



Luis Miguel Gomes Abegão

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Desenvolvimento de um sensor para detecção de nano e micro concentrações de deltametrina

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, FCT-UNL

Co-orientador: Professor Doutor Paulo António Ribeiro, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Orlando M.N. Duarte Teodoro

Arguente: Prof. Doutor João Carlos da Palma Goes

Vogais: Prof. Doutora Maria de Fátima Raposo

Prof. Doutor Paulo António Ribeiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2012

Desenvolvimento de um sensor para detecção de nano e micro concentrações de deltametrina

Luis Abegão





Luis Miguel Gomes Abegão

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

Desenvolvimento de um sensor para detecção de nano e micro concentrações de deltametrina

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, FCT-UNL

Co-orientador: Professor Doutor Paulo António Ribeiro, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Orlando M.N. Duarte Teodoro

Arguente: Prof. Doutor João Carlos da Palma Goes

Vogais: Prof. Doutora Maria de Fátima Raposo

Prof. Doutor Paulo Ribeiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2012

Desenvolvimento de um sensor para detecção de nano e micro concentrações de deltametrina

Copyright©2012 - Todos os direitos reservados. Luis Miguel Gomes Abegão. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*“Action is a great restorer and builder of confidence.
Inaction is not only the result, but the cause, of fear.
Perhaps the action you take will be successful;
Perhaps different action or adjustments will have to follow.
But any action is better than no action at all.”*

Norman Vincent Pale

Agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Maria Raposo, todo o apoio, dedicação, empenho e eficiência que teve neste projecto. Agradeço os ensinamentos científicos, os conselhos e momentos de boa disposição.

Ao Prof. Doutor Paulo Ribeiro, o companheirismo e os momentos de descontração científica que sempre permitiram encarar o trabalho com o optimismo necessário.

Ao Professor Doutor João Goes, do Departamento de Engenharia Electrotécnica pela disponibilização do analisador de impedância HP8753ES, para a realização das medições de impedância a alta frequência, bem como a disponibilidade para a explicação da correcta utilização do analisador de impedância.

Ao REQUIMTE/DQ pela disponibilização do espectrofotómetro de UV-Vis para a realização de algumas medidas, em especial ao Professor Doutor Filipe Folgosa pelo tempo dispensado.

A todos os elementos da linha 5 do CEFITEC, pela ajuda que me deram, pela sua prontidão e pelas palavras de apoio. Um agradecimento especial ao Jorge Ribeiro pela sua disponibilidade e amizade ao longo dos anos. Agradeço também à Andreia Arrimar, Cátia Fonseca e ao Paulo Gomes por todos os debates científicos ao longo deste estudo. Ao Sr. Arez e ao Prof. Doutor João Lourenço pela sua total disponibilidade.

A todos os professores que se fizeram presentes na minha vida académica ora com conselhos, ora com opiniões críticas sobre a forma de estar e viver a ciência.

A toda a minha família pelo suporte e palavras de amizade, pelos convívios e incentivos, e pelo carinho.

Resumo

A ampla utilização de produtos fitofarmacêuticos nas produções agrícolas, em particular a utilização constante de um dos insecticidas cuja substância activa é a deltametrina, são uma fonte de contaminação dos solos e dos sistemas aquáticos adjacentes às produções agrícolas, havendo necessidade de criar sensores que detectem esta substância em quantidades ínfimas. Assim, neste trabalho foi desenvolvido um sensor que permite a detecção de concentrações da ordem dos nano e micro molar de deltametrina em solução de etanol. Este sensor é constituído por eléctrodos interdigitais de ouro depositados num suporte sólido de vidro comum, sobre o qual é adsorvido uma camada sensorial polimérica de poli(cloreto de alilamina) (PAH) e de poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida]-1,2-etanodiol] sal de sódio] (PAZO) através da técnica de automontagem. Este sensor foi caracterizado por espectroscopia de impedância, microscopia óptica, espectrofotometria ultravioleta-visível e microbalança de cristal de quartzo. Os resultados permitiram verificar que o sensor permite detectar concentrações da ordem dos nano e micro molar através da medição da parte real da impedância, a uma frequência fixa de 100 Hz, apresentando um comportamento linear por década de concentração. Este sensor apresenta uma sensibilidade de $41.1 \pm 0.7 \text{ k}\Omega$ por década de concentração, para um tempo de imersão superior a 2 minutos e um erro de reprodutibilidade de 2%.

Palavras-chave: deltametrina, espectroscopia de impedância, sensor interdigital, filme fino, PAH, PAZO.

Abstract

The widespread use of plant protection products in agricultural production, at the particular case of the use of an insecticide whose active ingredient is deltamethrin, are a contamination source of soil and aquatic systems that are adjacent to agricultural production, and because of this, the need to create sensors that can detect this kind of substances at smaller quantities, arise. A sensor that detects the concentration of the order of micro and nano molar solution of deltamethrin in ethanol was developed in this study. This sensor have gold interdigital electrodes, deposited on a solid support of common glass, on which is adsorbed a polymer layer of poly (allylamine chloride) (PAH) and poly[1 - [4 - (3 - carboxy - 4 - hidroxifenilazo) - benzene sulfonamide) - 1,2 - ethanediy] sodium salt] (PAZO) trough Layer-by-Layer technique. The sensor characterization was made by impedance spectroscopy, optical microscopy, ultraviolet-visible spectrophotometry and quartz crystal microbalance. The results show that the sensor can detect nano and micro molar concentrations of deltamethrin by measuring the real component of impedance, with a fixed frequency of 100 Hz, which presents a linear behavior by concentration per decade. This sensor has a sensitivity of 41.1 ± 0.7 k Ω per decade of concentration for an immersion time greater than 2 minutes and with an reproducibility error around 2%.

Keywords: deltamethrin, impedance spectroscopy, interdigital sensor, thin-film, PAH, PAZO.

Índice de Matérias

1	Introdução.....	1
2	Conceitos teóricos.....	7
2.1	Sensores de substâncias em solução.....	7
2.1.1	Definição de sensor.....	7
2.1.2	Sensores em solução.....	7
2.2	Espectroscopia de impedância.....	11
2.2.1	Conceito de impedância.....	11
2.2.2	Representação vectorial da impedância.....	13
2.2.3	Introdução à espectroscopia de impedância.....	15
2.2.4	Modelo eléctrico do sensor.....	17
3	Procedimentos experimentais.....	19
3.1	Descrição geral do sensor.....	19
3.2	Corpo do sensor.....	20
3.3	Camada sensorial.....	23
3.4	Soluções de análise de deltametrina.....	27
3.5	Presença da deltametrina nas camadas sensoriais.....	31
3.5.1	Microscopia Óptica.....	31
3.5.2	Espectrofotometria de ultravioleta-visível.....	32
3.5.3	Microbalança de cristal de quartzo.....	34
3.6	Analisadores de impedância.....	37
3.6.1	Calibração do HAMEG HM8118.....	39
3.6.2	Ligação do sensor ao analisador de impedância.....	40
4	Resultados.....	43
4.1	Verificação da presença de deltametrina no sensor.....	43
4.1.1	Análise de impedância.....	43
4.1.2	Caracterização por microscopia óptica.....	46
4.1.3	Caracterização por espectrofotometria de ultravioleta-visível.....	47
4.1.4	Análise da quantidade de massa adsorvida no sensor.....	48

4.2	Análise de impedância a alta frequência do filme de PAH/PAZO em solução	49
4.3	Análise de impedância a baixa frequência do filme de PAH/PAZO em solução	52
4.4	Efeito do tempo de imersão	54
4.5	Reprodutibilidade do sensor.....	55
4.5.1	Sensor sem filme.....	55
4.5.2	Sensor com filme (PAH/PAZO) ₅	56
4.6	Calibração do sensor	58
4.7	Discussão e avaliação do sensor.....	59
5	Conclusão.....	61
5.1	Conclusões.....	61
5.2	Perspectivas futuras	62
6	Referências	63

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura molecular da deltametrina (DM)	5
Figura 2.1 – a) Esquema ilustrativo do sistema de detecção de sabores criado por Kyoshi Toko (7); b) fotografia do analisador <i>Taste Sensing</i> SA402	8
Figura 2.2 Fluxo da corrente i , através de R, L e C em série	11
Figura 2.3 – Representação vectorial da impedância para R, L e C em série	14
Figura 2.4 – Diagrama de fasores para R, L e C em série no caso de $V_L > V_C$	15
Figura 2.5 – a) Diagrama esquemático do circuito equivalente para um sistema que representa um eléctrodo metálico revestido com um filme fino de baixa condutividade imerso numa solução electrolítica; b) Vista de corte do sensor; c) circuito equivalente considerado pelo analisador de impedância	18
Figura 3.1 – Representação esquemática do procedimento experimental	19
Figura 3.2 a) Fotografia do sensor interdigital usado b) Imagem óptica, obtida através de reflexão, com ampliação total de 100x para verificação de impurezas no ouro e vidro.	20
Figura 3.3 – Dimensionamento dos eléctrodos interdigitais	21
Figura 3.4 a) Sensor interdigital com cola de prata depositada nos terminais dos eléctrodos, b) posicionar os fios condutores no eixo das dos eléctrodos, c) fios condutores soldados nos terminais dos eléctrodos, d) fotografia do procedimento em laboratório	22
Figura 3.5 – Imagem topográfica do filme de (PAH/PAZO) ₅ obtida por microscopia de força atómica no modo não contacto utilizando uma área de varrimento de 2,2 x 2,2 μm^2 . ⁽²⁵⁾	23
Figura 3.6 – Ilustração dos filmes finos obtidos pelas técnicas de: a) Langmuir Blodgett e b) LBL ou Automontagem.....	24
Figura 3.7 a) Estrutura molecular do PAH b) Fotografia do produto utilizado	25
Figura 3.8 a) Estrutura molecular do PAZO b) Fotografia do produto	26
Figura 3.9 – Ilustração do procedimento experimental para a construção da camada sensorial. a) o corpo do sensor é mergulhado numa solução catiónica de PAH, para criar a primeira camada do filme, durante um tempo de imersão de 45 segundos; b) o corpo do sensor passa por uma solução de lavagem de água ultra pura com um tempo de imersão de 3 segundos; c) o substrato é mergulhado na solução aniónica de PAZO, para criar a segunda camada do filme; d) igual ao procedimento 2) e a partir deste momento o corpo do sensor passa a ter um filme fino com 1 bi camada de PAH/PAZO, sendo este procedimento repetido 5 vezes, para criar 5 bi camadas; e) a secagem com azoto foi apenas efectuada após a criação da quinta bi camada	27

Figura 3.10 – a) Fórmula molecular da deltametrina b) Deltametrina utilizada em solução analítica	28
Figura 3.11 – a) Solubilidade da DM em etanol; b) Insolubilidade da DM em H ₂ O.....	28
Figura 3.12 – Ilustração da diluição das concentrações de deltametrina; a) volume e concentração inicial de deltametrina; b) derramamento para um gobelé auxiliar; c) retirar 2,5ml da concentração inicial; d) colocar para dentro de um novo balão volumétrico o volume de 2,5ml retirado do gobelé auxiliar; e) adicionar etanol até completar o volume de 25ml, agitar e obtêm-se assim uma concentração final uma década abaixo da concentração inicial.	30
Figura 3.13 – a) Representação esquemática do princípio de funcionamento de um microscópio óptico; b) Fotografia do microscópio óptico utilizado: Nikon Eclipse LV100.....	32
Figura 3.14 – a) Representação esquemática de um espectrofotômetro de UV-Vis b) Fotografia do espectrofotômetro utilizado: Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis	32
Figura 3.15 – Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma QCM	34
Figura 3.16 – a) Vista anterior e posterior do controlador digital da micro balança de quartzo de cristal QCM200; b) Oscilador do cristal de quartzo QCM25.	35
Figura 3.17 – Calibração da QCM 1) Colocar na posição ADJUST; 2) Mover o botão até a posição NULL seja atingida; 3) Assim que os dois leds estejam a vermelho na posição NULL, atingiu-se a calibração da QCM; 4) Colocar na posição HOLD.....	36
Figura 3.18 – Esquema ilustrativo do procedimento experimental para a medição da variação de massa das soluções de análise, utilizando uma QCM200	36
Figura 3.19 – a) Vista anterior do analisador de impedância HAMEG HM8118; b) Vista posterior do analisador de impedância HAMEG HM8118	37
Figura 3.20 – Representação esquemática do principio de medição do HAMEG 8118 a) Plano de Argand-Gauss; b) Circuitos equivalentes de medição.....	38
Figura 3.21 – Calibração do analisador de impedância em curto-circuito.....	39
Figura 3.22 – Calibração do analisador de impedância em circuito aberto.....	40
Figura 3.23 – Esquema ilustrativo do procedimento experimental para a medição da impedância das soluções de análise	41
Figura 3.24 – Ilustração da medição das soluções de análise	42
Figura 3.25 – Ilustração do procedimento experimental para a medição das soluções de análise; a)primeira solução de análise com uma concentração de deltametrina de 10 ⁻¹⁰ M em solução de etanol, com um tempo de imersão de 150 s; b) solução de lavagem 100% de etanol com um tempo de imersão de 3 s; c) segunda solução de análise com uma concentração de deltametrina de 10 ⁻⁰⁹ M em solução de etanol, com um tempo de imersão de 150 s; d) solução	

de lavagem; e) o procedimento repete-se até chegar-se à última concentração que corresponde a 10^{-06} M de deltametrina em solução de etanol, com um tempo de imersão de 150 s; f) a última solução de lavagem..... 42

Figura 4.1 – Representação da componente real do espectro de impedância a baixa frequência em solução 100% de etanol e em solução de etanol com uma concentração de 10^{-10} M de deltametrina. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração 44

Figura 4.2 – Representação da componente imaginária do espectro de impedância a baixa frequência em solução 100% de etanol e em solução de etanol com uma concentração de 10^{-10} M de deltametrina. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração 45

Figura 4.3 – Imagem óptica obtida através de reflexão, com ampliação total de 1000x; a) sensor apenas com a camada sensorial (PAH/PAZO)₅; c) Sensor com camada sensorial (PAH/PAZO)₅, depois de imerso em solução de 10^{-06} M de DM em solução de etanol; c) Sensor limpo, sem camada sensorial (PAH/PAZO)₅ e sem ter sido imerso em qualquer solução..... 46

Figura 4.4 – Medição da absorvância no espectro do visível. Espectro sem filme (apenas o corpo do sensor), espectro do sensor com um filme fino (PAH/PAZO)₅ e o espectro do sensor com o mesmo filme fino, depois de ter sido imerso em solução de análise de deltametrina com uma concentração de 10^{-06} M..... 47

Figura 4.5 – Medição da massa adsorvida por unidade de área..... 48

Figura 4.6 – Espectro de impedância a alta frequência. a) Representação da componente real da impedância; b) Representação da componente imaginária da impedância a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} M até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração..... 49

Figura 4.7 – Componente real da impedância (resistência) em função das diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, às frequências fixas de 570 kHz, 750 kHz e 1 MHz. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅..... 50

Figura 4.8 – Componente imaginária da impedância (capacidade) em função das diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, às frequências fixas de 570kHz, 750kHz e 1,0MHz. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅..... 51

Figura 4.9 – Representação da componente real do espectro de impedância a baixa frequência a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração..... 52

- Figura 4.10 – Representação da componente imaginária do espectro de impedância a baixa frequência a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} M até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração. 53
- Figura 4.11 – Efeito do tempo de imersão na componente real da impedância a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} M até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração. 55
- Figura 4.12 – Representação dos valores da componente real da impedância a uma frequência fixa de 100 Hz em sensores sem camada sensorial. Todos os sensores (sensor 1, 2 e 3) foram limpos e utilizados sem filme em concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M 56
- Figura 4.13 – Representação dos valores da componente real da impedância a uma frequência fixa de 100Hz em sensores com camada sensorial PAH/PAZO. Todos os sensores (sensor 1, 2 e 3) foram produzidos nas mesmas condições com 5 bi camadas PAH/PAZO; Concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M..... 57
- Figura 4.14 – Recta de calibração da Componente Real do Sensor a uma frequência fixa de 100Hz. Todos os sensores foram produzidos nas mesmas condições com 5 bicamadas PAH/PAZO; Logaritmo de base 10 das concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M. 58
- Figura 4.15 – Representação das medições da parte real da impedância a uma frequência fixa de 100 Hz e da variação de massa. Todos os sensores foram produzidos nas mesmas condições com 5 bicamadas PAH/PAZO; Concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M. 59

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Grupos dos produtos fitofarmacêuticos homologados em Portugal	1
Tabela 1.2 – Informações e características da deltametrina da marca comercial DECIS.....	3
Tabela 1.3 – Informações e características da deltametrina da marca comercial DECIS EXPERT	4
Tabela 1.4 – Informações e características da deltametrina da marca comercial DELTAPLAN .	4
Tabela 2.1 – Técnicas de caracterização de filmes finos	10
Tabela 3.1 – Dimensões dos eléctrodos interdigitais.....	21
Tabela 3.2 – Propriedades físicas e químicas da deltametrina	29
Tabela 3.3 – Concentração, massa molecular, volume e massa iniciais da deltametrina	29
Tabela 3.4 – Diluição da concentração inicial até às concentrações e volumes finais de análise de deltametrina em etanol.....	29
Tabela 4.1 – Variação da componente real da impedância em solução com e sem deltametrina	44
Tabela 4.2 – Variação da componente imaginária da impedância em solução com e sem deltametrina.....	45
Tabela 4.3 – Diferença entre décadas de concentração a uma frequência fixa de 1Mhz.....	51
Tabela 4.4 – Diferença entre décadas de concentração a uma frequência fixa de 100 Hz	54
Tabela 4.5 – Diferença entre as décadas de concentração, de um sensor com filme e de um sensor sem filme, a uma frequência fixa de 100 Hz.	57
Tabela 4.6 – Características do sensor com eléctrodos de ouro interdigitais revestido com uma camada sensorial, constituída por um filme fino de 5 bi camadas de PAH/PAZO.	60

Simbologia e Notações

Abs	Absorvância
CEFITEC	Centro de Física e Inovação Tecnológica
DEE	Departamento de Engenharia Electrotécnica
DM	Deltametrina
DQ	Departamento de Química
EC	Concentrado para emulsão
F	Faraday
FCT/UNL	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
IS	Intervalo de Segurança
kΩ	Kilo Ohm
M	Molar (mol/dm ³)
MΩ	Mega Ohm
mol	Mole ou unidade de quantidade química
N	Perigoso para o meio ambiente: A libertação dessa substância na natureza pode provocar danos ao ecossistema a curto ou a longo prazo.
PAH/PAZO	Filmes automontados de PAH e PAZO
PAH	Poliectrolito Poli(cloreto de alilamina)
PAZO	Poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida]-1,2-etanodiol] sal de sódio]
(PAH/PAZO) ₅	Filme automontado com 5 bicamadas dos polielectrolitos PAH e PAZO
R	Coefficiente de Correlação
R10	Inflamável
R20/22	Nocivo por inalação/Nocivo por ingestão
R37/38	Irritante para as vias respiratórias/Irritante para a pele
R41	Risco de lesões oculares graves
R65	Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido
R50/53	Muito tóxico para os organismos aquáticos/efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático
R66	Pode provocar secura da pele ou fissuras, por exposição retida

R67	Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação de vapores
REQUIMTE	Rede de Química e Tecnologia
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Vis	Visível
Xn	Nocivo: Substâncias e preparações que, por inalação, ingestão ou penetração cutânea, podem implicar riscos de gravidade limitada
Ω	Ohm

1 Introdução

1 Introdução

A evolução exponencial da demografia mundial representa um grave problema de sustentabilidade alimentar, para satisfazer a demanda alimentar recorreu-se à utilização em grande escala de pesticidas, insecticidas, fungicidas, herbicidas, bactericidas, entre outros. Estes produtos são designados de fitofarmacêuticos que podem ser utilizados na protecção das culturas agrícolas, são homologados pelo ministério da agricultura de Portugal e estão distribuídos pelos grupos que são listados na tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Grupos dos produtos fitofarmacêuticos homologados em Portugal

Insecticidas e Acaricidas
Algicidas
Moluscicidas
Repulsivos
Reguladores de crescimento
Adjuvantes
Herbicidas
Bactericidas
Rodenticidas
Fungicidas
Atractivos
Nematocidas
Feromonas
Outros produtos de condicionamento fisiológico das culturas

Cada um destes grupos apresentam substâncias activas, independentemente de serem simples ou em misturas, e para cada substância activa, sempre que disponíveis, o ministério da

1 Introdução

agricultura presta informações sobre o seu nome vulgar ISO resultante da aplicação da Norma Portuguesa NP1136, a família química e o modo de acção.

O cumprimento das condições de aplicação inscritas no rótulo é determinante para a concentração dos resíduos no produto final, salientando-se as seguintes: doses de utilização, Intervalo de Segurança (IS), o número e o intervalo entre aplicações. Estas condições correspondem a necessidades da prática fitossanitária e devem ser rigorosamente respeitadas, para que a concentração de resíduo no momento da colheita não ultrapasse o valor que serviu de base à avaliação de risco e que foi considerado como aceitável. Este valor chama-se Limite Máximo de Resíduos (LMR), sendo definido para cada binómio produto agrícola/substância activa e, encontra-se publicado em legislação Comunitária, devendo ser respeitado pelos agentes económicos envolvidos no processo de produção e comercialização de produtos agrícolas.

Uma das condições de utilização referidas anteriormente é o Intervalo de Segurança, que é o período de tempo mínimo que deve decorrer entre a última aplicação do produto fitofarmacêutico na cultura e a colheita do correspondente produto agrícola, de modo a garantir que, na altura da colheita, a concentração de resíduos nesse produto agrícola não ponha em risco a saúde do consumidor. Para produtos agrícolas armazenados, o Intervalo de Segurança é o período de tempo mínimo que deve decorrer entre o tratamento em armazém e o consumo ou venda desse produto, de modo a garantir que a concentração de resíduos no produto agrícola tratado não ponha em risco a saúde do consumidor.

A utilização de produtos fitofarmacêuticos na protecção das culturas pode conduzir à presença de resíduos nos produtos agrícolas, no momento da colheita ou após o tratamento em armazém, bem como nos produtos transformados, devendo a sua concentração, quando existente, ser aceitável para a saúde dos consumidores. A avaliação do risco para os consumidores é realizada pela *European Food Safety Authority* (EFSA), antecedendo o estabelecimento comunitário dos limites máximos de resíduos (LMR). Como factor agravante da situação, a utilização massiva destes produtos farmacêuticos levou à contaminação de todas as áreas envolventes a esses cultivos, aumentando a suspeita que os alimentos também estejam contaminados com resíduos destes produtos.

Algumas empresas decidiram reinventar o alimento biológico, ou seja, produzir um alimento livre de insecticidas e pesticidas, e que não apresente nenhum tipo de contaminação. Mas será que todo o alimento dito biológico está livre de agentes nocivos para a saúde pública? Como se

1 Introdução

pode garantir que o meio terrestre e/ou aquático circundante a esse cultivo estará livre de contaminação, permitindo a colheita de produtos 100% livres de resíduos de produtos fitofarmacêuticos? A estas duas perguntas não se encontra uma resposta fácil, devido a vários factores, sendo necessário que se desenvolvam ainda mais pesquisas científicas juntando investigadores de diferentes áreas com o objectivo de obter a resposta necessária. Qualquer que seja a estratégia a ser utilizada na detecção de contaminantes é incontestavelmente necessário o desenvolvimento de sensores que permitam no meio aquático e nos solos a detecção dessas substâncias nocivas.

A deltametrina (DM) é a substância activa pertencente ao grupo dos insecticidas, mais utilizada na história da agricultura. As suas características e informações podem ser consultadas na tabela 1.2. As frases de risco descritas na tabela, por si só indicam a toxicidade deste produto. De facto, a deltametrina é um piritóide sintético utilizado para controlo de pragas de insectos nas lavouras, pertencendo grupo químico dos piritóides, conhecido quimicamente pelo nome químico (IUPAC): (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (S)- α -ciano-3-fenoxibenzilo. A sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 1.1. Os insecticidas piritóides geralmente têm uma toxicidade elevada para os organismos aquáticos ⁽¹⁾, já que o uso de insecticidas, na maioria das vezes, é a principal causa da contaminação dos elementos aquáticos circundantes das áreas agrícolas. Um entendimento completo do destino ambiental destes piritóides em ecossistemas aquáticos é fundamental para a avaliação dos riscos ecológicos desses produtos químicos, isto porque a deltametrina é mais estável à degradação do que piritóides alternativos, e tem actividade mais residual ⁽²⁾. Os resíduos de deltametrina têm sido amplamente detectados em produtos agrícolas ⁽³⁾ e alimentos ⁽⁴⁾, sendo que a deltametrina também é altamente tóxica para a vida aquática, particularmente dos peixes, actuando como uma neurotoxina ⁽⁵⁾.

Tabela 1.2 – Informações e características da deltametrina da marca comercial DECIS

Tipo formulação	Teor substância activa	Nº autorização de venda	Marca comercial	Classificação	Empresa
EC	25 g/l	0101	DECIS	Xn*; N*	BAYER

FRASES DE RISCO*: R10; R20/22+R37/38+R41+R65; R50/53.

IS*: 3 dias em alface ao ar livre (não aplicar em alface em estufa), morangueiro e tomateiro; 7 dias em batateira, cerejeira, couves, ervilheira, faveira, feijoeiro, macieira, oliveira, pereira, pessegueiro e videira; 30 dias nos cereais (excepto milho).

1 Introdução

Tabela 1.3 – Informações e características da deltametrina da marca comercial DECIS EXPERT

Tipo formulação	Teor substância activa	Nº autorização de venda	Marca comercial	Classificação	Empresa
EC	100 g/l	0107	DECIS EXPERT	Xn*; N*	BAYER

FRASES DE RISCO*: R10; R20/22+R37+R41+R65+R66+R67; R50/53.

IS*: 7 dias em batateira, ervilheira, faveira, feijoeiro, grão-de-bico, lentilhas, oliveira e tremoço; 30 dias em beterraba sacarina, milho e outros cereais; 60 dias em girassol.

Tabela 1.4 – Informações e características da deltametrina da marca comercial DELTAPLAN

Tipo formulação	Teor substância activa	Nº autorização de venda	Marca comercial	Classificação	Empresa
EC	25 g/l	0136	DELTAPLAN	Xn*; N*	BAYER

FRASES DE RISCO*: R10; R20/22+R37+R41+R65+R66+R67

IS*: 3 dias em alface ao ar livre (não aplicar em alface de estufa), morangueiro e tomateiro; 7 dias em batateira, cerejeira, couves, ervilheira, faveira, feijoeiro, macieira, oliveira, pereira, pessegueiro e videira; 30 dias nos cereais (excepto milho)

* Verificar simbologia e notações

Devido ao carácter altamente tóxico deste insecticida decidiu-se produzir um sensor que o detectasse em concentração muito baixas, isto é, da ordem dos nano e micro molares. Este estudo tem o seu enfoque na elaboração inicial de um sensor de concentração, logo o meio de detecção em causa é em solução, com a premissa de engenharia economicamente viável, para detecção de deltametrina (DM) através da utilização da técnica de espectroscopia de impedância.

1 Introdução

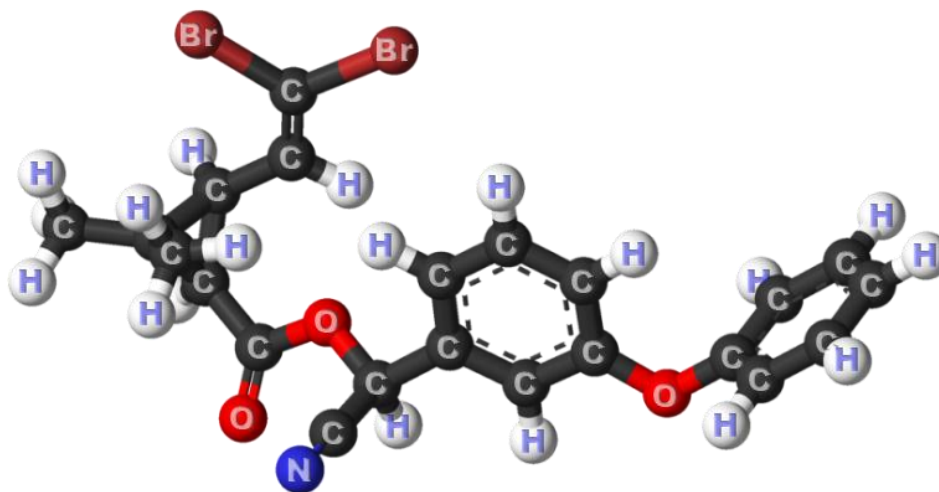


Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura molecular da deltametrina (DM)

O estudo está distribuído pelos seguintes capítulos:

- Conceitos teóricos: apresenta-se uma breve introdução ao conceito de sensores e alguns aspectos teóricos importantes relativamente às técnicas utilizadas no desenvolvimento do sensor.
- Procedimentos experimentais: é feita a descrição dos procedimentos e métodos experimentais, no desenvolvimento do sensor.
- Resultados: recorreu-se a quatro técnicas distintas para verificar a adsorção da deltametrina no sensor, uma técnica principal (análise de impedância) e três secundárias (espectroscopia ultravioleta-visível; microscopia óptica e microbalança de cristal de quartzo). Após a verificação da presença da deltametrina, foram mostrados os resultados da análise de impedância, tais como: espectros de impedância a baixas e altas frequências; tempo de imersão; reprodutibilidade e calibração do sensor. Foi ainda discutido e avaliado o sensor.
- Conclusão: mostram-se as conclusões do estudo e a perspectiva futura relacionada com o estudo de detecção de produtos fitofarmacêuticos.

1 Introdução

2 Conceitos teóricos

Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução ao conceito de sensores e alguns aspectos teóricos importantes relativamente às técnicas utilizadas no desenvolvimento do sensor.

2.1 Sensores de substâncias em solução

2.1.1 Definição de sensor

Podemos considerar um sensor como um dispositivo que muda o seu comportamento sob a acção de uma grandeza física, podendo fornecer directamente ou indirectamente um sinal que indica esta grandeza, ou seja, recebe um sinal ou um estímulo e responde com um sinal eléctrico, enquanto um transdutor é um dispositivo que converte uma forma de energia ou quantidade física em outra. (6) Em linguagem coloquial os termos são usados como sinónimos, mas é muito importante estarmos cientes da distinção científica e técnica entre estes dois dispositivos. A título de exemplo, um alto-falante é um transdutor pois converte o sinal eléctrico correspondente ao som em energia mecânica para produzir a propagação das ondas sonoras pelo ar. Um outro tipo de transdutor muito utilizado é formado a partir de cristais naturais denominados cristais piezoeléctricos, que quando recebem um estímulo mecânico, geram um sinal eléctrico proporcional. Um exemplo de sensor é o bem conhecido termopar, descoberto pelo físico Thomas Seebeck, cujo seu funcionamento se baseia na junção de dois metais que gera uma tensão eléctrica em função da temperatura. Posto isto, o sensor é apenas a parte sensível de um transdutor (que é um sistema completo que produz um sinal eléctrico de saída que representa a grandeza física que está a ser medida), que se completa em muitos casos com um circuito electrónico para a geração desse sinal eléctrico que depende do nível de energia da grandeza física que afecta o dispositivo sensitivo.

2.1.2 Sensores em solução

O desenvolvimento de sensores de substâncias em solução apareceu com a descoberta dos eléctrodos de oxigénio, na década de 60, permitindo criar um sistema que consiste em dois eléctrodos, um de prata (Ag) e outro de platina (Pt) submersos numa solução de cloreto de potássio (KCl). Neste sensor utiliza-se uma membrana isolante em teflon ou polietileno, permeável ao oxigénio de modo a isolar electricamente a solução dos eléctrodos e evitar a deposição de substâncias externas ao sistema. Ao polarizar os eléctrodos, o oxigénio sofre uma redução electrolítica no cátodo dando origem a correntes de intensidade eléctricas baixas.

2 Conceitos teóricos

A intensidade desta corrente eléctrica varia com a concentração de oxigénio existente e desta forma tem-se um sensor, visto que responde com um estímulo eléctrico à variação de concentração de oxigénio.

Em 1990, Kiyoshi Toko da Universidade de Kyushu no Japão, construiu um sensor para detecção de sabores globais, tais como ácido, salgado, doce, amargo e picante, ou seja, uma língua electrónica composta por vários tipos de membranas de lípidos e polímeros cuja função é transformar a informação de cada sabor num sinal eléctrico. A figura 2.1 mostra o sistema de detecção de sabores elaborado por Kiyoshi Toko ⁽⁷⁾. Este tipo de sensor pode facilmente discriminar várias bebidas, tais como cafés, cervejas e algumas bebidas iónicas, confirmando assim uma nova área de pesquisa para o desenvolvimento de sensores de substâncias em solução aquosa de matrizes complexas.

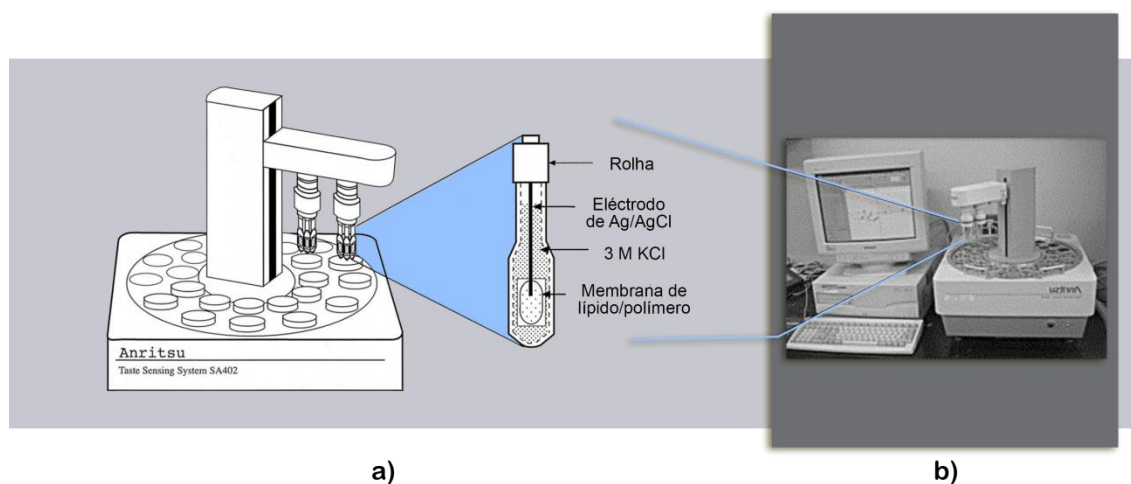


Figura 2.1 – a) Esquema ilustrativo do sistema de detecção de sabores criado por Kiyoshi Toko (7); b) fotografia do analisador *Taste Sensing SA402*

Começaram a surgir então mais trabalhos envolvendo a língua electrónica, como foi o caso dos suecos Fredrik Winquist, Peter Wide e Ingemar Lundstrom, que publicaram o artigo “An electronic tongue based on voltammetry”. O princípio geral desta da técnica de voltametria envolve a medida de uma corrente num eléctrodo de trabalho, como função do potencial aplicado. A medida da corrente é proporcional à concentração do analítico na solução, pois para um determinado potencial, uma espécie na solução é oxidada ou reduzida, logo uma corrente irá fluir pelo eléctrodo de trabalho. Fredrik Winquist concebeu um protótipo de uma língua electrónica baseada nas combinações da voltametria, utilizando um eléctrodo duplo de ouro e platina e a técnica de Análise de Componente Principais, do inglês PCA - *Principal*

2 Conceitos teóricos

Componente Analysis, para processar os resultados. Com este trabalho ficou demonstrado como uma língua electrónica pode classificar várias soluções complexas, tais como, sumos de frutas, refrigerantes e leite⁽⁸⁾. No Instituto Indiano de Tecnologia em Bombaim o investigador H. Sangodkar e colaboradores realizaram um estudo para detecção de glicose, ureia e triglicérides através de micro sensores preparados a partir de polianilina, depositada sobre microeléctrodos interdigitais de ouro em suportes de silício oxidado, produzido por microelectrónica.⁽⁹⁾

Um dos avanços mais significativos nesta área de sensores deu-se no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, quando se passou a utilizar a espectroscopia de impedância em eléctrodos interdigitais para se analisar as substâncias em meio líquido, tendo sido produzido um sensor capaz de distinguir os “gostos” e utilizado para classificar os vinhos tintos. A matriz compreende unidades de detecção feitas de filmes de Langmuir-Blodgett (LB), os filmes de polímeros condutores e lípidos e camada por camada (LBL) ou automontagem depositados em eléctrodos de ouro interdigitais. Utilizando a espectroscopia de impedância como princípio de detecção, que mostra que os aglomerados distintos podem ser identificados por *Principal Component Analysis - PCA*, para seis tipos de vinho tinto. Essa distinção pode ser feita no que diz respeito à vinha, ano e rótulos do vinho tinto, além disso se os dados forem tratados com redes neurais artificiais (RNA), está “língua artificial” pode identificar amostras de vinho armazenadas sob diferentes condições.

Com esta nova abordagem, o desenvolvimento de sensores têm vindo a ter grande relevância nos mais diferentes campos de actuação passando pela medicina, pela biotecnologia e ultimamente também pela agricultura, apenas para citar alguns. Este tipo de sensores, na sua maioria, são revestidos por filmes finos que lhes proporciona a selectividade e sensibilidade a substâncias específicas. O seu princípio de funcionamento consiste nas alterações do sinal eléctrico causado pela adsorção de moléculas sobre o filme fino.

A escolha dos elementos que constituem o filme-fino é feita de acordo com a substância que se pretende detectar. A sua interacção pode ser traduzida nas mais diversas formas, desde a alteração das propriedades ópticas, físicas ou eléctricas. Algumas dessas propriedades são apresentadas na tabela 2.1.

2 Conceitos teóricos

Tabela 2.1 – Técnicas de caracterização de filmes finos

Propriedades Eléctricas	Propriedades Ópticas	Propriedades Físicas
Potência	Absorção	Temperatura
Condutância	Fluorescência	Massa
Impedância	Fosforescência	Viscosidade

Para determinar a alteração da propriedade eléctrica impedância, submete-se o sensor a uma caracterização por espectroscopia de impedância, em relação à absorção o sensor é colocado num espectrofotómetro, por exemplo num UV-VIS e para determinar a alteração da grandeza física massa, pode-se utilizar uma microbalança de cristal de quartzo (QCM).

No caso da utilização da análise de impedância como técnica de caracterização, usa-se como sensor um suporte sólido composto por eléctrodos metálicos interdigitais e por camadas orgânicas, chamadas de camada sensorial, que é mergulhado na solução a analisar e ao qual se acopla um sistema de medida, neste caso um analisador de impedância, para ler o *feedback* do sensor. Na maioria dos casos a composição da camada sensorial, é constituída por filmes ultrafinos produzidos pelo método de *Layer-By-Layer* – LBL, também designado de automontagem e pelo método de Langmuir-Blodgett, garantindo uma maior sensibilidade do sensor, além de permitir o controlo da arquitectura molecular do filme fino.

Este mesmo sensor, caso tenha as dimensões compatíveis com o suporte de um espectroscópio óptico, poder-se-á verificar a quantidade de luz que é absorvida pelo material da camada sensorial.

2.2 Espectroscopia de impedância

2.2.1 Conceito de impedância

Ao passar de um circuito DC para um circuito AC, o conceito implícito de “resistência” como um parâmetro que normalmente é atribuído a resistências precisa ser estendida pois, além das resistências, os condensadores e as bobinas também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada. A resistência que esses elementos opõem à corrente alternada é denominada resistência reactiva ou reactância. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reactância é que numa resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor enquanto numa reactância a energia é armazenada periodicamente em campos eléctricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor.

A acção conjunta de resistências e reactâncias é definida como impedância. Para calculá-la, examinaremos a tensão em cada um dos componentes em série representados na figura 4.1, supondo que a corrente que flui através deles é do tipo $i = I \cdot \cos(\omega t)$, onde i é o valor da corrente num instante t qualquer (no que segue, usaremos letras minúsculas para representar valores instantâneos de tensão e corrente):

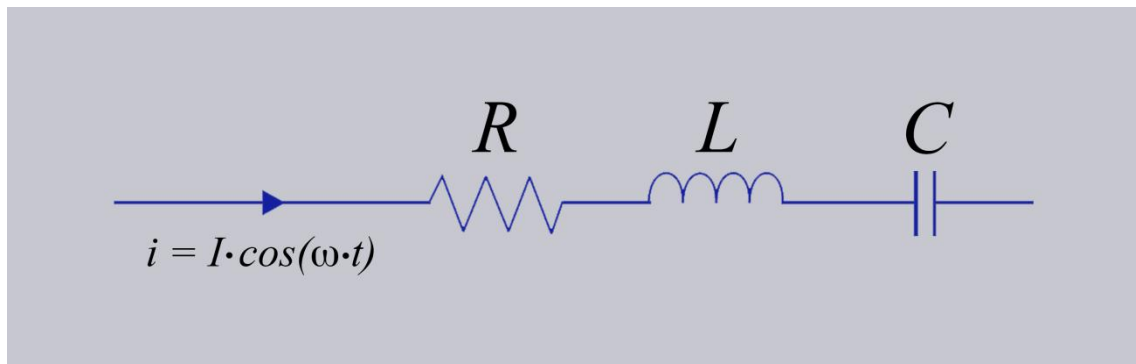


Figura 2.2 Fluxo da corrente i , através de R, L e C em série

As tensões instantâneas v_r , v_l e v_c em R, L e C são dadas respectivamente por:

$$v_R = R \cdot i = R \cdot I \cdot \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

$$v_L = L \cdot \frac{di}{dt} = -\omega \cdot L \cdot I \cdot \text{sen}(\omega t) = \omega \cdot L \cdot I \cdot \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.2)$$

$$v_C = \frac{q}{C} = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cdot \text{sen}(\omega t) = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cdot \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.3)$$

2 Conceitos teóricos

Onde na expressão 4.3, usamos a relação: $q = \int i \cdot dt$

Estas equações revelam que a tensão v_R está em fase com a corrente e que, em relação à corrente, v_L está adiantada de $\frac{\pi}{2}$ enquanto que v_C está atrasada de $\frac{\pi}{2}$. Os coeficientes $R \cdot i$, $\omega \cdot L \cdot I$ e $\left(\frac{1}{\omega \cdot c}\right) I$ têm dimensão de Volt e representam as amplitudes das tensões em R, L e C, respectivamente.

Usando v_R , v_L e v_C para representá-las, resulta:

$$v_R = R \cdot I \quad (2.4)$$

$$v_L = (\omega \cdot L) \cdot I \quad (2.5)$$

$$v_C = \left(\frac{1}{\omega \cdot c}\right) \cdot I \quad (2.6)$$

Isto mostra-nos que, para ω constante, existe uma relação de proporcionalidade entre tensão e correntes máximas em cada elemento. Fazendo:

$$\omega \cdot L = X_L \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{\omega \cdot c} = X_C \quad (2.8)$$

As duas últimas relações podem ser escritas como:

$$V_L = X_L \cdot I \quad (2.9)$$

$$V_C = X_C \cdot I \quad (2.10)$$

Estas duas últimas expressões são análogas à lei de Ohm. Tanto X_L como X_C são dadas em ohms e medem, num certa frequência, a resistência à corrente alternada oferecida pela indutância e pelo condensador, respectivamente. A grandeza X_L é denominada reactância indutiva e X_C a reactância capacitiva.

Para termos uma relação de proporcionalidade entre a tensão máxima total actuando nos três elementos em série e a corrente máxima que os atravessa, temos que calcular a tensão instantânea total v dada pela soma algébrica $v_R + v_L + v_C$. Utilizando as equações 4.1, 4.2 e 4.3, resulta:

$$v = R \cdot I \cdot \cos(\omega t) + \left(\frac{1}{\omega \cdot c} - \omega \cdot L\right) \cdot I \cdot \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

2 Conceitos teóricos

Lembrando que a relação trigonométrica do tipo: $a \cdot \cos(x) + b \cdot \sin(x)$ pode ser expressa na forma $A \cdot \cos(x + \phi)$, com $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ e $\text{tg}(\phi) = -\frac{b}{a}$, podemos escrever a equação 2.11, da seguinte forma:

$$v = V \cdot \cos(\omega t + \phi) \quad (2.12)$$

onde

$$V = I \cdot \sqrt{R^2 + \left(\omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C}\right)^2} = I \cdot \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2.13)$$

e

$$\phi = \arctg\left(\frac{\omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C}}{R}\right) = \arctg\left(\frac{X_L - X_C}{R}\right) \quad (2.14)$$

O radical na equação 2.13, normalmente representado pela letra Z, é definido como a impedância dos três elementos em série na figura 2.1. Usando Z, esta equação pode ser escrita como:

$$V = Z \cdot I \quad (2.15)$$

que é uma expressão formalmente idêntica à lei de Ohm, com a impedância Z desempenhando a mesma função da resistência equivalente num circuito DC. Esta expressão ainda nos mostra que existe também uma relação de proporcionalidade entre o valor máximo da tensão total e o valor máximo da corrente.

Temos finalmente a seguinte expressão que:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2.16)$$

fornece a impedância somente para elementos em série, usando a equação 2.15, podemos definir a impedância de um circuito mais complexo como a razão entre tensão total e corrente máximas.

2.2.2 Representação vectorial da impedância

A equação 2.16 mostra-nos que a impedância dos três elementos da figura 2.1, pode ser imaginada como a hipotenusa de um triângulo rectângulo, cujos lados medem R e $X_L - X_C$, ou

2 Conceitos teóricos

como vector resultante de dois vectores perpendiculares entre si cujos módulos medem R e $X_L - X_C$, como mostra a figura 2.2. O ângulo φ nessa figura representa a desfasagem entre a tensão total e a corrente máxima.

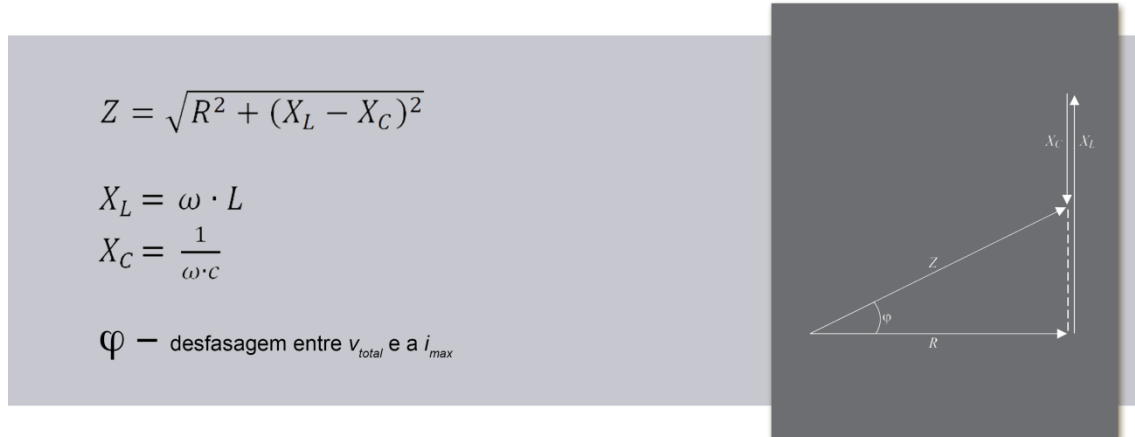


Figura 2.3 – Representação vectorial da impedância para R, L e C em série

A representação vectorial estende-se também para as amplitudes das tensões, pois da eq.2.13, resulta:

$$V = I \cdot \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = \sqrt{(R \cdot I)^2 + (X_L \cdot I - X_C \cdot I)^2} = \sqrt{V_R^2 + (V_L - V_C)^2} \quad (2.17)$$

O diagrama das tensões é, portanto, semelhante ao da figura 2.2. Se esse digrama for posto a girar com velocidade angular ω , as projecções dos vectores de módulo V_R , V_L e V_C e V sobre o eixo horizontal fornecerão os valores instantâneos v_R , v_L , v_C e v dados respectivamente pelas equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.12.

No diagrama da figura 2.3, denominado por alguns autores como diagrama de fasores ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾, o vector de módulo I representa a corrente através dos três elementos em série. Ele foi desenhado na mesma direcção do vector de módulo V_R porque, segundo a equação 2.1, tensão e corrente numa resistência estão sempre em fase; a corrente instantânea $i = I \cdot \cos(\omega t)$ é dada pela sua projecção sobre o eixo horizontal.

Os vectores representados nas figuras 2.2 e 2.3 não devem ser identificados como vectores tratados em textos de análise vectorial, uma vez que as grandezas consideradas nessas figuras não têm a mesma natureza das grandezas vectoriais que aparecem em mecânica física ou electromagnetismo. Por essa razão, em vez de utilizar o termo vector, alguns autores

2 Conceitos teóricos

preferem, nestes casos, empregar termos como fasores, fasores girantes ou ainda vectores de Fresnel ⁽¹¹⁾

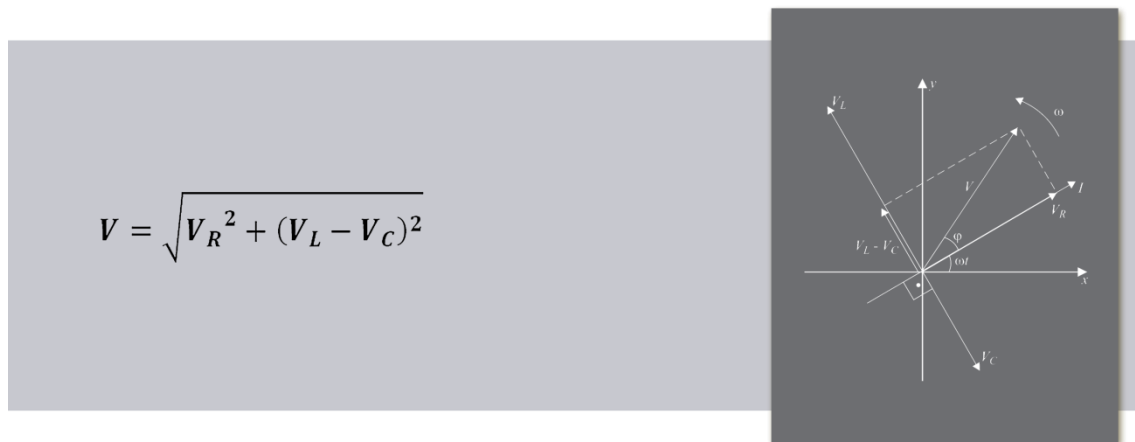


Figura 2.4 – Diagrama de fasores para R, L e C em série no caso de $V_L > V_C$

2.2.3 Introdução à espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é, portanto, uma técnica de grande utilidade na caracterização do comportamento eléctrico de materiais sólidos ou líquidos (iónicos, semicondutores e até mesmo dieléctricos) e dispositivos electrónicos.

A técnica consiste em colocar a amostra do material a estudar entre dois eléctrodos, aplicar um sinal eléctrico e observar a resposta resultante. Podem ser considerados vários tipos de sinais eléctricos, mas o mais utilizado é um sinal de tensão alternada do tipo sinusoidal. Após a aplicação da tensão medem-se a parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Por exemplo, se $V = V_0 \cdot e^{-j\omega t}$ for a tensão alternada aplicada ao meio e I a corrente medida, a impedância complexa Z , será dada pela razão:

$$Z = \frac{V}{I} = Z' + j \cdot Z'' \quad (2.18)$$

Para uma amostra de espessura s e área A , a densidade de corrente será:

$$J = \frac{E \cdot s \cdot (Z' + j \cdot Z'')}{A \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.19)$$

2 Conceitos teóricos

Por outro lado, tem-se para a permissividade eléctrica complexa

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (2.20)$$

E para a densidade de corrente:

$$J = j \cdot \varepsilon^* \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot E = (j \cdot \varepsilon' + \varepsilon'') \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot E = \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega + j \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \quad (2.21)$$

Comparando as expressões 2.19 e 2.21 podemos chegar às expressões da parte real e imaginária da permissividade eléctrica relativa:

$$\varepsilon' = - \frac{Z'' \cdot s}{A \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.22)$$

$$\varepsilon'' = - \frac{Z' \cdot s}{A \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.23)$$

Onde Z' e Z'' são as impedâncias real e imaginária. Pode-se normalizar ε' e ε'' relativamente às dimensões da amostra, e escrevê-las na forma:

$$\varepsilon' \cdot \frac{A}{s} = - \frac{Z''}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.24)$$

$$\varepsilon'' \cdot \frac{A}{s} = - \frac{Z'}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.25)$$

A tangente do ângulo de perdas, designada por $tg(\delta)$, é dada por:

$$tg(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = - \frac{Z'}{Z''} \quad (2.26)$$

Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eléctrodos. ^{(13) (14)}

2 Conceitos teóricos

Os parâmetros resultantes de um espectro em frequência apresentam-se tradicionalmente em duas categorias:

- a) Parâmetros referentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas;
- b) E parâmetros associados a uma interface entre o material e o eléctrodo, tais como capacidade da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de cargas, entre outras.

Como auxílio à análise ou interpretação dos resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância, utilizam-se diversos modelos, nomeadamente modelos de circuitos eléctricos equivalentes ⁽¹⁵⁾ outros modelos tratam os dados do ponto de vista macroscópico ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ e outros, ainda, procuram correlacionar as propriedades e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou nas suas interfaces. ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾

2.2.4 Modelo eléctrico do sensor

O modelo eléctrico de um sensor pode ser representado por um circuito equivalente do tipo RC em paralelo, na realidade o circuito equivalente considerado pelo analisador de impedância é o representado pela figura 2.5 - c). O circuito equivalente mais pormenorizado é o representado na figura 2.5 - a), e que basicamente representa o eléctrodo revestido pela camada sensorial de baixa condutividade imerso numa solução electrolítica. As componentes do circuito que representam os processos que contribuem para a impedância do sistema. A capacidade geométrica dos eléctrodos interdigitais imersos numa solução electrolítica, que pode ser calculada de forma directa é G_g . A condutância associada com a transferência de carga através da interface filme/electrólito é representada por G_t . A dupla camada formada por adsorção de iões sobre a superfície da camada sensorial que reveste o eléctrodo e contra-iões no electrólito é representado por C_d a qual é carregada através da condutância electrolítica G_d . A condutância total do electrólito é (G_d+G_t) que se aproxima de G_d porque se pode desprezar a condutividade do filme fino em relação à condutividade G_t . A camada sensorial que reveste os eléctrodos é representada por C_b em paralelo com G_b , que está em série com a impedância da solução de análise. A presença do filme fino é manifestada na gama de frequências entre os 100 e os 10^4 Hz. A alta frequência, ou seja, em frequências acima dos 10^5 Hz, a impedância é dominada de uma forma geral pela capacidade geométrica dos eléctrodos. ⁽²²⁾

2 Conceitos teóricos

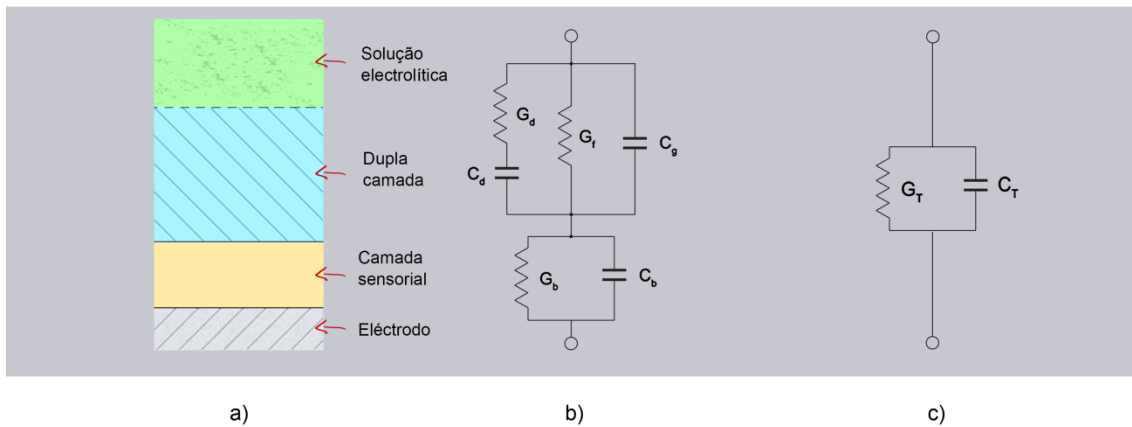


Figura 2.5 – a) Diagrama esquemático do circuito equivalente para um sistema que representa um eléctrodo metálico revestido com um filme fino de baixa condutividade imerso numa solução electrolítica; b) Vista de corte do sensor; c) circuito equivalente considerado pelo analisador de impedância

3 Procedimentos experimentais

Neste capítulo é feita a descrição dos procedimentos e métodos experimentais, no desenvolvimento do sensor.

3.1 Descrição geral do sensor

O sensor utilizado baseia-se, portanto, na utilização do suporte sólido/substrato de vidro comum BK7, no qual foram depositados eléctrodos interdigitais de ouro. Sobre este suporte será adsorvido um filme-fino orgânico, doravante denominado de camada sensorial. Após a preparação da camada sensorial preparam-se as soluções de análise com concentrações de deltametrina da ordem das nano e micro molar, e em seguida procede-se à imersão do sensor nas respectivas soluções de análise medindo-se os espectros de impedância. A presença de deltametrina no corpo do sensor foi ainda analisada por outras técnicas. Todos estes passos estão listados no esquema da figura 3.1.

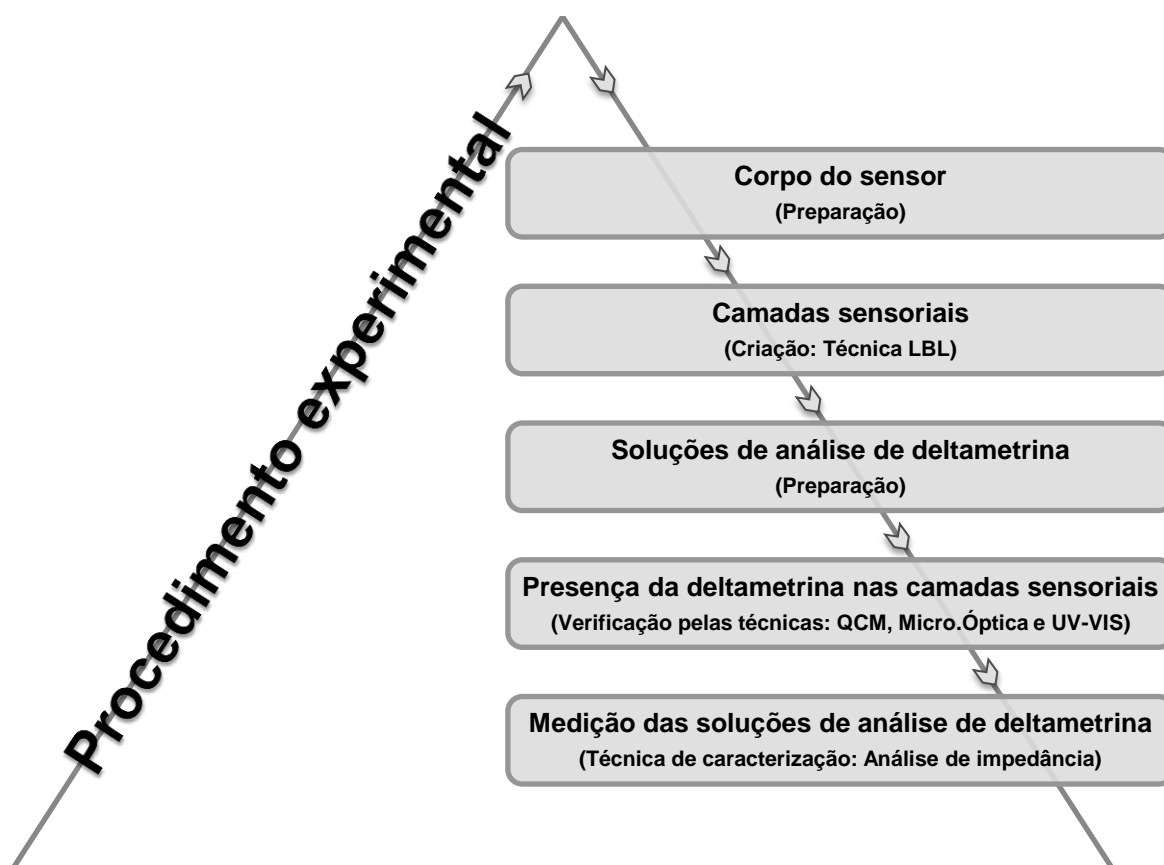


Figura 3.1 – Representação esquemática do procedimento experimental

3 Procedimentos experimentais

3.2 Corpo do sensor

O substrato utilizado é um sólido isolante de vidro comum BK7, onde foi depositado ouro para a formação dos eléctrodos interdigitais, através do método de fotolitografia⁽²³⁾. A fabricação dos eléctrodos foi realizada no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo formando assim o corpo do sensor interdigital que vem todo coberto por ouro de tal forma que é necessário retirar o ouro excedente, isto é, o ouro que não faz parte dos eléctrodos. A preparação do sensor começa, assim, pela limpeza que é efectuada em banho de ultra-sons durante 2 minutos dentro de um gobelé com acetona seguido de uma secagem com azoto, para que possa ficar com o aspecto idêntico à figura 3.5 a). Em seguida é analisado ao microscópio óptico (vide capítulo 3.5.1) para confirmação da respectiva limpeza, processo muito importante para uma melhor adsorção da camada sensorial ao vidro e ao ouro. Caso ainda se identifique algumas impurezas devidas ao processo de fabricação dos eléctrodos, deve-se repetir o processo de limpeza descrito anteriormente.

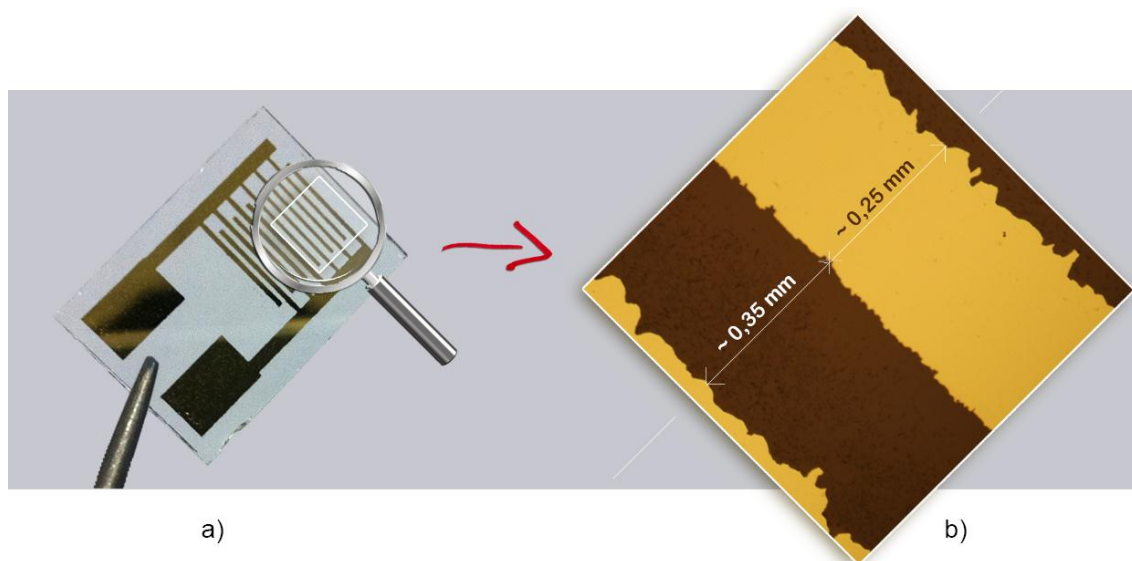


Figura 3.2 a) Fotografia do sensor interdigital usado b) Imagem óptica, obtida através de reflexão, com ampliação total de 100x para verificação de impurezas no ouro e vidro.

O sensor interdigital possui dois eléctrodos, sendo cada eléctrodo composto por seis “dedos”, partes que apresentam menor área de ouro depositado, e pelo terminal do eléctrodo, parte que apresenta mais área de ouro depositada, onde é realizada a soldagem a um fio condutor, para que se possa estabelecer a ligação ao analisador de impedância.

3 Procedimentos experimentais

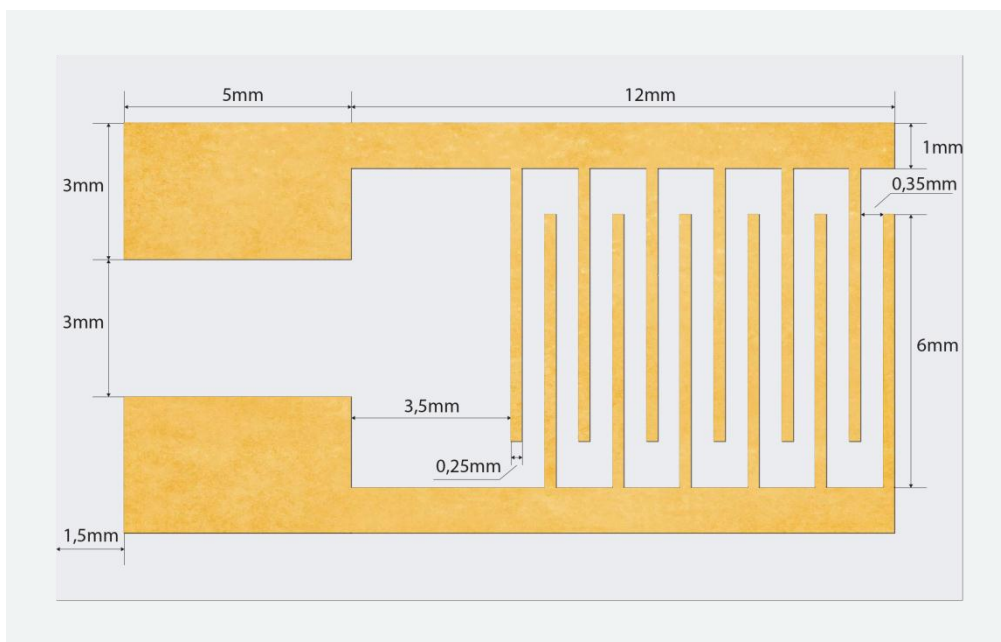


Figura 3.3 – Dimensionamento dos eléctrodos interdigitais

Tabela 3.1 – Dimensões dos eléctrodos interdigitais

Comprimento de cada dedo	$L \approx 6,00 \text{ mm}$
Distância entre dedos	$G \approx 0,35 \text{ }\mu\text{m}$
Largura de cada dedo	$W \approx 0,25 \text{ }\mu\text{m}$
Área total de cada dedo	$A \approx 1,50 \text{ mm}^2$

Uma vez que as características dos eléctrodos interdigitais têm influência na sensibilidade do sensor utilizado, a figura 3.3 mostra as dimensões dos eléctrodos utilizados e a tabela 3.1 lista as principais características destes. No presente caso, cada “dedo” tem 6 mm de comprimento e 0,25 mm de largura (W) e a distância entre cada dedo é de 0,35 mm (G), perfazendo uma área total de 1,50 mm². A razão η é um parâmetro adimensional que varia entre 0 e 0.9, por exemplo, se $\eta = 0.5$, significa que existe 50% de metalização⁽²⁴⁾ e pode ser calculada pela equação 3.1. O parâmetro η depende da espessura dos dedos dos eléctrodos (W) e da

3 Procedimentos experimentais

distância entre cada dedo (G) e neste caso tem o valor de 0.417, ou seja, 41.7% da área “sensível” está metalizada.

$$\eta = \frac{W}{W+G} = 0,417 \quad (3.1)$$

Após a limpeza do substrato, soldam-se dois fios condutores ao mesmo utilizando o seguinte procedimento:

1. Coloca-se a cola de prata no terminal dos dois eléctrodos – figura 3.4 a)
2. Espera-se o tempo suficiente para que a cola de prata possa secar, aproximadamente 2 a 3 horas.
3. Posicionam-se os fios condutores na cola de prata – figura 3.4 b)
4. Utilizando um ferro de soldar e solda de estanho, procede-se à solda do fio condutor à superfície onde está depositada a cola de prata – figura 3.4 c)

Neste momento o corpo do sensor está preparado para receber a camada sensorial.

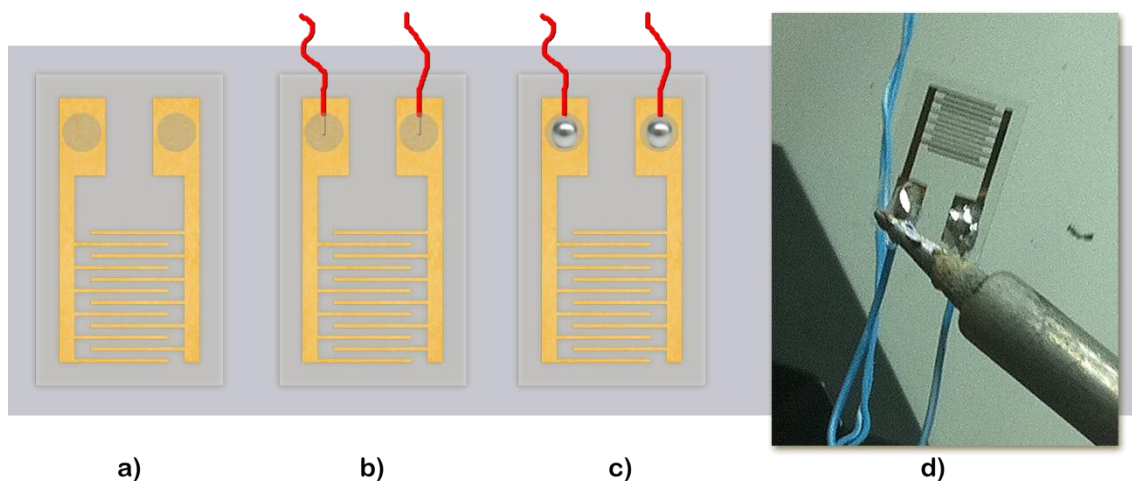


Figura 3.4 a) Sensor interdigital com cola de prata depositada nos terminais dos eléctrodos, b) posicionar os fios condutores no eixo das dos eléctrodos, c) fios condutores soldados nos terminais dos eléctrodos, d) fotografia do procedimento em laboratório

3 Procedimentos experimentais

3.3 Camada sensorial

A camada sensorial consiste num filme fino orgânico que é depositado sobre um suporte sólido, podendo esse suporte sólido/substrato ser de vidro, quartzo, metal entre outros materiais, dependendo da aplicação desejada. Quando a camada é composta, por exemplo, por polímeros, enzimas, proteínas ou algum outro tipo de composto molecular, diz-se que é orgânica.

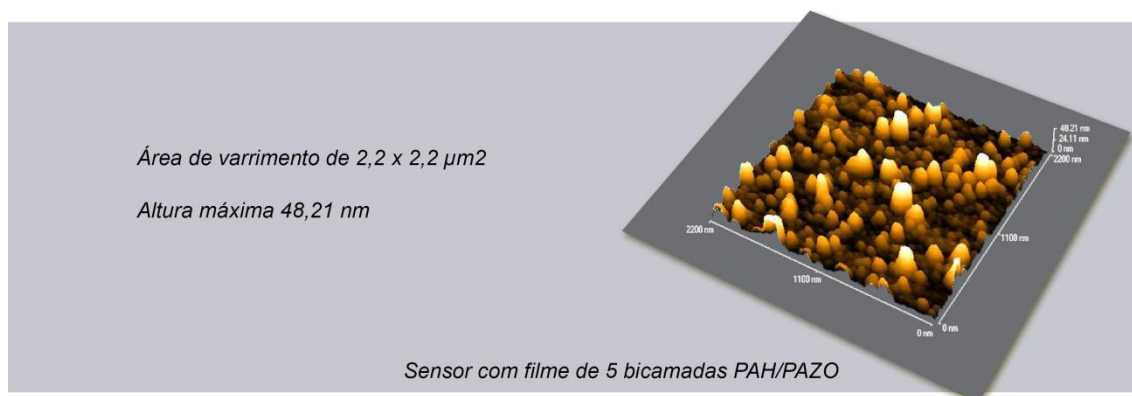


Figura 3.5 – Imagem topográfica do filme de $(\text{PAH/PAZO})_5$ obtida por microscopia de força atômica no modo não contacto utilizando uma área de varrimento de 2,2 x 2,2 μm^2 . ⁽²⁵⁾

Existem várias técnicas para a criação de filmes finos num substrato, tais como: espalhamento, “spin-coating”, electroquímica, Langmuir-Blodgett e *Layer-by-Layer* (LbL) ou automontagem. Neste trabalho vai-se referenciar apenas duas destas técnicas, a de Langmuir-Blodgett e a de automontagem, visto que são as mais indicadas para a preparação da camada sensorial sobre o corpo do sensor.

A técnica de Langmuir-Blodgett permite a construção de filmes-finos, altamente ordenados e disponibiliza um controle de espessura, enquanto a técnica de Automontagem apresenta uma construção de camadas de materiais carregados electricamente, permitindo o controlo da arquitectura do filme e também o controlo molecular de espessuras, além de ser muito simples a preparação de filmes em substratos de diferentes tipos, formas e tamanhos.

Assim, a técnica de Langmuir-Blodgett é mais eficiente em ordenação de construção, mas também a mais exigente em termos de equipamento, logo a que requer mais investimento laboratorial, enquanto a técnica de LbL ou automontagem é muito menos exigente em termos de equipamento, embora a construção do filme-fino não seja tão ordenada.

3 Procedimentos experimentais

Das duas técnicas pré-seleccionadas para a construção da camada sensorial, optou-se pela técnica de automontagem, em primeiro lugar para tentar cumprir a premissa de engenharia de construção do sensor ser economicamente viável, e em segundo lugar porque mesmo que a manipulação da arquitectura do filme não seja tão rigorosa como a da técnica Langmuir-Blodgett, como se pode verificar na figura 3.6-a), a técnica de automontagem revela-se útil e eficiente nas aplicações onde é implementada, particularmente nas aplicações de dispositivos para electrónica, fotónica e sensores.

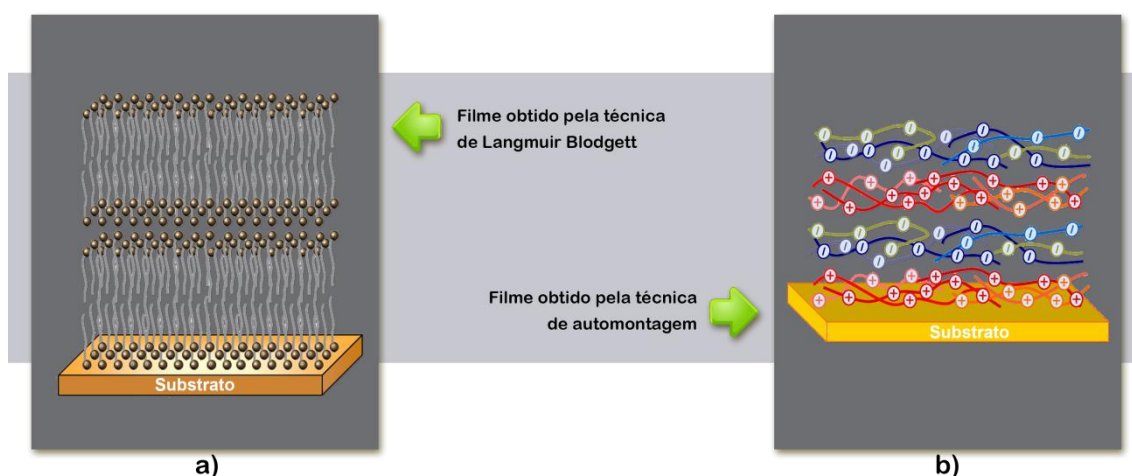


Figura 3.6 – Ilustração dos filmes finos obtidos pelas técnicas de: a) Langmuir Blodgett e b) LBL ou Automontagem

Os procedimentos gerais da técnica de automontagem são:

- 1) Escolha do substrato;
 - a) Mergulhar o substrato numa solução com poli iões positivos (solução catiónica), durante um período temporal pré-determinado, denominado $t_{imersao_p}$;
- 2) Retirar o substrato da solução e enxaguá-lo numa solução de lavagem, que normalmente é o solvente da solução anterior.
- 3) Colocar o substrato numa solução com poli iões negativos (solução aniónica), durante um período temporal pré-determinado, denominado $t_{imersao_n}$;
- 4) Retirar o substrato da solução e enxaguá-lo numa solução de lavagem, que normalmente é o solvente da solução anterior.
- 5) Deixar secar ou não, em função do tipo de filme-fino desejado. A secagem poderá ser natural ou então uma secagem forçada com azoto.
- 6) Neste momento temos um substrato com uma bicamada composta por uma camada de poli iões positivos e uma outra com poli iões negativos.
- 7) Repetição do procedimento anterior até atingir o número de bicamadas desejadas.

3 Procedimentos experimentais

Os materiais escolhidos para depositar na camada sensorial do sensor, foram dois polieletrólitos, mais especificamente os polímeros orgânicos: polieletrólito poli(cloreto de alilamina) (PAH) e o polieletrólito poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol) (PAZO).

O PAZO foi escolhido porque a sua molécula possui dois anéis de benzeno na sua estrutura molecular, como se pode verificar na figura 3.8 a), e a deltametrina também apresenta dois anéis fazendo com que a interação entre estas moléculas sejam mais fortes, existindo uma maior contribuição para aumentar o desempenho da camada sensorial. O polieletrólito PAH foi escolhido porque tem carga eléctrica positiva, permitindo a formação de filme camada por camada, pela técnica de automontagem. Na escolha destes dois polieletrólitos foi também extremamente relevante o facto de estes já terem sido anteriormente estudados pelo grupo de Sistemas Moleculares Funcionais do CEFITEC, em especial pelos trabalhos realizados com estes polímeros pela Dra. Quirina Ferreira, que caracterizam os processos de adsorção bem como as constantes de tempo necessárias à produção do filme. ⁽²⁵⁾

O poli(cloreto de alilamina) (PAH), que é um poli electrólito catiónico, cuja estrutura se encontra representada na figura 3.7 a), em que o seu monómero possui um grupo iónico NH_3^+ como radical ligado a um contraíão Cl^- . Este composto foi adquirido à Sigma-Aldrich, possui um peso molecular médio (M_w) de 70 000 g/mol e encontra-se classificado como irritante do ponto de vista da sua toxicidade, pelo que o manuseamento requer o uso de bata, de luvas e de óculos de protecção. As soluções de PAH foram sempre preparadas com concentração de 1×10^{-2} M, em água ultra-pura, apresentando a solução nestas condições um $\text{pH}=3,95$.

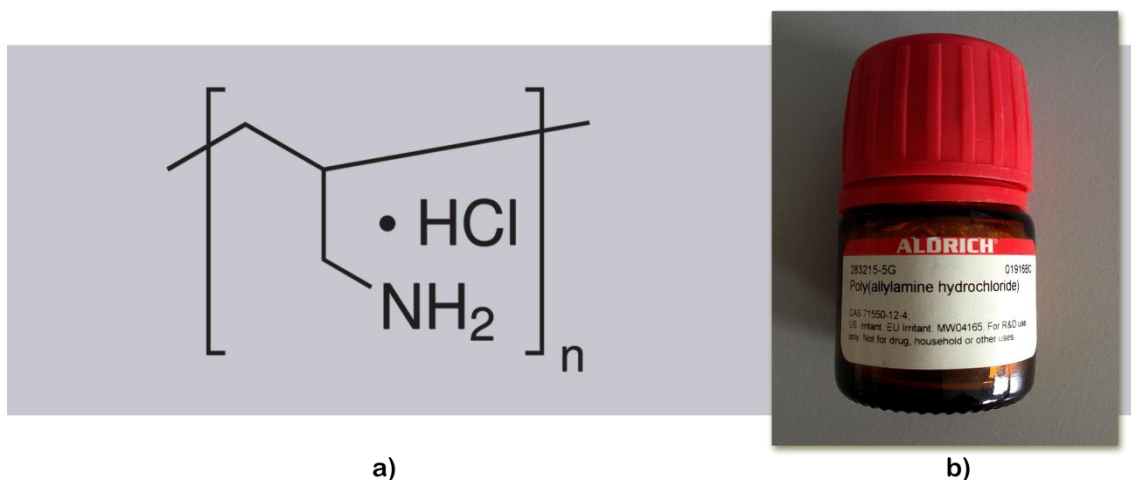


Figura 3.7 a) Estrutura molecular do PAH b) Fotografia do produto utilizado

3 Procedimentos experimentais

O polieletrólito aniónico foi o poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida]-1,2-etanodiiil] . sódio sal] (PAZO), que consiste numa cadeia polimérica com os grupos cromóforos ligados à cadeia principal, isto é como ramificação lateral da cadeia. Este grupo cromóforo pertence ao grupo dos azobenzenos, com uma ligação N=N entre dois anéis aromáticos, apresentando uma cor alaranjada. Ligado a um dos anéis há um ião carboxilato (COO-) cuja carga é compensada pelo contraíão Na⁺. A presença deste grupo iónico permite que este polímero se dissolva em água, e portanto, tenha um comportamento de polieletrólito. A figura 3.11 ilustra a estrutura química do PAZO. O peso molecular por monómero do PAZO (C₁₅H₁₂N₃NaO₅S) utilizado é de 369,328 g/mol. O polímero foi adquirido à Sigma-Aldrich, sendo a sua toxicidade classificada como irritante, pelo que, o seu manuseamento requer o uso de bata, de luvas e de óculos de protecção. As soluções de PAZO foram preparadas dissolvendo o polímero em água ultrapura por um sistema da *Millipore* que produz água padrão do tipo Milli-Q e que apresenta uma resistividade de 18,2 MΩ/cm.

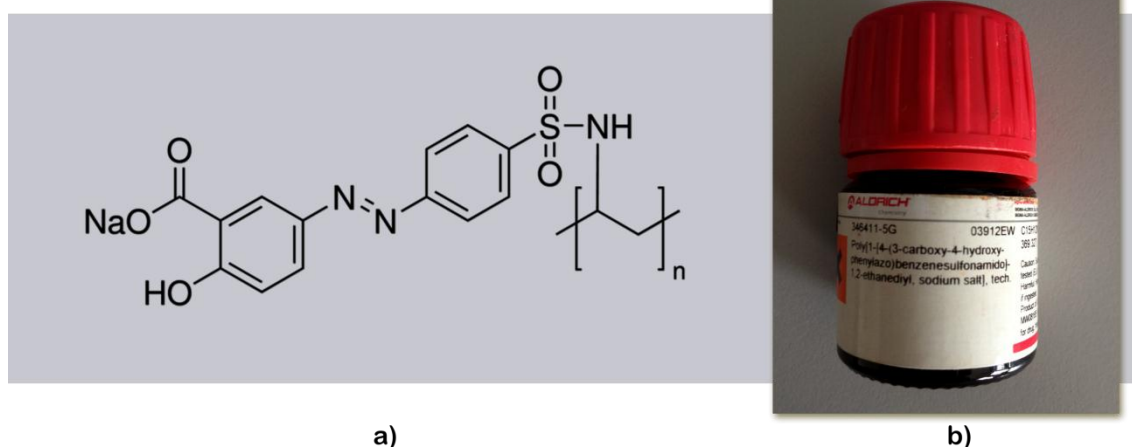


Figura 3.8 a) Estrutura molecular do PAZO b) Fotografia do produto

Depois da escolha dos polímeros a colocar como camada sensorial do corpo do sensor, este está preparado para receber o filme fino de PAH/PAZO. A camada sensorial é preparada tendo em conta o procedimento esquematicamente representado na figura 3.9 e tendo em conta os procedimentos gerais de preparação de filmes finos automontados, já descritos anteriormente.

3 Procedimentos experimentais

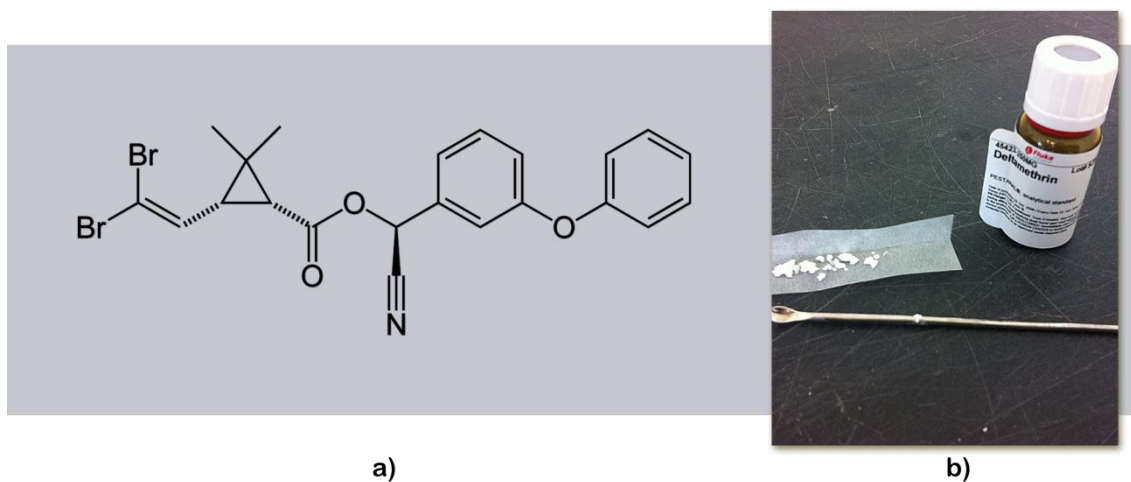


Figura 3.10 – a) Fórmula molecular da deltametrina b) Deltametrina utilizada em solução analítica

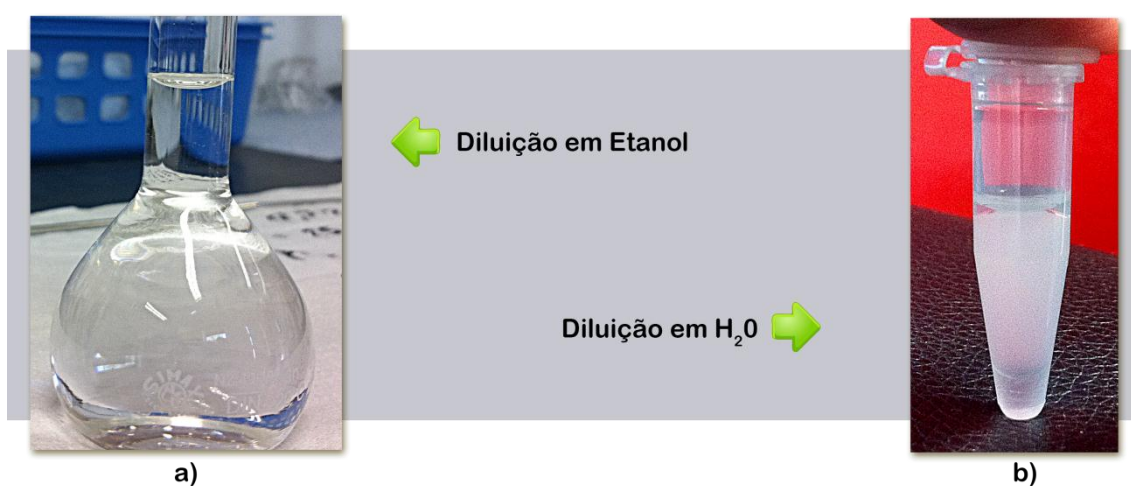


Figura 3.11 – a) Solubilidade da DM em etanol; b) Insolubilidade da DM em H₂O

As soluções de análise foram preparadas a partir de uma solução inicial de 10^{-3} M (tabela 3.2) de deltametrina em etanol e em seguida diluída em concentrações de 10^{-4} M até 10^{-10} M como se pode verificar na tabela 3.3.

3 Procedimentos experimentais

Tabela 3.2 – Propriedades físicas e químicas da deltametrina

Parâmetros	Valores
Fórmula química	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$
Massa molecular [g/mol]	505,2
Ponto de fusão [°C]	100-102
Coefficiente de partição a 25° C (k _{ow})	4,6
Solubilidade em água [µg/L]	< 0,2
Pressão de vapor a 25° C [Pa]	$1,33 \times 10^{-5}$

Tabela 3.3 – Concentração, massa molecular, volume e massa iniciais da deltametrina

Concentração [M]	Massa Molecular [g/mol]	Volume Solução [L]	Massa [g]
$1,0 \times 10^{-03}$	505,20	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,263 \times 10^{-02}$

Tabela 3.4 – Diluição da concentração inicial até às concentrações e volumes finais de análise de deltametrina em etanol.

Concentração final [M]	Volume final [L]	Concentração inicial [M]	Volume inicial [L]
$1,0 \times 10^{-04}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-03}$	$2,5 \times 10^{-03}$
$1,0 \times 10^{-05}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-04}$	$2,5 \times 10^{-03}$
$1,0 \times 10^{-06}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-05}$	$2,5 \times 10^{-03}$
$1,0 \times 10^{-07}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-06}$	$2,5 \times 10^{-03}$
$1,0 \times 10^{-08}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-07}$	$2,5 \times 10^{-03}$
$1,0 \times 10^{-09}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-08}$	$2,5 \times 10^{-03}$
$1,0 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-09}$	$2,5 \times 10^{-03}$

3 Procedimentos experimentais

O manuseio da deltametrina foi feito com o máximo cuidado, devido aos riscos tóxicos, por isso foram utilizados óculos, luvas e máscara para proceder à preparação e diluição das soluções de análise. O procedimento experimental é ilustrado pela figura 3.12, onde se começa inicialmente com uma solução de etanol com 10^{-3}M de deltametrina (fig. 3.12-a) que de imediato vai ser derramada para um gobelé (fig. 3.12-b) e de onde vai-se retirar através de uma pipeta volumétrica um volume de 2,5ml (fig. 3.12-c), volume esse que vai ser colocado num novo balão volumétrico (fig. 3.12-d) e acrescentado etanol até atingir um volume final de 25ml (fig. 3.12-e). Após este procedimento a solução final é decrescida de uma década de concentração de deltametrina, obtendo-se assim a concentração de 10^{-4}M de deltametrina em solução de etanol. Este procedimento vai ser repetido até se obter concentrações de 10^{-6}M até 10^{-10}M de deltametrina em solução de etanol, estas sim são as soluções de análise de deltametrina, visto que são as micro e nano concentrações de deltametrina que vão ser submetidas às análises posteriores.

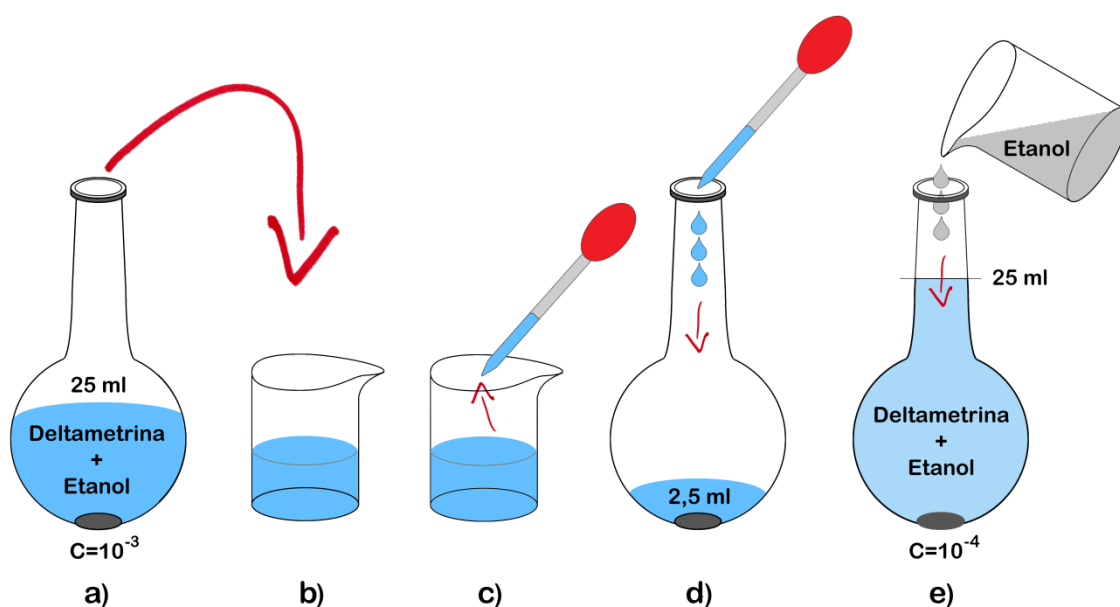


Figura 3.12 – Ilustração da diluição das concentrações de deltametrina; a) volume e concentração inicial de deltametrina; b) derramamento para um gobelé auxiliar; c) retirar 2,5ml da concentração inicial; d) colocar para dentro de um novo balão volumétrico o volume de 2,5ml retirado do gobelé auxiliar; e) adicionar etanol até completar o volume de 25ml, agitar e obtêm-se assim uma concentração final uma década abaixo da concentração inicial.

3.5 Presença da deltametrina nas camadas sensoriais

Antes de se proceder à medição das soluções de análise, foi verificado se realmente existia adsorção das moléculas de deltametrina à camada sensorial, neste caso à última camada que era composta pelo PAZO e para isso foram utilizadas três técnicas: microscopia óptica, micro balança de cristal de quartzo e espectroscopia de ultravioleta-visível.

3.5.1 Microscopia Óptica

O microscópio é um dos instrumentos mais versáteis e utilizados em várias áreas desde a microelectrónica até à biologia. Na área da microelectrónica a utilização do microscópio óptico não se restringe apenas a análise de características dos circuitos integrados, ou no nosso caso dos eléctrodos em ouro depositados no suporte de vidro, é também usado para analisar partículas encontradas nos circuitos e ainda frequentemente usado para olhar e medir o tamanho, o tipo e a densidade de defeitos em circuitos semicondutores, para o qual foi utilizado no nosso caso para determinar se o corpo do sensor estaria devidamente limpo, livre de partículas que pudessem influenciar a deposição da camada sensorial.

O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objectiva e a ocular. A objectiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objecto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou em pela objectiva. A objectiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e que possui a capacidade de se aproximar ou afastar da amostra para que se tenha a focalização perfeita. Isto é realizado por intermédio de uma cremalheira que se acha associada a uma roda dentada. A potência de ampliação do microscópio é o resultado do produto da ampliação linear da objectiva pela potência da ocular; o seu valor será elevado quando as distâncias focais da objectiva e ocular forem pequenas. O poder separador, ou distância mínima distinguível entre dois pontos é limitado pela difracção da luz. Assim, se o feixe de luz incidente tiver uma abertura angular grande e utilizarmos lentes de inversão, o poder separador será melhorado, pois elimina-se difracção das bordas da lente.

A figura 3.13 a) mostra uma representação simplificada dos componentes essenciais do microscópio óptico, enquanto a figura 3.13 b) mostra uma fotografia do equipamento utilizado neste estudo, que foi o microscópio da marca Nikon, modelo Eclipse LV100 de luz não polarizada.

3 Procedimentos experimentais

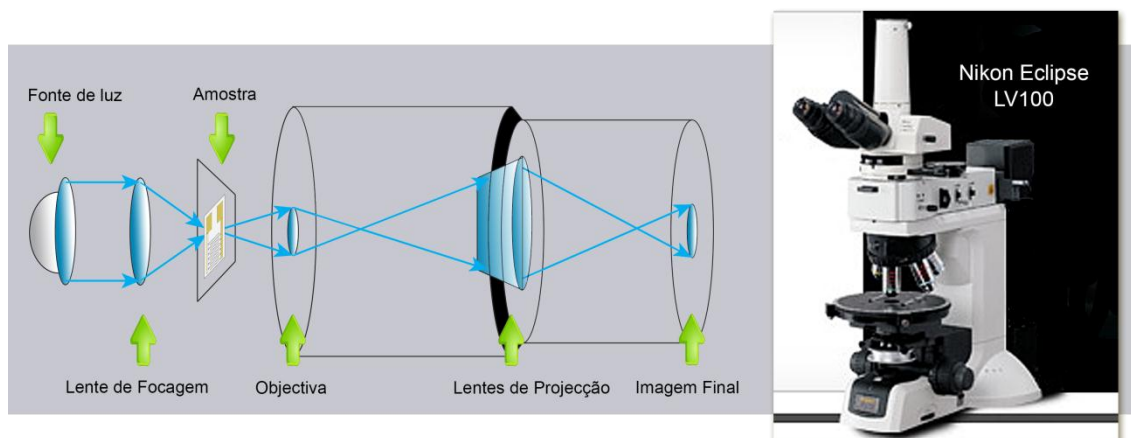


Figura 3.13 – a) Representação esquemática do princípio de funcionamento de um microscópio óptico; b) Fotografia do microscópio óptico utilizado: Nikon Eclipse LV100

3.5.2 Espectrofotometria de ultravioleta-visível

A técnica de espectrofotometria de ultravioleta-visível permite analisar as transições electrónicas que podem ocorrer em sistemas poliatômicos, pois a radiação ultravioleta e a luz visível têm energia suficiente para transferir os electrões das orbitais ligantes para orbitais anti-ligantes, criando assim um estado electrónico excitado. A dissipação dessa energia absorvida pode ocorrer através de uma modificações químicas, de emissão de luz ou apenas por emissão de calor ⁽²⁶⁾.

Neste trabalho foi utilizado o espectrofotómetro da marca Thermo Scientific, modelo Evolution 300, como se pode observar na figura 3.14 – b).

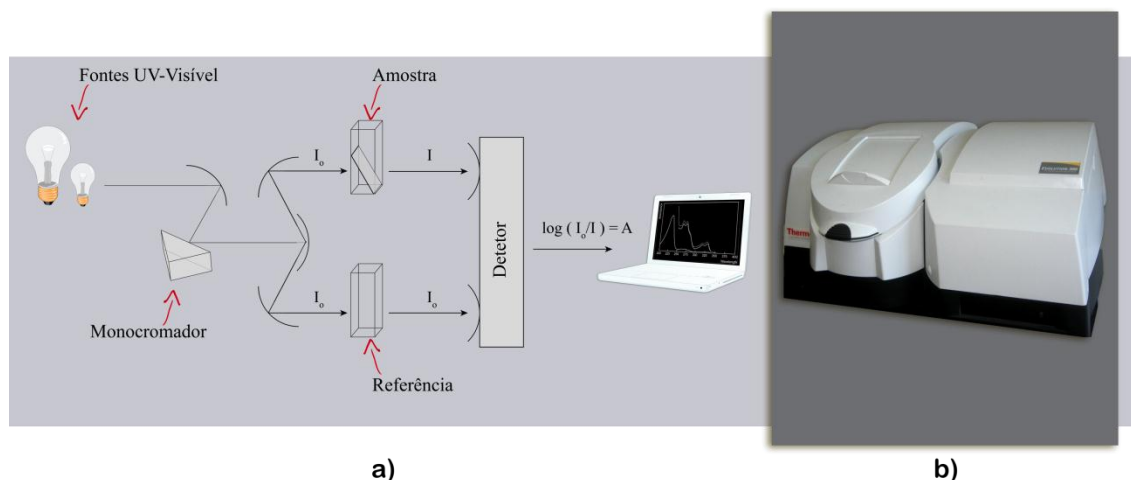


Figura 3.14 – a) Representação esquemática de um espectrofotómetro de UV-Vis b) Fotografia do espectrofotómetro utilizado: Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis

3 Procedimentos experimentais

O princípio de funcionamento é descrito pela lei de Beer-Lambert que estabelece uma relação entre a absorvância de uma solução e a sua concentração, quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática colimada (raios luminosos paralelos identificados como I e I_0 na figura 3.14 – a). A absorvância (A) corresponde ao simétrico do logaritmo decimal do inverso da transmitância (T), que é o quociente entre a potência radiante de saída (após atravessar a amostra em estudo) e a de entrada, respectivamente I e I_0 , com indica a equação 3.2:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

Ou seja, a absorvância (A) é uma medida da “quantidade” de luz que é absorvida pela amostra, e pode ser determinada pela equação 3.3:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.3)$$

E a lei de Beer-Lambert é traduzida pela equação 3.4:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3.4)$$

com

$$\varepsilon = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (3.5)$$

Onde, A é absorvância; I_0 é a intensidade da luz incidente na amostra e na referência; I é a intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio da amostra e o meio da referência; l é a distância que a luz atravessa pela amostra e referência; c é a concentração de substância absorvente no meio; ε é o coeficiente de absorção molar da amostra; λ é o comprimento de onda do feixe de luz e k é o coeficiente de absorção.

3 Procedimentos experimentais

3.5.3 Microbalança de cristal de quartzo

Desde que Sauerbrey, em 1959, demonstrou que a frequência de oscilação de um cristal piezoelétrico diminui quando se verifica um acréscimo de massa na sua superfície, têm vindo a ser desenvolvidas microbalanças de cristal de quartzo com base neste princípio. A QCM é constituída por um cristal de quartzo piezoelétrico com eléctrodos metálicos, um suporte para o cristal de quartzo, um circuito oscilador que força a oscilação do cristal e um aparelho de medida do sinal. ⁽²⁷⁾

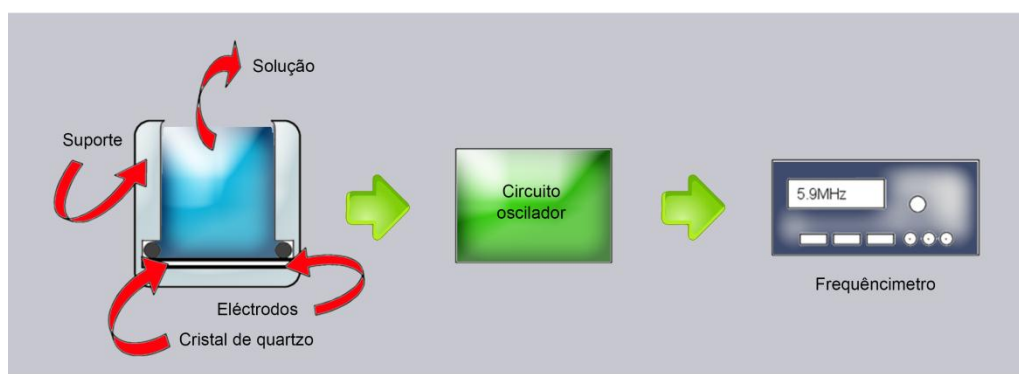


Figura 3.15 – Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma QCM

Na QCM, o cristal de quartzo é o próprio substrato sobre o qual o filme é formado. A simples medição da variação da frequência de ressonância do oscilador, onde o cristal de quartzo é um elemento activo, permite a monitorização das variações de massa de uma forma contínua ⁽²⁸⁾. A elevada precisão da QCM, da ordem de 1 ng/cm^2 , é consequência da grande estabilidade da frequência de ressonância do cristal de quartzo e por se conseguir medir pequenas variações de frequência com elevada resolução. ⁽²⁹⁾

O princípio de funcionamento é regido pela equação de Sauerbrey, que foi desenvolvida por G. Sauerbrey em 1959 como um método para correlacionar as alterações na frequência de oscilação de um cristal piezoelétrico com a massa depositada sobre o mesmo:

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot \Delta m \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} = - \frac{2 \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \cdot \Delta m \quad (3.5)$$

Onde, f_0 é a frequência de ressonância; Δf é variação da frequência; Δm é a variação da massa; A é área activa do cristal piezoelétrico; ρ_q é a densidade do quartzo; μ_q é uma constante com valor de $2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$.

3 Procedimentos experimentais

Neste estudo, a microbalança de cristal de quartzo utilizada é da marca *Stanford Research Systems*, modelo QCM200, que mede a massa e a viscosidade em processos que ocorrem em superfícies ou próximo dela, ou dentro de filmes finos. Este sistema inclui um controlador, um oscilador electrónico de cristal, um suporte do cristal, cristais de quartzo e software de controlo. O instrumento lê a frequência de ressonância e a resistência de um cristal de quartzo. A frequência de ressonância varia de forma linear com a massa depositada na superfície do cristal. A resistência de ressonância varia com a viscosidade/elasticidade do material (filme fino ou liquido) em contacto com a superfície do cristal. Sendo um instrumento gravimétrico, a QCM200 consegue medir massas que variam desde microgramas até fracções de um nanograma.

Este instrumento é do tipo *stand-alone* com um contador de frequência e um medidor de resistência, onde a frequência de ressonância e a resistência são medidos e mostrados no painel LCD, embora o *software* de controlo além de permitir a leitura em tempo real desses dados também permite o controlo se ligado via RS-232 a um computador, bem como a aquisição de dados. A figura 3.16, mostra o controlador digital e o oscilador do cristal.

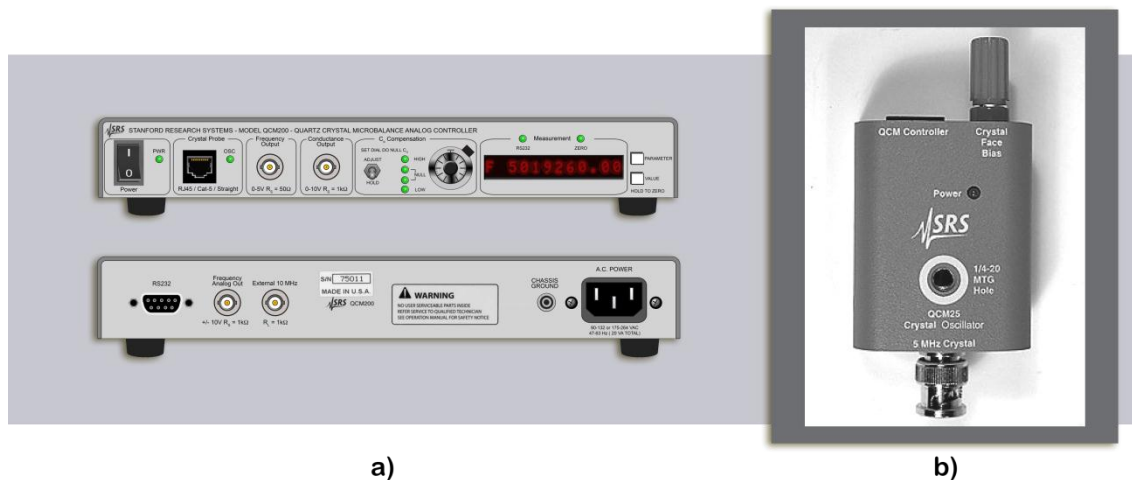


Figura 3.16 – a) Vista anterior e posterior do controlador digital da micro balança de quartzo de cristal QCM200; b) Oscilador do cristal de quartzo QCM25.

Antes de se realizar qualquer tipo de medição com a QCM, é necessária a calibração da mesma, a figura 3.17, mostra o procedimento para a calibração. Neste procedimento é necessário colocar o selector (fig. 3.17-1) na posição ADJUST e de seguida ajustar o botão regulável (fig. 3.17-2) até se atingir a posição NULL (fig. 3.17-3) que consiste em colocar os dois LEDs vermelhos acessos em simultâneo na posição marcada como NULL.

3 Procedimentos experimentais

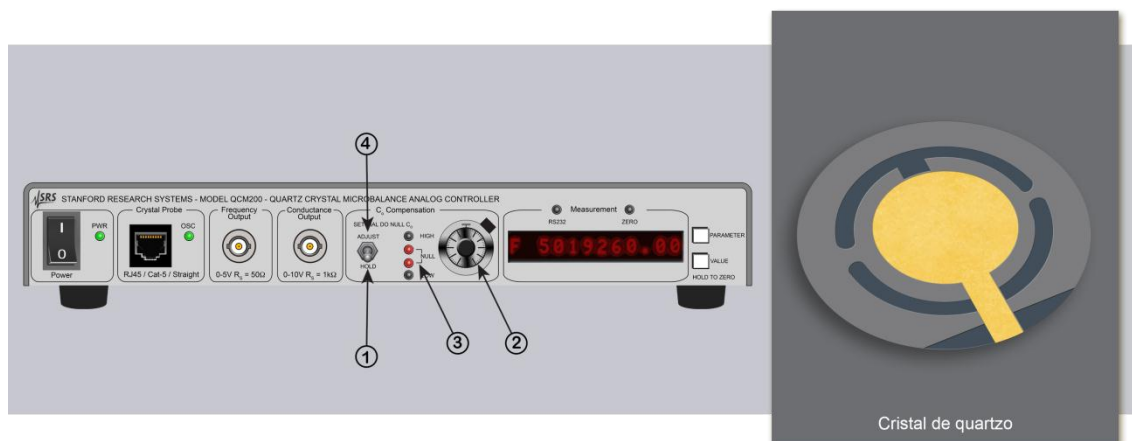


Figura 3.17 – Calibração da QCM 1) Colocar na posição ADJUST; 2) Mover o botão até a posição NULL seja atingida; 3) Assim que os dois leds estejam a vermelho na posição NULL, atingiu-se a calibração da QCM; 4) Colocar na posição HOLD

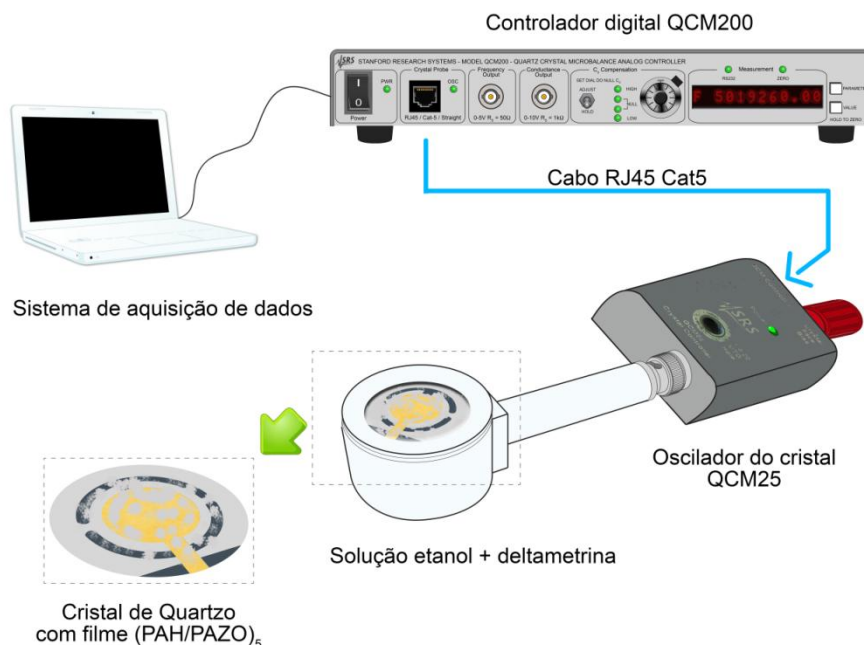


Figura 3.18 – Esquema ilustrativo do procedimento experimental para a medição da variação de massa das soluções de análise, utilizando uma QCM200

3 Procedimentos experimentais

Após a calibração da microbalança, passa-se à medição da variação da massa, como é ilustrado na figura 3.18, procedimento este que consiste em verter as várias soluções de análise sobre o cristal de quartzo com (PAH/PAZO)₅. Estas soluções são vertidas com o auxílio de pipetas de Pasteur, começando das menores concentrações para as maiores concentrações, isto é, dos 10^{-10} até aos 10^{-06} M de concentração de deltametrina em etanol, passando por uma solução de limpeza entre cada década de concentração.

3.6 Analisadores de impedância

Para a caracterização das propriedades eléctricas do sensor quando imerso em soluções de análise, foram utilizados dois analisadores de impedância, um para altas e outro para baixas frequências. O analisador utilizado na gama de frequências de 10^5 até 10^7 Hz foi o analisador da marca *Hewlett Packard*, modelo 8753ES, gentilmente disponibilizado pelo Professor Doutor João Goes do Departamento de Engenharia Electrotécnica da FCT/UNL. O analisador de baixas frequências, utilizado para a medição de frequências dos 10^1 até 10^5 Hz foi o analisador de impedância da marca alemã HAMEG, modelo HM versão 8118, adquirido à RS Amidata. O enfoque dos instrumentos de medição incidiu sobre o analisador de baixa frequência, o HAMEG HM8118, porque foi o instrumento adquirido para este estudo e onde foram realizadas a maioria das medições. A figura 3.19 a) e b), é uma ilustração da vista anterior e posterior do HAMEG HM8118, respectivamente.

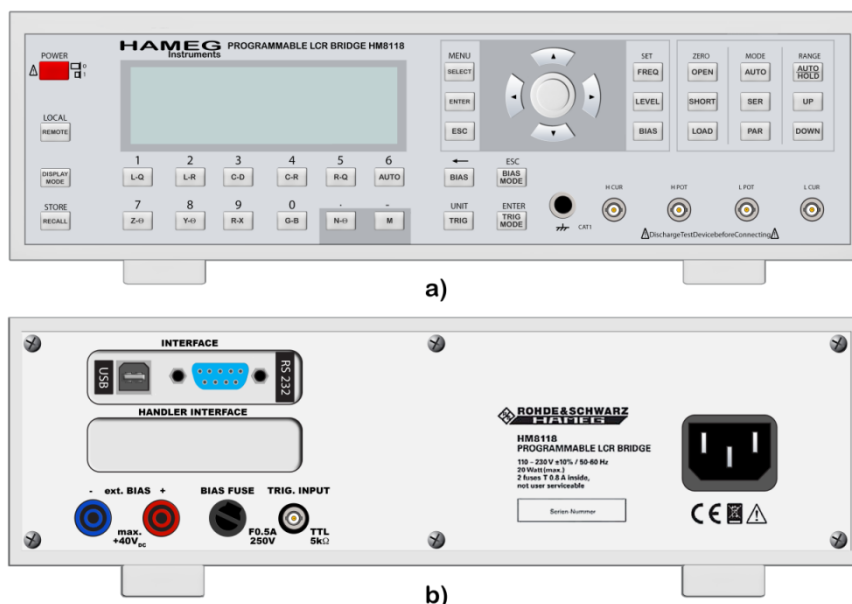


Figura 3.19 – a) Vista anterior do analisador de impedância HAMEG HM8118; b) Vista posterior do analisador de impedância HAMEG HM8118

3 Procedimentos experimentais

O princípio de funcionamento do analisador de frequências é baseado num circuito equivalente Resistência-Condensador (RC) ou Resistência-Bobina (RL), em série ou em paralelo, consoante o tipo de sistema que temos acoplado ao instrumento de medição. No nosso caso temos um sensor interdigital em solução, que se apresenta como um circuito RC em paralelo, facto observado experimentalmente através do modo automático do analisador que devolve a função PAR assim que se liga o sensor aos terminais do analisador. Este facto está de acordo com a teoria dos sensores interdigitais, bastando ver o diagrama esquemático do circuito equivalente para um sistema que representa um eléctrodo metálico revestido com um filme fino de baixa condutividade imerso em solução, representado pela figura 2.5 da página 16.

A figura 3.25 mostra a representação esquemática do princípio de medição do analisador de impedância utilizado neste estudo, podendo assim verificar o tipo de circuitos equivalentes associados às medições, bem como o factor de qualidade (Q) e o factor de dissipação (D). Os condensadores têm o factor Q e o seu inverso que é o factor D que relaciona a perda dieléctrica da capacidade em certas frequências.

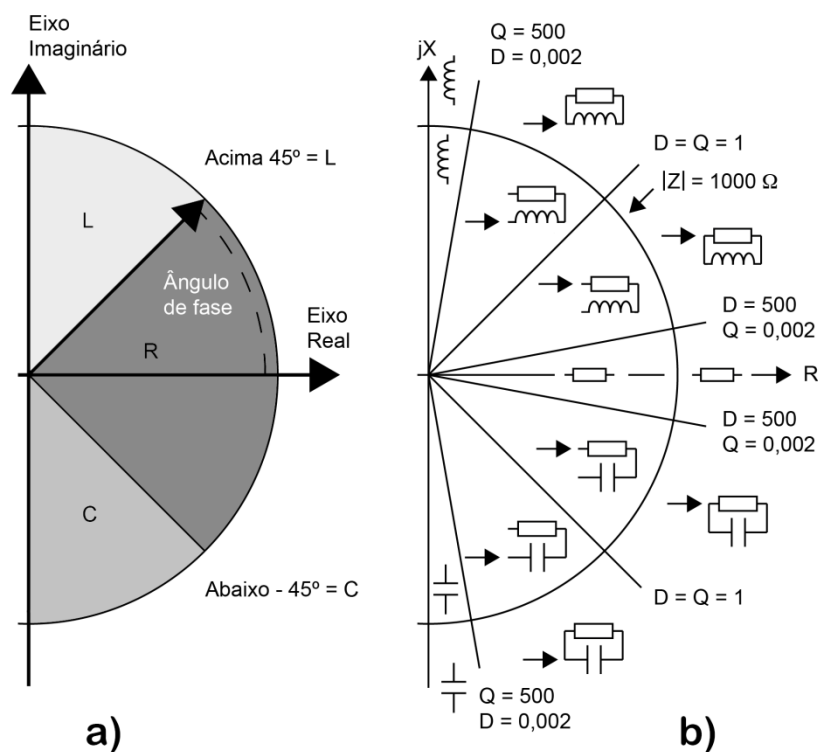


Figura 3.20 – Representação esquemática do princípio de medição do HAMEG 8118 a) Plano de Argand-Gauss; b) Circuitos equivalentes de medição

3 Procedimentos experimentais

3.6.1 Calibração do HAMEG HM8118

Antes da realização de qualquer medição eléctrica seja em circuito aberto, ou em curto-circuito deve ser realizada uma calibração com o objectivo de minimizar a incerteza associada à respectiva medição. A calibração do circuito aberto e em curto-circuito compensa o efeito de impedâncias parasitas, nomeadamente impedâncias capacitivas, relativas às ligações do sensor a testar. Qualquer tipo de calibração deve ser realizada sob as mesmas condições utilizadas na medição real do sensor e os conectores, neste caso as pontas de prova em formato de crocodilo, devem estar suficientemente afastadas de objectos metálicos, bem como das mãos do utilizador.

Ao iniciar as etapas de calibração, deve-se em primeiro lugar aceder ao menu, através do botão MENU (fig. 3.21 – 1) e em seguida pressionar o botão FUNÇÃO 3 (fig. 3.21 – 2) do aparelho para entrar no submenu CORR. Os tipos de calibração desejados podem ser escolhidos utilizando o cursor dentro do menu através do botão de rotação (fig. 3.21 – 3) ou então pressionando os botões OPEN (fig. 3.21 – 5) e SHORT (fig. 3.22 – 5). As opções OPEN/SHORT, indicam as calibrações em circuito aberto e curto-circuito respectivamente. Para uma calibração em curto-circuito as pontas de prova devem estar em contacto uma com a outra, como mostra a figura 3.21, enquanto para uma calibração em circuito aberto as pontas de prova devem estar afastadas uma da outra tal como representado na figura 3.22.

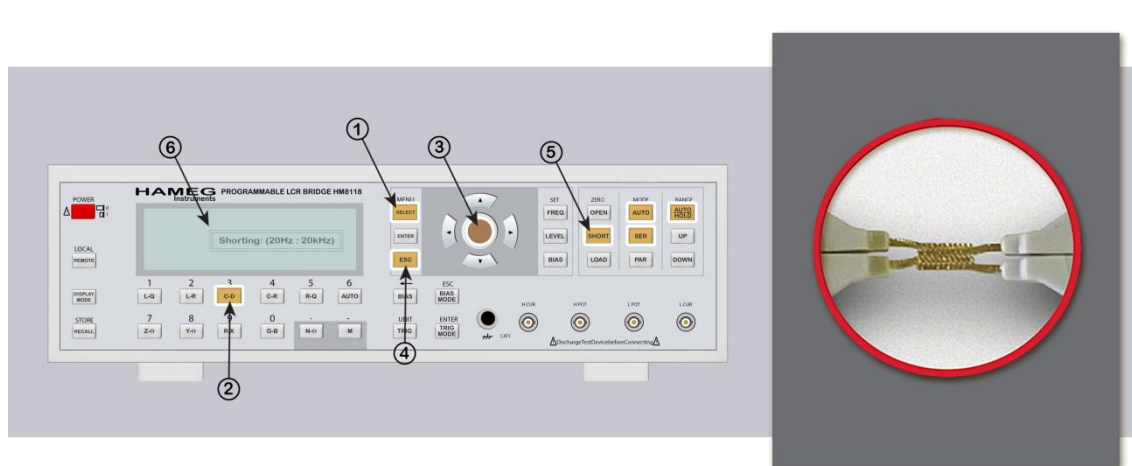


Figura 3.21 – Calibração do analisador de impedância em curto-circuito

3 Procedimentos experimentais

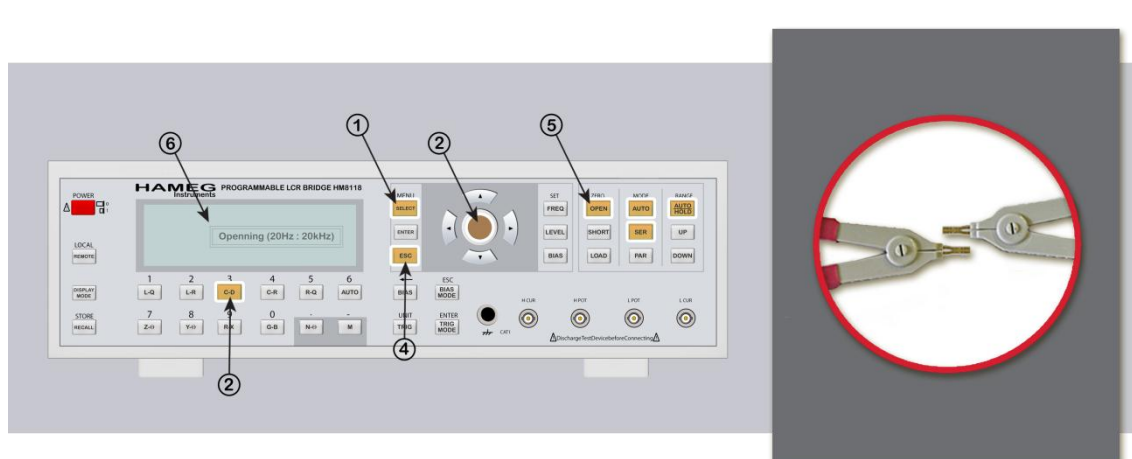


Figura 3.22 – Calibração do analisador de impedância em circuito aberto

3.6.2 Ligação do sensor ao analisador de impedância

A ligação do sensor ao analisador de impedância só deverá ser efectuada depois do analisador ter sido devidamente calibrado como foi descrito no subcapítulo anterior. A ligação deverá atender a vários cuidados, tais como, manter objectos metálicos suficientemente afastados da ligação ponta de prova e sensor, bem como as mãos do utilizador devem estar afastadas para evitar efeitos parasitas na componente imaginária da impedância, ou seja, a capacidade. A figura 3.23 ilustra o procedimento experimental para a realização da medição da impedância do sensor imerso nas soluções de análise.

Com o sensor devidamente ligado ao analisador de impedância e imerso na primeira solução de análise que corresponde a uma concentração de 10^{-10} M de deltametrina em solução de etanol, realizam-se dois passos. O primeiro passo é a contagem do tempo de imersão para que se retire os valores da componente real e imaginária da impedância. O segundo passo é a escolha da primeira frequência, que começa em 20Hz, e a escolha dos parâmetros a serem medidos, que no presente estudo apenas interessaram os parâmetros C (capacidade) e R (resistência), ou seja, a componente imaginária e real da impedância.

3 Procedimentos experimentais

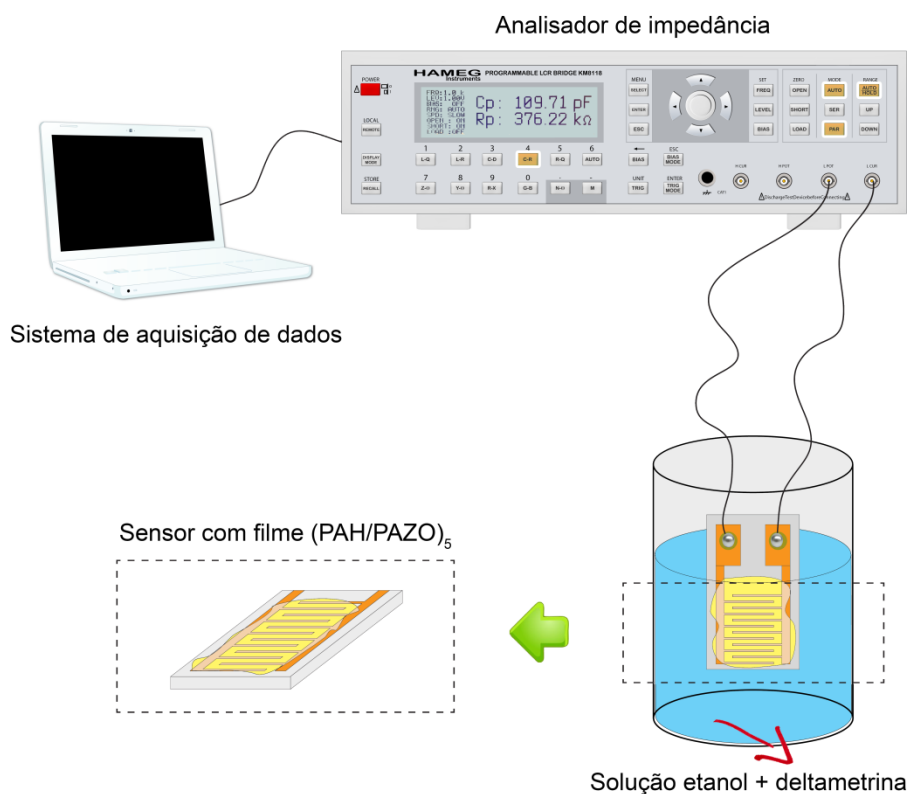


Figura 3.23 – Esquema ilustrativo do procedimento experimental para a medição da impedância das soluções de análise

O procedimento para a realização do segundo passo está representado na figura 3.24 e começa com a selecção da função 4 do analisador (fig. 3.24 – 1) que corresponde à selecção de medição dos parâmetros C e R. Para escolher a frequência dever-se-á aceder ao menu do analisador pressionando o botão SELECT (fig. 3.24 – 2) e de seguida no submenu SETUP (fig. 3.24 – 3). Dentro do submenu SETUP utiliza-se o botão giratório (fig. 3.24 – 4) para seleccionar a frequência desejada, começando em 20Hz. Para fixar a frequência escolhida basta pressionar o botão ESC (fig. 3.24 – 5), saindo desta forma do submenu SETUP e voltando para o ecrã principal do analisador de impedância onde se observam os valores da capacitância e resistência, representado pela figura 3.24, onde se lê no visor LCD do analisador: Cp: 109.71 pF e Rp: 376.22 kΩ. Este procedimento deverá ser realizado para todas as soluções de análise e para a gama desejada de frequências que o aparelho permite, que varia dos 20Hz até aos 200kHz.

As soluções de análise que foram devidamente preparadas já estão distribuídas por cinco gobelés com as concentrações de 10^{-10} M até 10^{-06} M de deltametrina em solução de etanol, foram também preparados mais cinco gobelés com uma solução de lavagem com 100% de

3 Procedimentos experimentais

etanol, como se pode verificar na figura 3.24. O tempo de imersão em cada na solução de análise foi de 150 segundos e na solução de lavagem foi apenas de 3 segundos. A solução de lavagem tem como objectivo retirar os resíduos de deltametrina da solução anterior e o procedimento experimental está representado em detalhe na figura 3.24.

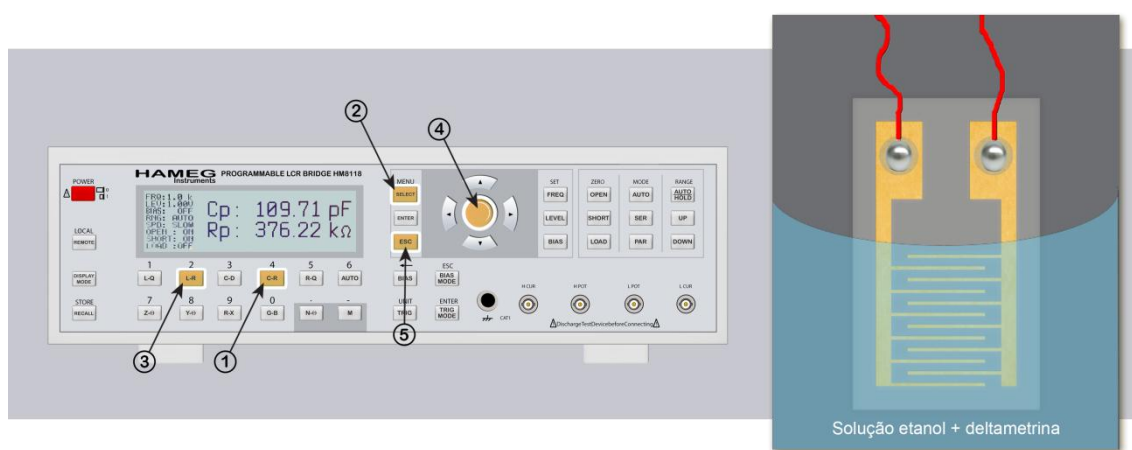


Figura 3.24 – Ilustração da medição das soluções de análise

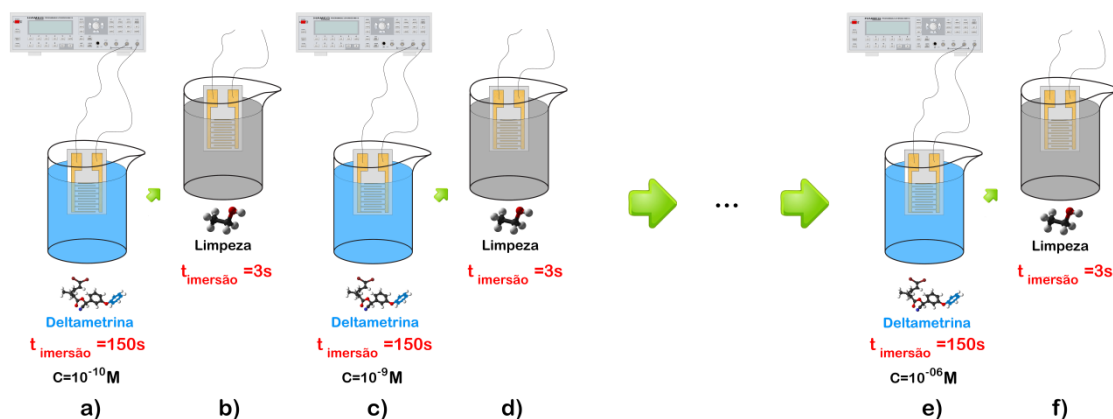


Figura 3.25 – Ilustração do procedimento experimental para a medição das soluções de análise; a) primeira solução de análise com uma concentração de deltametrina de 10^{-10} M em solução de etanol, com um tempo de imersão de 150 s; b) solução de lavagem 100% de etanol com um tempo de imersão de 3 s; c) segunda solução de análise com uma concentração de deltametrina de 10^{-9} M em solução de etanol, com um tempo de imersão de 150 s; d) solução de lavagem; e) o procedimento repete-se até chegar-se à última concentração que corresponde a 10^{-6} M de deltametrina em solução de etanol, com um tempo de imersão de 150 s; f) a última solução de lavagem

4 Resultados

4.1 Verificação da presença de deltametrina no sensor

Foram utilizadas diferentes tipos de medições utilizando técnicas distintas para verificar a adsorção da deltametrina no sensor. A primeira verificação foi realizada através da principal técnica utilizada neste estudo, a análise de impedância, que permite a medição das propriedades eléctricas do sensor. As técnicas posteriores utilizadas foram as técnicas de microscopia óptica, microbalança de cristal de quartzo e ultravioleta-visível, consideradas técnicas secundárias neste estudo, porque são utilizadas apenas para a verificação da adsorção da deltametrina no sensor e não na variação das grandezas físicas correspondentes em função da variação das concentrações das soluções de análise. A técnica de microscopia óptica permite observar os detalhes da amostra com uma ampliação total de 1000x, enquanto a técnica da microbalança de cristal de quartzo determina a quantidade de massa adsorvida e a técnica UV-Vis permite estudar a absorvância.

4.1.1 Análise de impedância

Esta é a primeira análise efectuada com a técnica principal deste trabalho e tem como objectivo apenas verificar uma medição eléctrica em solução aquosa, que consiste em utilizar o analisador de impedância para determinar a diferença, de uma das componentes da impedância (real e/ou imaginária), entre a solução sem deltametrina (100% de etanol) e a solução com uma nano-concentração de deltametrina, neste caso $C_{DM}=10^{-10}$ M em etanol. Estas duas medições foram efectuadas com um sensor interdigital com uma camada sensorial constituída de um filme fino de (PAH/PAZO)₅.

O resultado desta análise mostrou que a diferença ohmica entre as duas concentrações testadas foi em valores absolutos de aproximadamente $7,00 \times 10^4 \Omega$ na gama de frequências entre os 80 Hz e os 120 Hz, enquanto a diferença capacitiva não foi além de aproximadamente $1,00 \times 10^{-09}$ F, concluindo-se que a diferença significativa encontrada foi na parte real da impedância e principalmente na gama de frequências entre os 80 Hz e os 120 Hz, mostrando desta forma que a presença de uma nano concentração de deltametrina em solução de etanol faz variar de forma significativa a parte real do espectro de impedância. Os resultados desta análise podem ser observados nas figuras 4.1 e 4.2, bem como na tabela 4.1.

4 Resultados

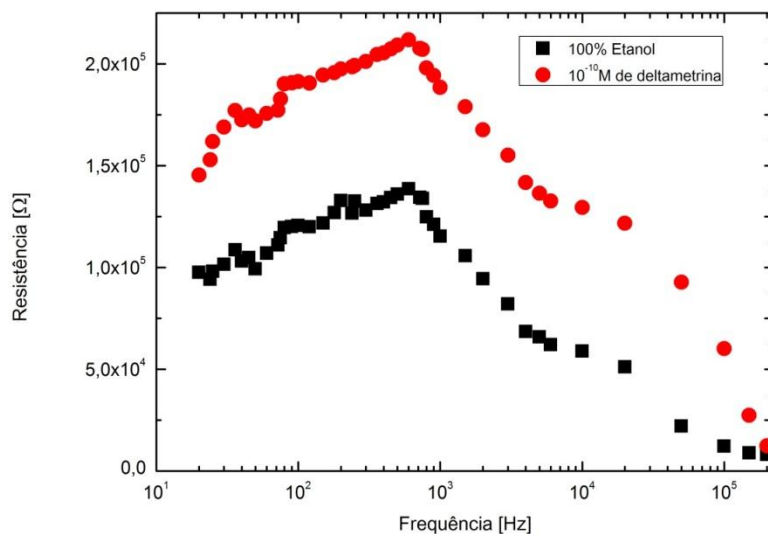


Figura 4.1 – Representação da componente real do espectro de impedância a baixa frequência em solução 100% de etanol e em solução de etanol com uma concentração de 10⁻¹⁰M de deltametrina. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração

Tabela 4.1 – Variação da componente real da impedância em solução com e sem deltametrina

Parte Real da Impedância – Resistência [Ω]				
	freq = 80Hz	freq = 90Hz	freq = 100Hz	freq = 120Hz
100% Etanol	1,1974x10 ⁵	1,2005x10 ⁵	1,2065x10 ⁵	1,1992x10 ⁵
10 ⁻¹⁰ M de DM em solução de etanol	1,9022x10 ⁵	1,9011x10 ⁵	1,9109x10 ⁵	1,9060x10 ⁵
Diferença Ohmica entre soluções	7,0480x10 ⁴	7,0060x10 ⁴	7,0440x10 ⁴	7,0680x10 ⁴
Diferença Ohmica entre soluções [%]	37,1%	36,9%	36,9%	37,0%

4 Resultados

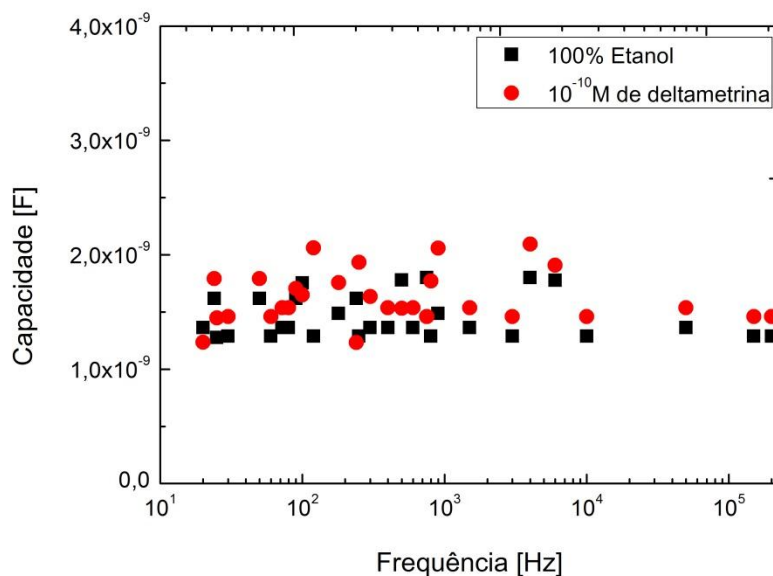


Figura 4.2 – Representação da componente imaginária do espectro de impedância a baixa frequência em solução 100% de etanol e em solução de etanol com uma concentração de 10^{-10} M de deltametrina. Foi utilizado um sensor com $(PAH/PAZO)_5$, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração

Tabela 4.2 – Variação da componente imaginária da impedância em solução com e sem deltametrina

Parte Imaginária da Impedância – Capacidade [F]				
	freq = 80Hz	freq = 90Hz	freq = 100Hz	freq = 120Hz
100% Etanol	$1,3628 \times 10^{-09}$	$1,6188 \times 10^{-09}$	$1,7531 \times 10^{-09}$	$1,2872 \times 10^{-09}$
10^{-10} M de DM em solução de etanol	$1,5360 \times 10^{-09}$	$1,7050 \times 10^{-09}$	$1,6487 \times 10^{-09}$	$2,0605 \times 10^{-09}$
Diferença Capacitiva entre soluções	$-1,7320 \times 10^{-10}$	$-8,6200 \times 10^{-11}$	$1,0440 \times 10^{-10}$	$-7,7330 \times 10^{-10}$
Diferença Capacitiva entre soluções [%]	-0,1%	-0,1%	0,1%	-0,1%

4 Resultados

4.1.2 Caracterização por microscopia óptica

A figura 4.3, mostra a diferença entre o corpo do sensor com camada sensorial antes de ser imerso em solução de análise, depois de ter sido imerso numa solução de análise com uma micro concentração de deltametrina e o aspecto do sensor sem camada sensorial, ou seja, apenas o corpo do sensor depois de ter passado pelo processo de limpeza descrito no capítulo 3. Das imagens obtidas pode-se verificar que os filmes que foram imersos em deltametrina apresentam mais aglomerados comprovando que a deltametrina é adsorvida pelo sensor.

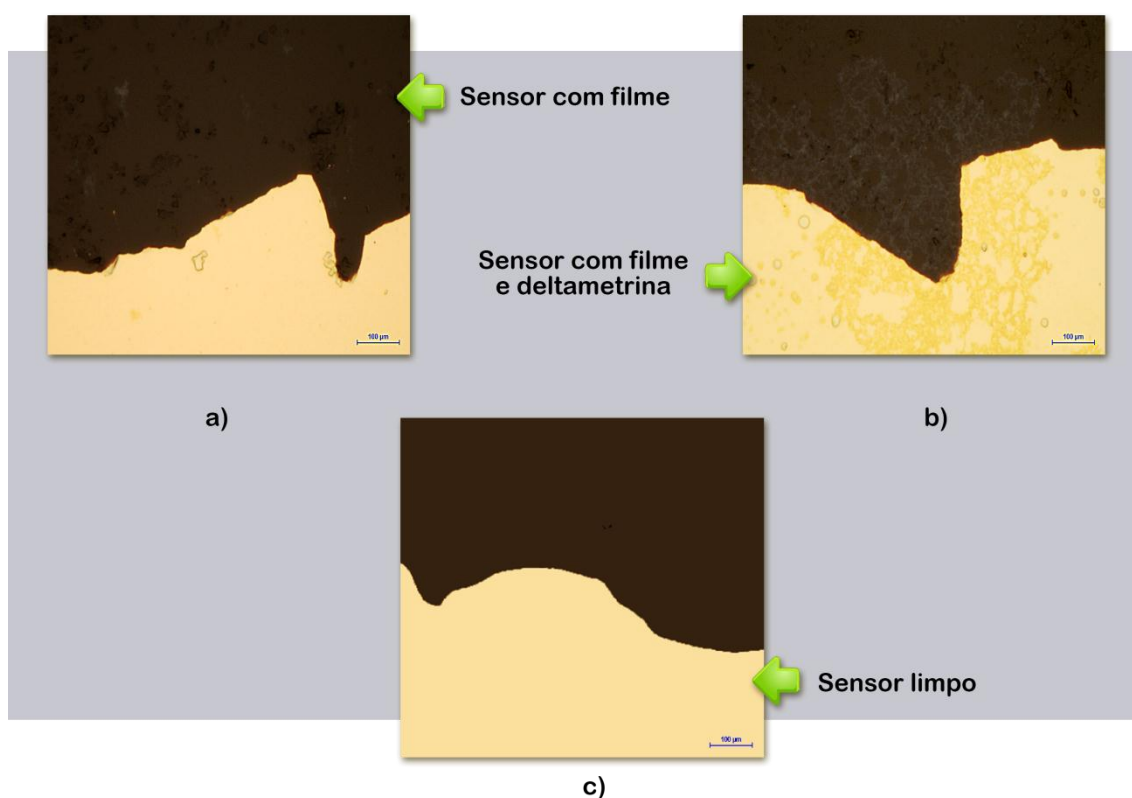


Figura 4.3 – Imagem óptica obtida através de reflexão, com ampliação total de 1000x; a) sensor apenas com a camada sensorial (PAH/PAZO)₅; b) Sensor com camada sensorial (PAH/PAZO)₅, depois de imerso em solução de 10⁻⁰⁶ M de DM em solução de etanol; c) Sensor limpo, sem camada sensorial (PAH/PAZO)₅ e sem ter sido imerso em qualquer solução

4 Resultados

4.1.3 Caracterização por espectrofotometria de ultravioleta-visível

Outra verificação da presença da deltametrina no sensor, foi obtida utilizando a técnica de espectrofotometria na gama do ultravioleta-visível, tendo sido medidos os três espectros seguintes: sensor sem filme; sensor com uma camada sensorial de (PAH/PAZO)₅ sem ter sido mergulhado em solução aquosa; sensor com uma camada sensorial de (PAH/PAZO)₅ que foi mergulhado em solução aquosa de etanol com uma concentração de 10^{-06} M de deltametrina.

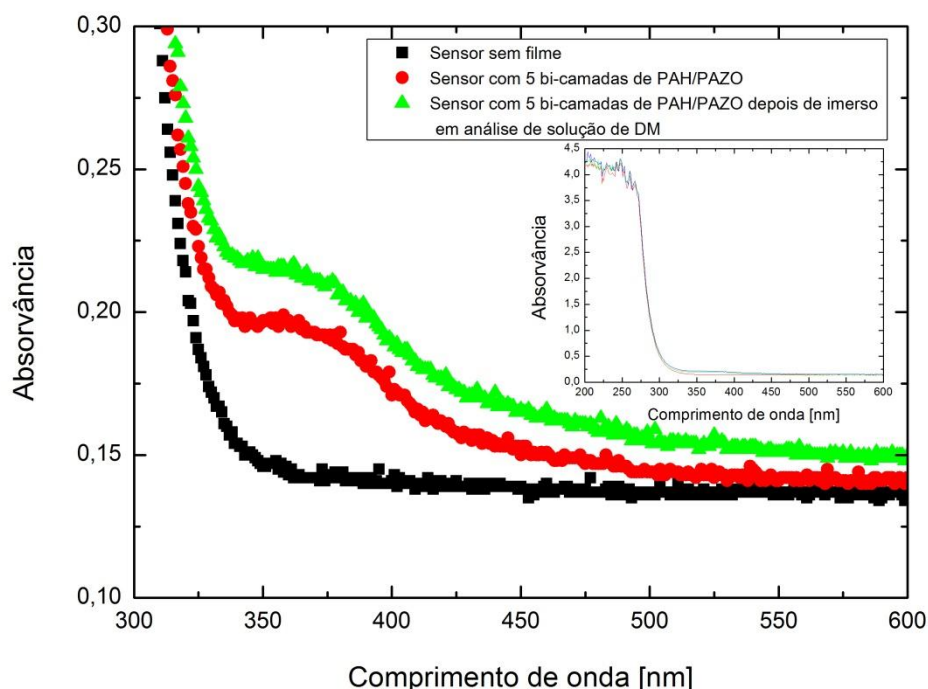


Figura 4.4 – Medição da absorvância no espectro do visível. Espectro sem filme (apenas o corpo do sensor), espectro do sensor com um filme fino (PAH/PAZO)₅ e o espectro do sensor com o mesmo filme fino, depois de ter sido imerso em solução de análise de deltametrina com uma concentração de 10^{-06} M

Como se pode verificar através da figura 4.4, o sensor sem filme apresenta somente absorvância para mais altas energias, ou seja, para comprimentos de onda mais baixos, neste caso abaixo dos 320 nm, isto porque o material do corpo do sensor é vidro comum BK7 que tem um alto índice de absorção. A partir dos 320 nm o sensor com o filme de PAH/PAZO apresenta o pico referente ao polímero PAZO⁽²⁵⁾ e o sensor depois de imerso em concentração de etanol com deltametrina revela que a presença da mesma provoca um aumento de intensidade do pico do PAZO, bem como um aumento de intensidade da linha de base.

4 Resultados

4.1.4 Análise da quantidade de massa adsorvida no sensor

A adsorção da deltametrina também foi verificada utilizando uma microbalança de cristal de quartzo, a QCM200, na qual foi preparado um filme fino de (PAH/PAZO)₅ sobre um substrato de cristal de quartzo da microbalança. Posteriormente foi verificada a variação da massa que é adsorvida no filme (PAH/PAZO)₅ para as diferentes soluções de análise, isto é, para as diferentes concentrações de DM em solução de etanol que variaram de 10⁻¹⁰ M até 10⁻⁰⁶ M.

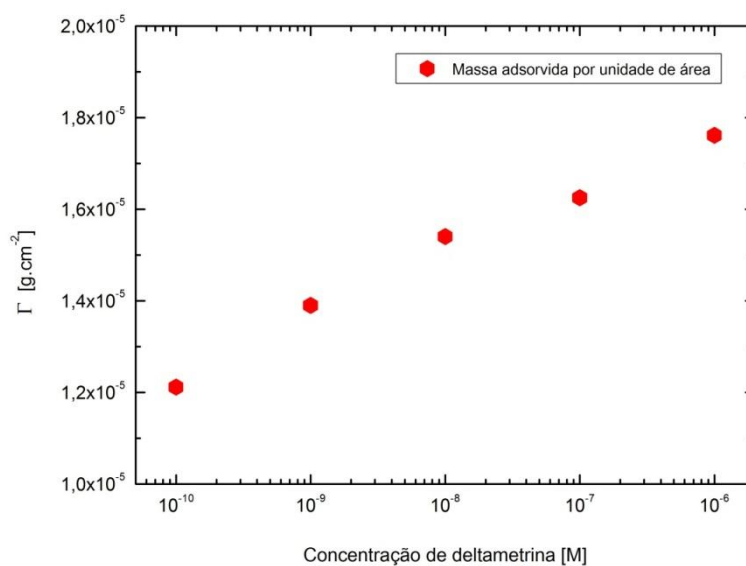


Figura 4.5 – Medição da massa adsorvida por unidade de área

A figura 4.5, apresenta um aumento de massa em função do aumento da concentração de deltametrina, parecendo este aumento respeitar um comportamento linear por década de concentração, o que comprova mais uma vez que existe um adsorção da deltametrina ao filme fino.

4 Resultados

4.2 Análise de impedância a alta frequência do filme de PAH/PAZO em solução

Na figura 4.6 a) e b) encontram-se representadas as componentes reais e imaginárias dos espectros de impedância, respectivamente, para as diferentes concentrações de deltametrina em solução de etanol testadas numa gama de frequência entre os 200 kHz e os 10 MHz.

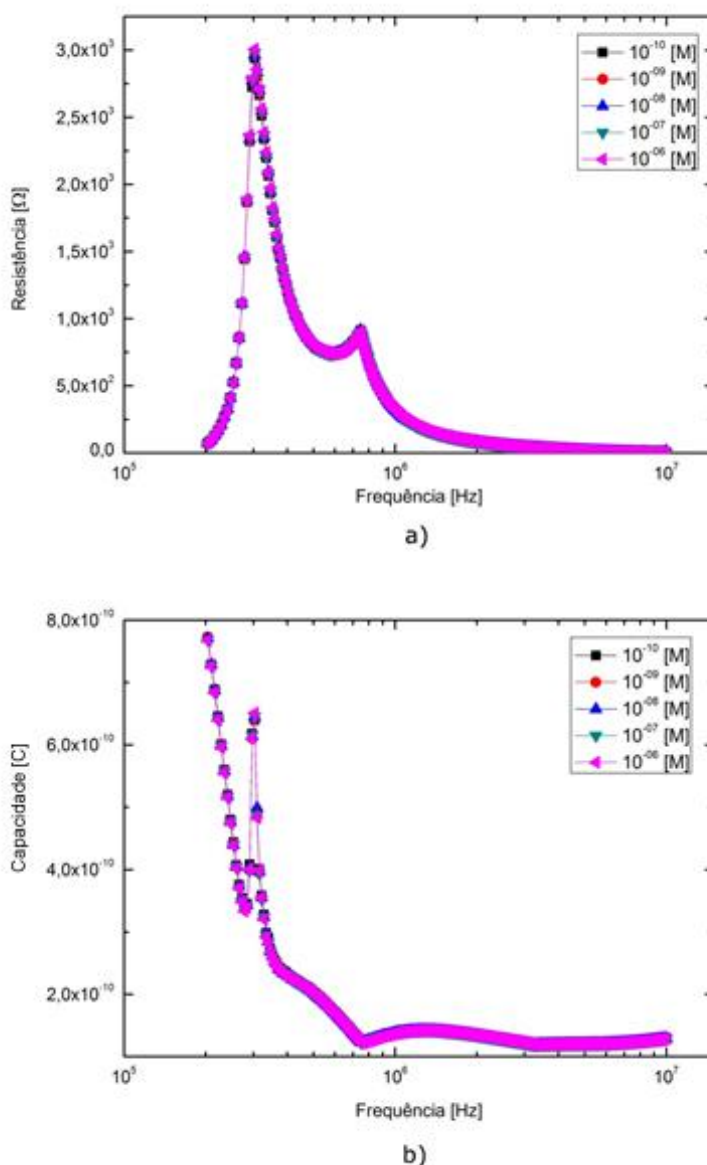


Figura 4.6 – Espectro de impedância a alta frequência. a) Representação da componente real da impedância; b) Representação da componente imaginária da impedância a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} M até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração.

4 Resultados

Para evitar-se o efeito de saturação de filme, a medição foi realizada de uma forma crescente de concentração, ou seja, a primeira concentração testada foi a concentração $C_{DM} = 10^{-10}$ M e a última foi $C_{DM} = 10^{-6}$ M.

Os gráficos representados nas figuras 4.7 e 4.8, mostram que não existe variação entre as décadas de concentração de deltametrina em solução de etanol, na componente real e imaginária, respectivamente. A invariância das componentes da impedância mostra que a camada sensorial do sensor não responde às soluções de análise na gama de frequências dos 200 kHz aos 10 MHz. Para uma melhor análise, foram escolhidas três frequências: 570 kHz, 750 kHz e 1 MHz do espectro de impedância e representadas em função das concentrações das soluções de análise, nas figuras 4.7 e 4.8.

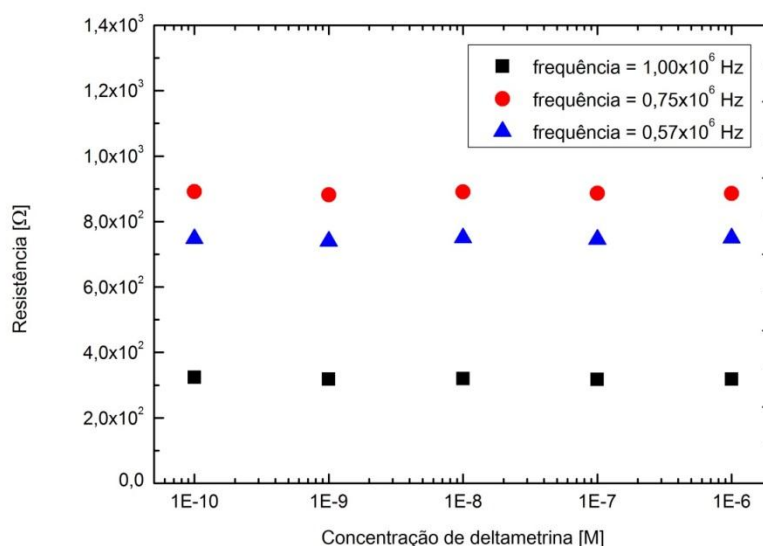


Figura 4.7 – Componente real da impedância (resistência) em função das diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, às frequências fixas de 570 kHz, 750 kHz e 1 MHz. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅.

4 Resultados

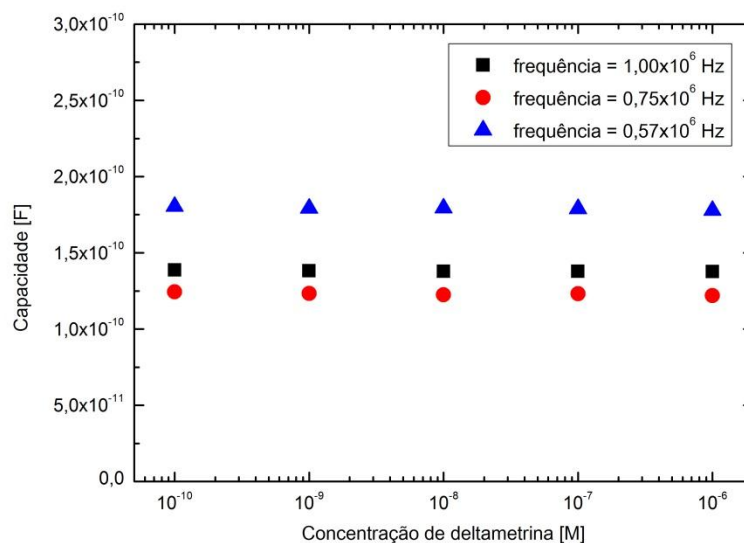


Figura 4.8 – Componente imaginária da impedância (capacidade) em função das diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, às frequências fixas de 570kHz, 750kHz e 1,0MHz. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅.

A tabela 4.3 mostra diferença entre décadas de concentração das soluções de análise a uma frequência fixa de 1 Mhz. Pela análise desta tabela confirma-se que nesta gama de frequências não existem diferenças significativas entre décadas de concentração nos valores da resistência e capacidade, pois em termos relativos a maior diferença registada foi de 1,8%, logo o sensor não apresenta resolução suficiente para detecção da deltametrina nesta gama de frequências.

Tabela 4.3 – Diferença entre décadas de concentração a uma frequência fixa de 1Mhz

Concentração [M]	f = 1Mhz		Parte Imaginária da Impedância	
	Parte Real da Impedância		Capacidade [F]	
	Resistência [Ω]	Diferença entre décadas [%]		Diferença entre décadas [%]
10 ⁻¹⁰	323,94	-	1,38751x10 ⁻¹⁰	-
10 ⁻⁰⁹	318,19	-1,8%	1,38243x10 ⁻¹⁰	-0,4%
10 ⁻⁰⁸	319,56	0,4%	1,37847x10 ⁻¹⁰	-0,3%
10 ⁻⁰⁷	317,50	-0,6%	1,37799x10 ⁻¹⁰	0,0%
10 ⁻⁰⁶	318,06	0,2%	1,37715x10 ⁻¹⁰	-0,1%

4 Resultados

4.3 Análise de impedância a baixa frequência do filme de PAH/PAZO em solução

Na figura 4.9 e 4.10 encontram-se representadas as componentes reais e imaginárias dos espectros de impedância, para as diferentes concentrações das soluções de análise numa gama de baixas frequências, situadas entre os 20 Hz e os 50 kHz. Para evitar-se o efeito de saturação de filme, a medição foi também realizada de uma forma crescente de concentração de deltametrina desde os 10^{-10} M até aos 10^{-6} M em solução de etanol.

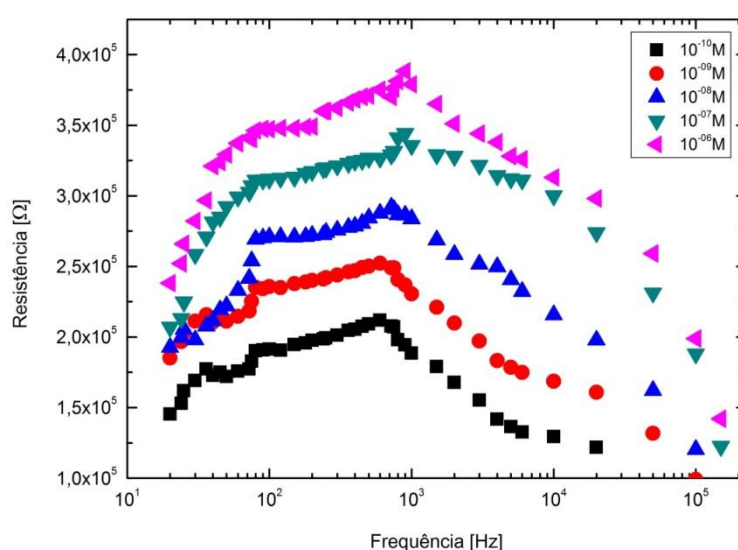


Figura 4.9 – Representação da componente real do espectro de impedância a baixa frequência a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com $(\text{PAH/PAZO})_5$, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração.

A figura 4.9 revela que a componente real do espectro de impedância apresenta um padrão de evolução de comportamento da resistência com a frequência semelhante para as diferentes concentrações de deltametrina, sendo que a resistência aumenta com a concentração de forma quase proporcional à concentração de deltametrina. No patamar de frequência entre os 80 Hz e os 120 Hz, encontra-se uma estabilidade do valor da resistência em todas as concentrações. Essa gama de valores da frequência pode ser aproveitada para verificar a linearidade do comportamento do sensor.

4 Resultados

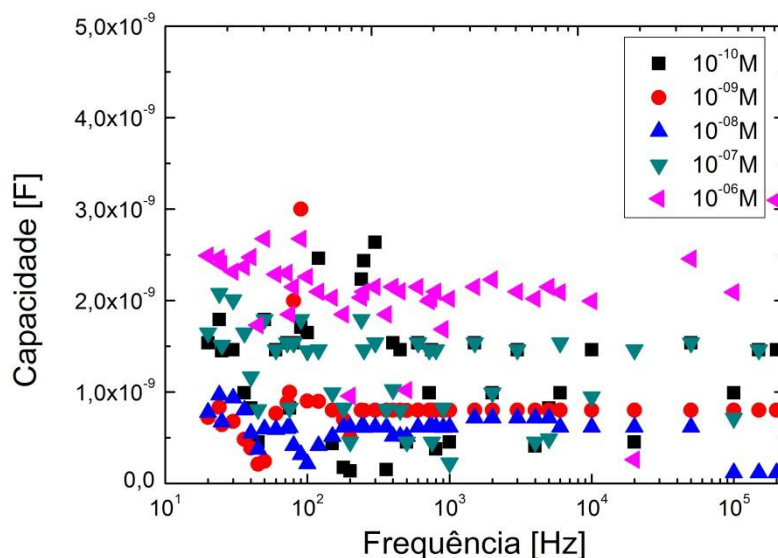


Figura 4.10 – Representação da componente imaginária do espectro de impedância a baixa frequência a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} M até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com $(PAH/PAZO)_5$, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração.

Pela figura 4.10, verifica-se que a componente imaginária do espectro de impedância é praticamente constante em todas as frequências o que não permite realizar uma análise ao sensor através desta componente.

Através desta primeira análise, verifica-se que o comportamento do sensor é resistivo e não capacitivo. Na tabela 4.4 apresentam-se os resultados de ambas as componentes de impedância, tendo em conta a região de frequências escolhidas de acordo com os espectros das figuras 4.9 e 4.10.

A análise detalhada da tabela 4.4, que mostra a diferença entre décadas de concentração a uma frequência fixa de 100 Hz, verifica-se que nesta gama de frequências o sensor apresenta uma resolução máxima de 18,8% e uma resolução mínima de 10,2%, considerando a variação de resistência a uma frequência de 100 Hz entre concentrações. A parte capacitiva já apresenta valores díspares de diferenças entre décadas, diminuindo até 316% e aumentando 85%, o que leva a admitir que o sensor não apresenta continuidade e muito menos de linearidade nas suas características capacitivas.

4 Resultados

Tabela 4.4 – Diferença entre décadas de concentração a uma frequência fixa de 100 Hz

f = 100Hz		Parte Real da Impedância		Parte Imaginária da Impedância	
Concentração [M]	Resistência [Ω]	Diferença entre décadas [%]	Capacidade [F]	Diferença entre décadas [%]	
10^{-10}	$191,33 \times 10^3$	-	$1,6487 \times 10^{-09}$	-	
10^{-09}	$235,72 \times 10^3$	18,8%	$9,0155 \times 10^{-10}$	-82,9%	
10^{-08}	$270,84 \times 10^3$	13,0%	$2,1669 \times 10^{-10}$	-316,1%	
10^{-07}	$311,75 \times 10^3$	13,1%	$1,4487 \times 10^{-09}$	85,0%	
10^{-06}	$347,21 \times 10^3$	10,2%	$3,2596 \times 10^{-09}$	55,6%	

4.4 Efeito do tempo de imersão

Para verificar se o tempo de imersão apresenta uma influência na medição da impedância, foi utilizado um sensor novo, elaborado nas mesmas condições dos sensores testados anteriormente, para as mesmas concentrações de deltametrina e medindo sempre das menores concentrações para as maiores concentrações.

Para se medir a parte real e imaginária da impedância a uma frequência fixa de 100 Hz, frequência que foi determinada no capítulo anterior, como sendo uma frequência dentro do patamar de estabilidade (não oscilação do valor da resistência) entre os 80 Hz e os 100 Hz procedeu-se à fixação da frequência do analisador de impedância nos 100 Hz e mediu-se o valor da resistência em função do tempo ao qual o sensor esteve imerso em solução.

Analisando a figura 4.11, verifica-se que o valor temporal de estabilidade para a resistência é a partir dos 120 segundos e que todas as medições com este sensor devem ser realizadas com um tempo mínimo de imersão maior ou igual a 120 segundos, para que se possa garantir a reprodutibilidade do sensor.

4 Resultados

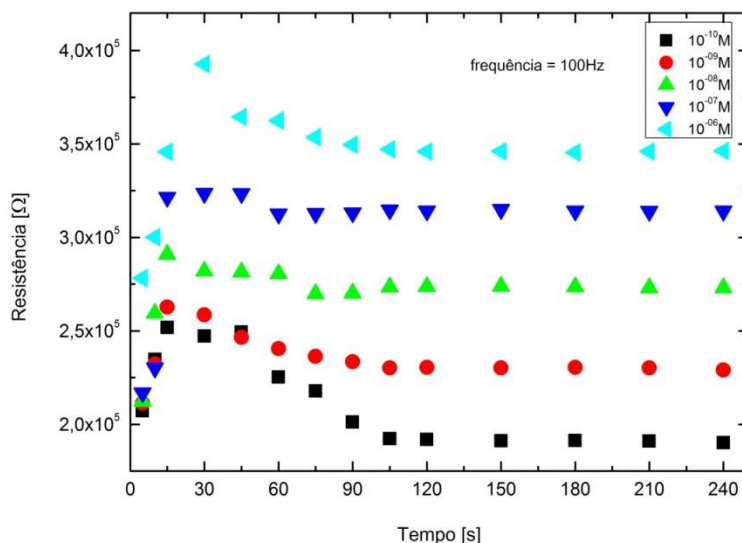


Figura 4.11 – Efeito do tempo de imersão na componente real da impedância a diferentes soluções de análise de deltametrina em etanol, cujas concentrações variaram de 10^{-10} M até 10^{-6} M. Foi utilizado um sensor com (PAH/PAZO)₅, com um tempo de imersão de 150 segundos para cada concentração.

4.5 Reprodutibilidade do sensor

Uma das características mais importantes de qualquer sensor é a sua reprodutibilidade, então passou-se a testar vários sensores, produzidos nas mesmas condições, para verificar a reprodutibilidade de resultados, esperando-se que se confirme que estamos perante um sensor resistivo e não capacitivo, como pudemos observar pelos gráficos e tabelas anteriores.

4.5.1 Sensor sem filme

Para garantir a reprodutibilidade de resultados, foram testados apenas os substratos interdigitais sem filme, para verificar o comportamento das partes imaginária e real, com a concentração como mostra a figura 4.12.

Verificou-se que o comportamento da resistência manteve uma tendência linear com o aumento de década de concentração de deltametrina e o comportamento da capacidade apresentou um comportamento quase constante, por isso no estudo da reprodutibilidade foi apenas estudado e testado a componente real da impedância, ou seja, a resistência.

4 Resultados

Este estudo de reprodutibilidade sem filme, mostrou que o próprio substrato interdigital, já é por si só um sensor indicado para este tipo de medições eléctricas em solução aquosa a baixas concentrações, e que com a presença de um filme fino depositado sobre o substrato aumenta a sua sensibilidade.

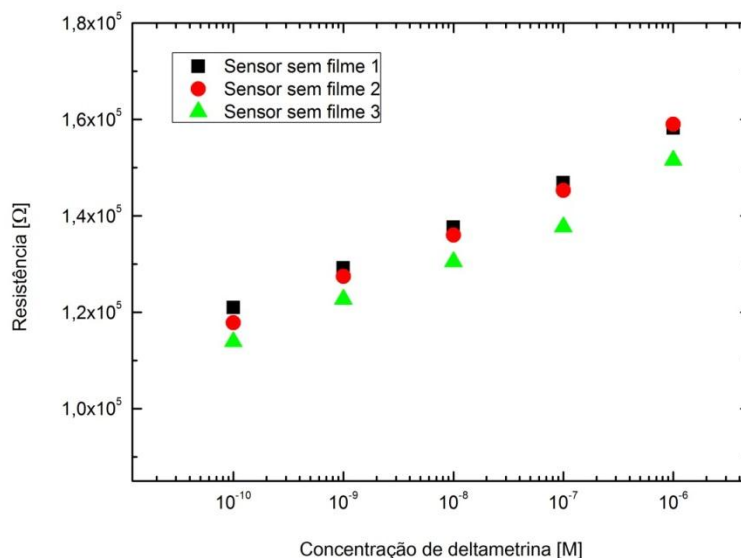


Figura 4.12 – Representação dos valores da componente real da impedância a uma frequência fixa de 100 Hz em sensores sem camada sensorial. Todos os sensores (sensor 1, 2 e 3) foram limpos e utilizados sem filme em concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M

4.5.2 Sensor com filme (PAH/PAZO)₅

Aplicando novamente os métodos experimentais descrito na secção 3.3, foram produzidos mais sensores com a camada sensorial constituída de (PAH/PAZO)₅ e após 24 horas da preparação dos filmes finos, foram preparadas as soluções de análise com nano e micro concentrações de deltametrina em etanol entre os 10^{-06} M até aos 10^{-10} M. As medidas foram realizadas com um tempo de imersão de 150 segundos para garantir a estabilidade do valor da resistência, tal como verificado na figura 4.11 e os resultados da resistência em função da concentração podem ser observador pela figura 4.13.

4 Resultados

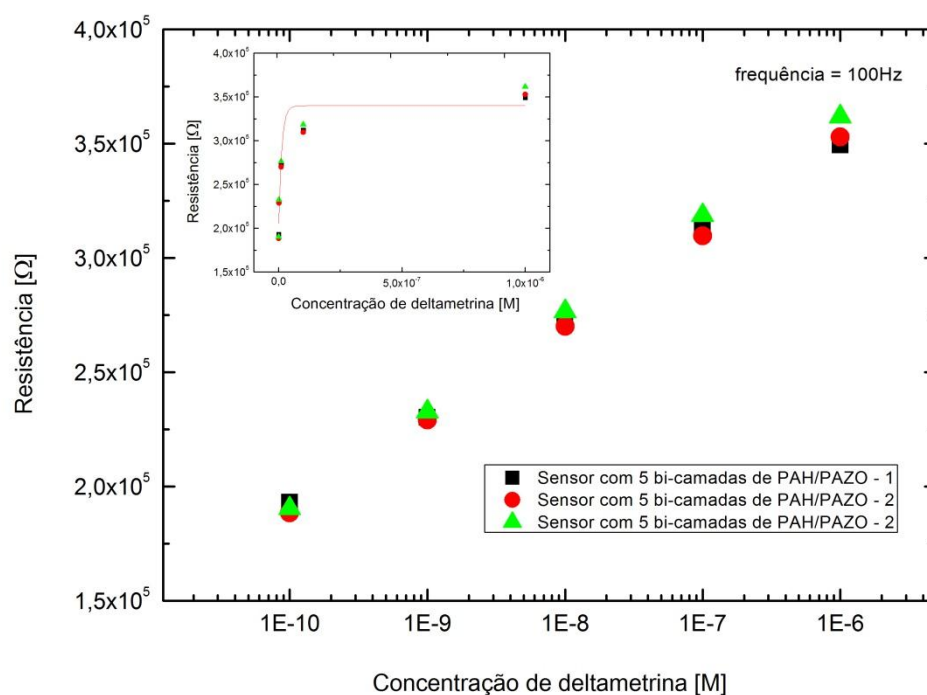


Figura 4.13 – Representação dos valores da componente real da impedância a uma frequência fixa de 100Hz em sensores com camada sensorial PAH/PAZO. Todos os sensores (sensor 1, 2 e 3) foram produzidos nas mesmas condições com 5 bi camadas PAH/PAZO; Concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M

Tabela 4.5 – Diferença entre as décadas de concentração, de um sensor com filme e de um sensor sem filme, a uma frequência fixa de 100 Hz.

$f = 100\text{Hz}$	Sensor sem filme		Sensor com filme	
Concentração [M]	Resistência [Ω]	Diferença entre décadas [%]	Resistência [Ω]	Diferença entre décadas [%]
10^{-10}	$120,98 \times 10^3$	-	$188,45 \times 10^3$	-
10^{-09}	$129,23 \times 10^3$	6,4%	$229,06 \times 10^3$	17,7%
10^{-08}	$137,65 \times 10^3$	6,1%	$270,12 \times 10^3$	15,2%
10^{-07}	$146,88 \times 10^3$	6,3%	$309,75 \times 10^3$	12,8%
10^{-06}	$158,21 \times 10^3$	6,3%	$352,99 \times 10^3$	12,2%

4 Resultados

Verificou-se que o comportamento do sensor com a camada sensorial (PAH/PAZO)₅ além de manter a sua tendência linear ao longo das diferentes concentrações, mostrou uma maior resolução do que no caso de se mergulhar o substrato interdigital sem camada sensorial, nas soluções de análise. A diferença entre décadas do sensor sem filme e do sensor com filme teve um aumento mínimo equivalente ao dobro da diferença entre décadas, como se pode observar pela tabela 4.5.

4.6 Calibração do sensor

Após a confirmação da reprodutibilidade do sensor e a verificação que estamos perante um sensor resistivo, representaram-se os dados obtidos anteriormente nos diferentes sensores em função do logaritmo de concentração de deltametrina e determinou-se a recta média que melhor se adapta a estes resultados cujo declive é da ordem dos $41.1 \pm 0.7 \text{ k}\Omega$ por década de concentração de deltametrina.

Podemos ainda verificar a relação entre a variação de massa adsorvida com a variação da resistência em função da variação de concentração de deltametrina em solução de etanol, pela figura 4.15, o que indica que a diferença observada entre os valores da resistência em função das décadas de concentração da deltametrina é causada pela adsorção de deltametrina no sensor.

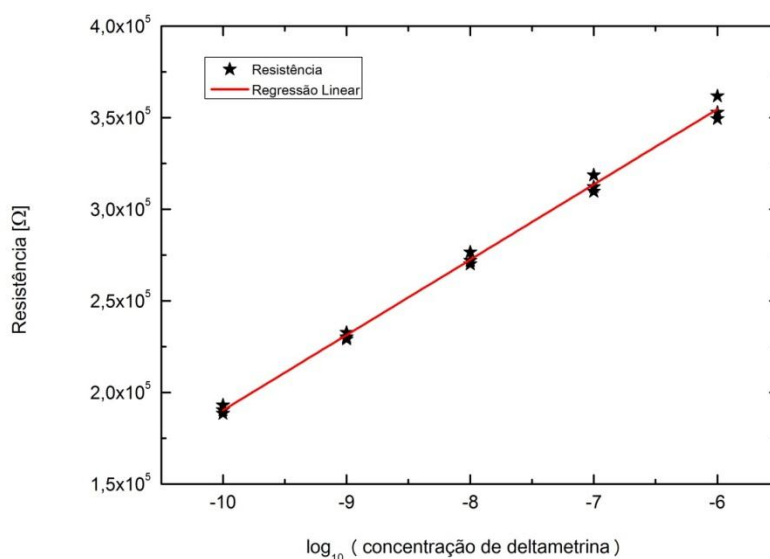


Figura 4.14 – Recta de calibração da Componente Real do Sensor a uma frequência fixa de 100Hz. Todos os sensores foram produzidos nas mesmas condições com 5 bicamadas PAH/PAZO; Logaritmo de base 10 das concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M.

4 Resultados

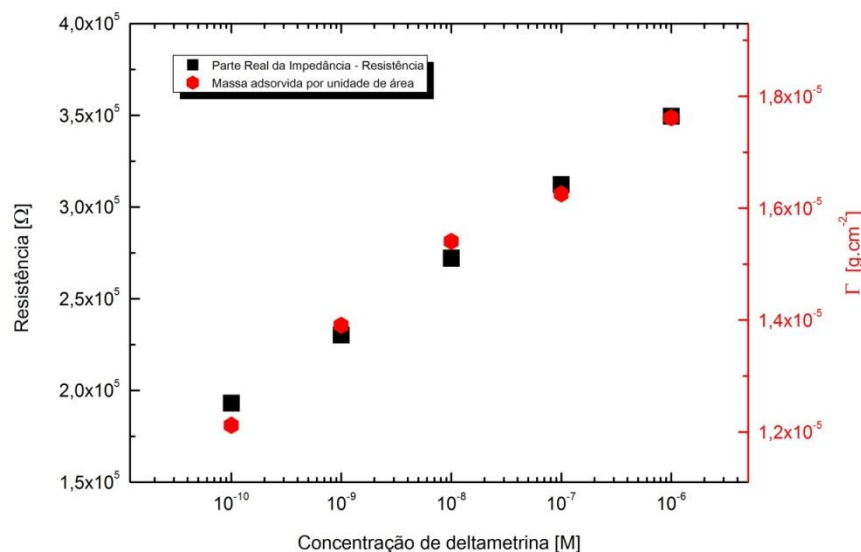


Figura 4.15 – Representação das medições da parte real da impedância a uma frequência fixa de 100 Hz e da variação de massa. Todos os sensores foram produzidos nas mesmas condições com 5 bicamadas PAH/PAZO; Concentrações de DM de 10^{-10} M até 10^{-6} M.

4.7 Discussão e avaliação do sensor

Este sensor composto por um substrato interdigital em ouro, com um filme fino (PAH/PAZO)₅, revelou-se através da técnica de análise de impedância, um sensor resistivo com uma resposta linear por década de concentração e uma sensibilidade média entre décadas de concentração de soluções de análise de 14% para um tempo mínimo de imersão de 120 segundos nas respectivas soluções de análise, ou seja, soluções com nano e micro concentrações de deltametrina em solução de etanol, substância activa de um dos pesticidas mais utilizados nas produções agrícolas, para uma frequência de 100 Hz. Este sensor também se mostrou um sensor não capacitivo, para as mesmas soluções, não apenas na frequência de 100 Hz, mas em toda a gama de frequências testadas, ou seja, 20 Hz até aos 10 MHz para a detecção de nano e micro concentrações de deltametrina em solução de etanol. A tabela 4.7 sumariza todos os dados obtidos nos capítulos anteriores e mostra algumas características importantes para a avaliação definitiva do sensor.

4 Resultados

Tabela 4.6 – Características do sensor com eléctrodos de ouro interdigitais revestido com uma camada sensorial, constituída por um filme fino de 5 bi camadas de PAH/PAZO.

Sensor interdigital com uma camada sensorial de (PAH/PAZO)₅						
Tensão Aplicada	Frequência Aplicada	Tempo mínimo de imersão	Reprodutibilidade	Erro de Reprodutibilidade	Valor médio da Sensibilidade (por década)	Custo do protótipo do sensor
1 V	100 Hz	120 s	SIM	2%	14%	5.720,00 €

Devido às soluções de análise utilizadas serem de etanol, este sensor poderá ser utilizado por exemplo, para realizar testes aos solos e subsolos agrícolas, bem como ao meio aquático envolvente para verificação da contaminação por meio de deltametrina. A execução do teste pode ser realizado recolhendo uma amostra de solo ou água e dissolvida em solução de etanol e de seguida fazer-se a imersão do sensor dentro das novas soluções de análise, agora compostas de etanol mais solo ou etanol mais água do meio envolvente. Pode-se também realizar testes, por exemplo, a vinhos colocando uma concentração de vinho em solução de etanol e medir os resultados dos valores da resistência obtidos pelo sensor.

No entanto, deve-se deixar bem claro que apenas um sensor com uma camada sensorial não vai permitir a obtenção de dados fidedignos se existe ou não nano ou micro concentrações de deltametrina numa solução de matriz complexa, mas um conjunto de sensores com várias camadas sensoriais podem completar-se e transformar esse conjunto de sensores numa espécie de língua electrónica com capacidades para a detecção de concentrações de deltametrina.

O custo do protótipo do sensor teve como base o número de horas de utilização das técnicas de caracterização tendo-se operado durante 3 (três) horas o microscópio óptico, 2 (duas) horas o espectrofotómetro de UV-VIS, 12 (doze) horas a microbalança de cristal de quartzo e 60 (sessenta) horas os analisadores de impedância. A mão-de-obra relativamente à operação das técnicas de caracterização, preparação dos sensores, soluções de análise e análise de resultados foi de aproximadamente 6 (seis) meses. Os valores relacionados com as técnicas de caracterização foram aproximadamente 1.250,00 euros enquanto o valor da mão-de-obra é o equivalente a seis meses de uma bolsa de investigação científica, que corresponde 4.470,00 euros.

5 Conclusão

5.1 Conclusões

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um sensor para detecção de concentrações muito baixas, isto é, da ordem dos nano ao micro molar, de deltametrina em solução de etanol.

O sensor desenvolvido apresenta duas componentes, o corpo e a camada sensorial. O corpo é constituído por um suporte sólido de vidro, onde são depositados eléctrodos interdigitais em ouro e sobre estes foi adsorvida uma camada sensorial polimérica de (PAH/PAZO)₅. A detecção de deltametrina foi obtida aplicando-se um potencial eléctrico alternado e medindo-se a impedância do circuito.

Este sensor foi caracterizado por microscopia óptica, espectroscopia de ultravioleta-visível e por microbalança de cristal de quartzo de modo a comprovar a adsorção de deltametrina ao sensor. As imagens obtidas por microscopia óptica, com uma ampliação de 1000x, mostraram que aparecem aglomerados nos eléctrodos que foram imersos em deltametrina. No espectro de ultravioleta-visível, presenciou-se um aumento de intensidade do pico de um dos polímeros utilizados na camada sensorial, o PAZO, bem como um aumento de intensidade da linha de base, depois do sensor ter sido imerso em solução de etanol com uma micro concentração de deltametrina. A medição da massa adsorvida por unidade de área, através de uma microbalança de cristal de quartzo, mostrou um aumento de massa em função do aumento da concentração de deltametrina, tendo esse aumento um comportamento linear por década de concentração.

As características eléctricas do sensor foram obtidas a partir da técnica principal deste estudo, a espectroscopia de impedância. A análise dos espectros de impedância a altas frequências, isto é, a frequências na ordem dos 200 kHz até aos 10 MHz permitiram concluir que não existe variação entre as décadas de concentração de deltametrina em solução de etanol, na componente real e imaginária, respectivamente. A invariância das componentes da impedância mostra que a camada sensorial do sensor não responde às soluções de análise na gama de frequências analisada. A análise a frequências mais baixas revelou que a gama de frequências dos 80 Hz até aos 120 Hz o sensor apresentou uma resolução máxima de 18,8% e uma resolução mínima de 10,2% para a componente real da impedância, enquanto a componente imaginária apresentou valores díspares de diferenças entre décadas, concluindo-se que o sensor não apresenta continuidade e muito menos de linearidade nas suas características

5 Conclusão

capacitivas. Os espectros obtidos permitiram assim concluir que este sensor é resistivo e que pode ser utilizado na gama de frequências entre os 80 Hz e os 120 Hz.

Foi verificada a influência do tempo de imersão na componente real e imaginária do espectro de impedância a uma frequência fixa de 100 Hz, frequência determinada, como sendo uma região estável para os valores da parte real da impedância. Concluiu-se que para um tempo de imersão superior a 2 minutos atinge-se uma região de estabilidade para os valores da componente real da impedância.

Foi também testada a reprodutibilidade do sensor realizando diversas repetições utilizando sensores com e sem camada sensorial, produzidos sempre nas mesmas condições laboratoriais e chegou-se à conclusão que o comportamento do sensor com a camada sensorial de (PAH/PAZO)₅ além de manter a sua tendência linear ao longo das diferentes concentrações, mostrou uma maior resolução do que no caso de se mergulhar o substrato interdigital sem camada sensorial, nas soluções de análise. A diferença entre décadas do sensor sem filme e do sensor com filme teve um aumento mínimo equivalente ao dobro da diferença entre décadas. A calibração do sensor mostrou uma reprodutibilidade elevada com um desvio de apenas 2% para um tempo de imersão em solução de análise superior a 2 minutos.

Em suma, conclui-se que o sensor desenvolvido é resistivo e reprodutível, quando sujeito a uma frequência de 100 Hz e a uma tensão de 1 Volt, apresentando uma sensibilidade de $41.1 \pm 0.7 \text{ k}\Omega$ por década de concentração em solução binária: deltametrina e etanol.

5.2 Perspectivas futuras

De acordo com o trabalho desenvolvido e para se obter um sensor que possa ser utilizado em campo será necessário criar um conjunto de sensores de modo a usar-se a técnica de análise de componente principais de Análise para confirmar se existe ou não deltametrina em amostras complexas.

Durante a elaboração deste trabalho foi verificada também a necessidade de se criar um centro de certificação de produtos biológicos, retirando amostras do solo, água e dos produtos finais provenientes de culturas biológicas, com o objectivo de rastrear-se algumas substâncias activas de produtos fitofarmacêuticos utilizados apenas em culturas não biológicas, que não poderão ser encontrados em produtos biológicos.

6 Referências

1. **S. Chen, F. Li, J. He, X. Chen, D. Wang, L. Wei, H. Yang, L. Guan.** Experimental study on prevention of dog; sandfly contact by deltamethrin collar. *Endemic.Dis. Bull* 16. 2001 17–19.
2. **M. Bengston, R.A.H. Davises, J.M. Desmarchelier, R. Henning, W. Murray, B.W.** Organophosphorothioates and synergised synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. *Pestic Sci.* 14. 1983 373-384.
3. **J.J. Jimenez, J.L. Bernal, M.J. del Nozal, J. Bernal, L. Toribio.** Persistence and degradation of metalaxyl, lindane, fenvalerate and deltamethrin during the wine making process. *Food Chem.* 104. 2007 216-223.
4. **H Bouwman, B. Sereda, H.M. Meinhardt.** Simultaneous presence of DDT and pyrethroid residues in human breast milk from a malaria endemic area in South Africa. *Environ. Pollut.* 144. 2006 902-917.
5. **J. Velisek, J. Jurcikova, R. Dobsikova, Z. Svobodova, V. Piackova, J. Machova, L. Novotny.** Effects of deltamethrin on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 23. 2007 297-301.
6. **Wilson, Jon.** *Sensor Technology Handbook*. s.l. : Elsevier, 2005.
7. **Toko, Kiyoshi.** Taste sensor. *Sensors and Actuators B*. 2000 (205-215), Vol. 64.
8. **Fredrik Winqvista, Peter Wideb, Ingemar Lundstrom.** An electronic tongue based on voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. 1997 (21-31), Vol. 357.
9. **H. Sangodkar, S. Sukeerthi, R. S. Srinivasa, R. Lal, and A. Q. Contractor.** A Biosensor Array Based on Polyaniline. *Analytical Chemical* . 1996 (779-783), Vol. 68.
10. **D. Halliday, R. Resnick and J. Walker.** *Fundamentos de Física, 4ª Edição, cap. 36.* Rio de Janeiro : LTC- Livros técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996.
11. **Bennet, G.A.G.** *Electricity and Modern Physics, cap.12.* London : Edward Arnold, 1986.
12. **F.W. Sears, M.W. Zemansky and H.D. Young.** *College Physics, cap. 34.* Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company, 1991.
13. **Bottcher, C.J F.** Theory of Electric Polarization. *Elsiever*. 2, 1973.
14. **Macdonald, E. Barsoukov and J.R.** Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. *Willey-Interscience*. 2005.
15. **M. Meier, S. Karg and W. Ries.** Journal of Applied Physics. 82. 1997.
16. **Cole, K.S. Cole and R.H.** Journal of Chemical Physics 9. 341. 1941.

6 Referências

17. **Cole, D.W. Davidson and R.H.** Journal of Chemical Physics 19. 1484. 1951.
18. **Negami, S. Havriliak and S.** Polymer 8. 161. 1967.
19. **Dyre, J.** 2456. *Journal of Applied Physics*, 64. 1988.
20. **R.F. Bianchi, G.F. Leal Ferreira, C.M. Lepienski and R.M. Faria.** 4602. *Journal of Chemical Physics*, 110. 1999.
21. **G. Gozzi, D.L. Chinaglia, T.F. Schmidt, L. Walmsley, C.J.L Constantino, A.E. Job, L.F. Santos and O.N. Oliveira Jr.** 3888. *Journal of Applied Physics D: Applied Physics*, 39. 2006.
22. **Taylor, D. M. e MacDonald, A. G J.** Applied Physics. 1987 (1277-1283), Vol. 20.
23. **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, and.** 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*. 18, 2002 p.239-245.
24. **Rui Igreja, C.J. Dias.** Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. *Sensors and Actuators A* . 112, 2004 (291-301).
25. **Ferreira, Quirina Alexandra Tavares.** Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotônica. *Tese de Doutorado*. FCT/UNL : s.n., 2007.
26. **Vollhardt, K.P.C. and N.E. Schore.** Organic Chemistry - Structure and Function. 4th, 2002.
27. **Frankenstein, S. and Swathirajan, S.** *Electrochimica Acta*. 30, 1985 (851-855).
28. **Euijin Hwang and Youngran Lim.** *Bull. Korean. Chem. Soc.* 17, 1996 (39-42).
29. Rodahl, M., Hook, F. and Kasemo, B. *Analytical Chemistry*. 68, 1996 p. 2219-2227.
30. **Mulla, MS (Mulla, MS), Navvabgojrati, HA (Navvabgojrati, HA) e Darwazeh, HA (Darwazeh, HA).** Biological-activity and longevity of new synthetic pyrethroids against mosquitos and some nontarget insects. *Mosquito News*. Univ. Californica Riverside, Dept Entomol, Riverside, CA 92521, USA : s.n., 1978 (90-96). Vol. 38.