solid Films; v.210/211; p. 831-835, 1992.

[18] LVOV, Y.; DECHER, G.; MÖHWALD, H.; Langmuir, v.9, p. 481-486, 1993.

[19] DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. Science, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.

[20] Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos J.L. Constantino, Maristela Ferreira; Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay; Elsevier; Synthetic Metals 197 (2014) 119–125.

10. Apêndices:

Apêndice A – O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o diamante, grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. O grafeno de alta qualidade é muito forte, leve, quase transparente, um excelente condutor de calor e eletricidade. É o material mais forte já demonstrado experimentalmente, consistindo em uma folha plana de átomos de carbono densamente compactados em uma grade de duas dimensões. O Premio Nobel de Física de 2010 foi otorgado a Andréy Gueim y a Konstantín Novosiólov por seus revolucionários descobrimentos acerca de este material [2].

Propriedades do grafeno

Extremadamente duro

Muito Flexível e elástico

Autoenfriamento

Condutividade térmica e elétrica

Aplicações do grafeno na electrónica

Cabos de alta velocidade

Super baterias

Pantalhas tácteis flexíveis

Audífonos y alto-falante mais que profissionais

Câmaras fotográficas mil vezes mais sensíveis

11. Anexo 1:

CHIP1	Capacitância (3981.072 Hz) (F)		
	1 medida	2 medida	3 medida
Agua0	2,46238E-09	2,43078E-09	2,41234E-09
Filme argila	1,99236E-09	1,97279E-09	1,96346E-09
Agua1	4,34666E-10	2,46963E-10	2,44753E-10
Arenosa	3,02553E-10	3,00788E-10	2,83226E-10
Agua2	1,19209E-10	1,18670E-10	1,16681E-10
Argilosa	3,44955E-10	3,43330E-10	3,42513E-10
agua3	1,17437E-10	1,17281E-10	1,16795E-10

Tabela 1. Dados correspondentes a frequência 3981.072 Hz no chip 1.

CHIP2	Capacitância (3981.072 Hz) (F)		
	1 medida	2 medida	3 medida
Agua0	3,99950E-09	3,79748E-09	3,66587E-09
Filme GPSS	4,73322E-09	4,50017E-09	4,41357E-09
Agua1	1,30601E-12	1,28530E-12	1,33941E-12
Argilosa	1,31167E-12	1,28620E-12	1,31010E-12
Agua2	1,22522E-12	1,25836E-12	1,29862E-12
Arenosa	1,24784E-12	1,23219E-12	1,23709E-12
agua3	1,32682E-12	1,32183E-12	1,29253E-12

Tabela 2. Dados correspondentes a frequência 3981.072 Hz no chip 2.

CHIP3	Capacitância (3981.072 Hz) (F)		
	1 medida	2 medida	3 medida
Agua0	2,31158E-10	2,76906E-10	2,70253E-10
Filme fitalo	4,93968E-10	3,97823E-10	3,14901E-10
Agua1	1,93487E-10	1,50304E-10	1,31885E-10
Arenosa	2,73439E-10	2,73251E-10	2,73163E-10
Agua2	1,19049E-10	1,18585E-10	1,17812E-10
Argilosa	3,87133E-10	3,79520E-10	3,76694E-10
agua3	1,20640E-10	1,21615E-10	1,22484E-10

Tabela 3. Dados correspondentes a frequência 3981.072 Hz no chip 3.

CHIP 4	Capacitância (3981.072 Hz) (F)		
	1 medida	2 medida	3 medida
Agua0	3,39549E-10	2,21324E-10	1,85836E-10
Argilosa	4,10133E-10	3,97770E-10	3,95886E-10
Agua1	1,51778E-10	1,51578E-10	1,51356E-10
Arenosa	3,21140E-11	3,04614E-11	5,84696E-11
agua2	1,44721E-10	1,44288E-10	1,43481E-10

Tabela 4. Dados correspondentes a frequência 3981.072 Hz no chip 4.