



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0204670-9 B1



(22) Data do Depósito: 08/08/2002

(45) Data de Concessão: 05/01/2021

(54) Título: SENSOR CAPACITIVO DE VOLÁTEIS ORGÂNICOS BASEADO EM DIELÉTRICO POROSO FUNCIONALIZADO

(51) Int.Cl.: G01N 27/12; G01N 27/40.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) Inventor(es): GEORGE CARLOS DO NASCIMENTO; CELSO PINTO DE MELO; ROSA MARIA SOUTO MAIOR.

(57) Resumo: A presente invenção se refere a um grupo de dispositivos elétricos passivos que, ao interagir com espécies voláteis orgânicas, modificam dentro dos seus limites de funcionamento as suas características dielétricas, refletindo assim a concentração do volátil nas proximidades dos sensores. Nesse invento, após uma fase de pré-condicionamento dessa classe de dispositivos sensor, a mudança nos seus valores dielétricos, tal como a sua capacitância, é uma medida realizada diretamente sobre os seus terminais. A identificação de espécies voláteis a partir de uma montagem construída com um conjunto contendo dispositivos baseados nesta técnica é, em princípio, objeto desta invenção. Neste caso, o processo de identificação utiliza métodos matemáticos apropriados dos sinais simultâneos dos sensores para a discriminação ou classificação dos voláteis.

SENSOR CAPACITIVO DE VOLÁTEIS ORGÂNICOS BASEADO EM DIELÉTRICO POROSO FUNCIONALIZADO

01. A presente invenção se refere a um grupo de dispositivos elétricos passivos que, dentro dos seus limites de funcionamento, ao interagir com espécies voláteis orgânicas a serem identificadas têm suas características dielétricas modificadas, o que permite estimar a natureza e concentração do volátil nas proximidades dos sensores.

02. Neste invento, após uma fase de pré-condicionamento dessa classe de dispositivos sensores, a mudança nos valores de seus parâmetros dielétricos (tal como a sua capacitância) pode ser acompanhada por medidas realizadas diretamente sobre os terminais de cada sensor individual. Assim, o objeto desta invenção é a identificação de espécies voláteis a partir de medidas feitas em um conjunto de dispositivos, sendo o processo de identificação baseado em métodos matemáticos apropriados para o tratamento de sinais simultâneos dos sensores, de modo a permitir a discriminação ou classificação dos voláteis analisados.

03. Recentemente, tem sido grande o interesse pelo uso de sensores químicos para aplicações na detecção de substâncias tóxicas voláteis. Como consequência, existe a necessidade de desenvolvimento de sistemas capazes não apenas de detectar e reconhecer odores, mas que também possam classificar ou identificar de forma rápida a espécie volátil ou o odor presente em um dado ambiente.

04. As aplicações práticas de um sistema capaz de responder eletronicamente à presença de substâncias voláteis são bastante abrangentes. Exemplos claros de aplicações potenciais estão nas indústrias de bebidas e de cosméticos, no controle e na monitoração da poluição ambiental (identificação de dejetos tóxicos, qualidade do ar, emissões de fábricas), na medicina, como ferramenta de diagnóstico

onde poderia encontrar utilização em exames relacionados com diabetes, problemas gastrointestinais, infecciosos ou hepáticos e, finalmente, no uso em diferentes setores da indústria de alimentos (controle de qualidade na produção em geral, inspeção de produtos do mar, automação de controle do sabor, etc.).

05. Em uma típica instalação industrial do setor químico (tal como em uma refinaria, por exemplo), existe uma quantidade enorme de válvulas que são passíveis de se tornarem fontes de vazamento de gases, principalmente nos seus flanges: de fato, a quantidade de fontes de vazamento pode chegar a 300.000 em uma única planta industrial (Miller, 1995). Em geral, essas válvulas estão instaladas em locais de difícil acesso, o que torna ainda mais difícil a sua manutenção regular em caráter periódico. Assim, sensores acoplados a essas tubulações podem ser usados para a detecção precoce de vazamentos de gases, sendo, portanto, úteis para a prevenção da ocorrência de acidentes. Ao mesmo tempo, como esses possíveis vazamentos têm localização e natureza bem determinadas, para essa aplicação os sensores não necessitam apresentar elevada especificidade ou até mesmo alta sensibilidade.

06. A detecção e identificação de espécies voláteis presentes em algum ambiente podem ser avaliadas da forma mais detalhada mediante a utilização de equipamentos de cromatografia gasosa em conjunto com espectrômetros de massa. Entretanto tais equipamentos são de custo muito elevado, sendo que para o seu funcionamento não apenas se faz necessário que sejam alimentados por gases inertes, mas também consomem energia elétrica de razoáveis potências, o que torna seu uso apropriado apenas para ambientes de laboratório. Por outro lado, há várias situações em que não é necessário o conhecimento detalhado de todos os elementos da espécie volátil em análise, mas sim da sua classificação mediante um conjunto de opções preestabelecidas. Neste

caso se torna ideal a utilização de equipamentos portáteis e de baixo custo, o que permitiria também a sua operação em locais remotos ou de mais difícil acesso.

07. Recentemente, tem sido grande a proposta de detectores de voláteis portáteis com a utilização de sensores passivos baseados em polímeros condutores. Estes sensores, que mudam os valores de sua resistência elétrica ao interagirem com voláteis, têm a característica de não uma resposta específica para algum volátil em particular. Por essa razão, para a identificação de voláteis deve ser utilizado um conjunto com diversos sensores distintos para a obtenção de uma variedade de sinais que possam ser combinados de modo a resultar em uma assinatura identificadora do complexo volátil sob análise.

08. Sensores baseados em polímeros condutores são em geral difíceis de serem preparados e possuem a tendência de diminuir a sua sensibilidade de detecção ao longo dos meses. Outra possibilidade que também vem sendo explorada comercialmente são os equipamentos que utilizam sensores conhecidos como “*chemistors*” (resistores químicos) nos seus processos de detecção. Neste caso, os dispositivos são construídos com base na correta e precisa mistura de um material condutor (partículas metálicas ou grafite, por exemplo) com um material isolante, tal como um polímero. No seu princípio de funcionamento, o polímero do sensor modifica as suas dimensões ao interagir com o volátil (podendo inflar ou se contrair), alterando assim o caminho que as cargas elétricas percorrem entre os eletrodos, e finalmente o valor da sua resistência elétrica. A condutividade de dispositivos sensores deste tipo se dá através de mecanismos de percolação da carga elétrica, e como a sensibilidade desses dispositivos depende de maneira crítica da proporção dos materiais usados na preparação da mistura, a reprodutibilidade de seu desempenho é limitada.

09. Materiais inorgânicos (tais como óxidos de estanho e óxido de zinco) têm sido empregados como elementos sensores da presença de gás carbônico ou de NO_2 , devido a seu mecanismo específico de interação com esses gases, e assim apresentam como uma de suas características uma razoável seletividade. No entanto, uma importante desvantagem desses sensores é que necessitam operar em temperaturas altas (da ordem de 300°C) (Shurmer, 1990), o que limita o espectro de suas aplicações (apesar de existirem componentes integrados para essa aplicação com baixos consumos de energia elétrica).

10. Sensores e dispositivos diversos à base de polímeros convencionais e de polímeros condutores têm sido objeto de vários trabalhos de revisão (Bidan, 1992; Petty, 1996; Harsányi, 1996), e vêm se tornando um foco de atenção crescente. Muitos desses materiais têm apresentado sensibilidades razoáveis a gases e a vapores, e a seletividade de sua ação pode ser variada tanto por modificações químicas na composição do material sensor, quanto no que diz respeito a características morfológicas do filme polimérico obtido (pois o modo de sua preparação ou sua rota de síntese determinam as propriedades finais do material obtido). A síntese de polímeros condutores pode ser realizada por uma rota química ou técnicas de eletroquímica, e são necessários tanto um extremo rigor na purificação dos reagentes quanto um bom controle dos processos envolvidos na preparação do material. Apesar disso, e ao contrário do observado para sensores inorgânicos, a seletividade dos compostos orgânicos é em geral insuficiente para aplicações em sensores de gases. Uma forma que vem sendo adotada para melhorar a seletividade no processo de identificação de voláteis é, em vez de utilizar um único elemento sensor, se fazer uso simultâneo de um arranjo de elementos sensores (Gardner, 1992; Shurmer, 1990). Sensores necessitam de contatos elétricos para o seu funcionamento, e a questão de como melhor realizar esses contatos com filmes

poliméricos tem sido uma preocupação para quem observa as propriedades dessa classe de materiais, pois de um modo geral o uso de adesivos condutores à base de prata para conectar fios ao polímero não se mostra uma técnica confiável, pelo fato de que esses contatos costumam se desprender facilmente após a sua terem sido feitos. A metalização de eletrodos sobre filmes de polímeros utilizando processos de evaporação a vácuo é uma alternativa que poderia ser utilizada, mas, no entanto, essa técnica é de uso restrito e de custo elevado.

11. Por sua vez, de uma forma geral para um bom desempenho sensores deveriam manter suas propriedades de condutividade elétricas estáveis ao longo do tempo, e não se degradar ao interagir com voláteis. Observa-se que sensores baseados no uso de polímeros condutores possuem a tendência de ter sua condutividade paulatinamente modificada como consequência da sua progressiva desdopagem, o que limita o escopo de suas aplicações. Existe ainda uma outra espécie de degradação que ocorre quando o material sensor interage com substâncias que provocam ligações ou rupturas químicas na sua estrutura, muito embora esse problema em particular possa ser minimizado ao se restringir a classe de voláteis a serem avaliados, com a exclusão daqueles que pudessem provocar reações químicas irreversíveis no material sensor.

12. Uma outra forma de detecção de voláteis, descrita por esta patente de invenção, tem como princípio básico a ocorrência de mudanças nas propriedades de relaxação dielétrica de materiais como resultado de sua interação com voláteis. Sabe-se que, de um modo geral, polímeros podem exibir tanto as características mecânicas de um sólido elástico, que retoma a sua forma geométrica original após uma deformação mecânica, quanto aquelas de um líquido viscoso, que se acomoda lentamente em moldes, vindo a assumir assim formas predefinidas. A característica que ele virá a assumir irá depender

basicamente da comparação entre a temperatura em que ele se encontra e sua temperatura intrínseca de transição vitro-elástica (T_g). Em geral, propriedades visco-elásticas de materiais podem ser observadas tanto por meio da aplicação de tração ou de compressão mecânica, com a medida da deformação decorrente, quanto por meio da aplicação de uma tensão elétrica alternada na amostra (Fried, 1995), quando se mede a corrente elétrica alternada resultante. A impedância elétrica da amostra será uma função relacionada com a frequência de oscilação da tensão elétrica aplicada, do que resulta o espectro de impedância da amostra. Do ponto de vista microscópico, a influência que um campo elétrico alternado produz em um polímero depende dos graus de liberdade que algum segmento da sua cadeia possua para acompanhar a polarização do campo elétrico externo. Na situação hipotética de que esse segmento esteja em um estado de equilíbrio térmico, tal que possa vir a apresentar movimentos repetitivos em acompanhamento à frequência de oscilação do campo alternado aplicado, a essa frequência particular será mínima a corrente elétrica alternada necessária para polarizar uma amostra contendo uma quantidade enorme destes segmentos. Essa situação de energia mínima se deve basicamente ao sincronismo que existirá entre os movimentos dos segmentos da cadeia e a frequência de variação do campo de polarização aplicado. Associado a esse processo existe um fenômeno de relaxação que surge devido à difusão de cadeias para um novo equilíbrio, como resposta à aplicação de um esforço mecânico ou de um campo elétrico externo. Tais rearranjos para um novo equilíbrio envolvem movimentos térmicos cooperativos de segmentos individuais das cadeias.

13. Quando um determinado material possui capacidade de adsorver algum tipo de molécula (devido à uma interação de natureza hidrofílica, por exemplo), é de se esperar que ocorram mudanças em

alguns destes movimentos, com a restrição no número de graus de liberdade existentes para estes segmentos das moléculas. Certamente há casos em que, após a adsorção de substâncias voláteis, a interação entre as cadeias poliméricas se torna menos favorecida, o que deve levar à alteração da maneira como um campo elétrico alternado irá polarizar a amostra. Assim, o valor da constante dielétrica do material será influenciado por essa adsorção, o que poderá ser facilmente observado através de medidas de capacitância de dispositivos construídos com base nestes dielétricos. Dessa forma, o comportamento dielétrico do material na presença de voláteis como função da frequência (isto é, seu espectro de impedância) nos dá informação sobre a natureza dos mecanismos dominantes na interação do material com a espécie adsorvida.

14. As regiões de frequência em que esses fenômenos de relaxação visco-elásticas são observados são em geral as de frequências muito baixas (entre 0,01Hz e 10.000Hz), o que pode ser atribuído ao fato de que os segmentos envolvidos no processo possuem significativo peso molecular, o que torna mais restrita sua mobilidade e torna razoavelmente lenta a mudança de sua configuração macroscópica como resultado da polarização induzida pelo campo elétrico aplicado.

15. Para qualquer material que venha a ser utilizado como sensor (incluindo aqueles baseados em polímeros ou moléculas de cadeias longas), será sempre mais apropriado que ele esteja apresentado de forma a exibir grandes áreas superficiais, de modo a tornar mais elevada a possibilidade de sua interação com os voláteis. Por exemplo, a sílica gel porosa é um material que exibe grandes áreas superficiais (cerca de $120\text{m}^2/\text{g}$), o que torna apropriada a sua utilização como substrato para a imobilização de moléculas, de modo a resultar em dispositivos sensíveis a substâncias voláteis. No entanto, para valores mais baixos de frequência a sílica, que não possui cadeias capazes de realizar

movimentos livres, não apresenta a mesma resposta dielétrica que os polímeros. Em nossa patente de invenção, são indicadas formas de modificação da superfície da sílica por meio da imobilização de moléculas, alterando assim suas propriedades, de modo que sensores construídos com base em sílica modificada possam responder de forma distinta quando expostos a diferentes voláteis, permitindo seu uso, por exemplo, em sistemas de olfação artificial.

16. Há em geral várias maneiras de conseguir a imobilização de moléculas na superfície da sílica, dentre as quais estão aquelas que envolvem a formação de ligações químicas covalentes com as moléculas adsorvidas (Sagiv, 1983), os processos de polimerização *in situ*, ou ainda a utilização de técnicas de automontagem. Muito embora os exemplos abaixo correspondam à silanização da sílica com o N-2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano (TriMS), para a funcionalização da sílica porosa também poderão ser utilizadas outras moléculas que possuam cadeias longas, contendo grupos silano em uma extremidade e na outra um grupo funcional ou não, e tais compostos podem apresentar boas respostas dielétricas no processo de interação com voláteis. No exemplo abaixo, devido à existência do grupo funcional amina é possível a formação de novas ligações da molécula já imobilizada com outras moléculas, tais como exemplo, ácidos carboxílicos.

17. A inexistência de suficientes estudos teóricos e experimentais anteriores faz com que o comportamento das propriedades dielétricas dos materiais resultantes da imobilização de moléculas na superfície da sílica não possa ser antecipadamente prevista. Na verdade, essas propriedades são determinadas por vários fatores, tal como a complexa relação entre a natureza química do material e sua morfologia, o valor da temperatura, a presença de solventes, dentre outros.

Exemplo 1: Silanização da sílica gel porosa

18. Inicialmente, 1g de sílica gel porosa Aldrich (60/250-400) foi transferido para um balão de 25mL que foi mantido em um forno a vácuo à temperatura de 150°C durante 45 minutos, com a finalidade de remover a maior parte da água adsorvida. Em seguida, a superfície da sílica gel foi limpa por sucessivos banhos com uma solução de metanol-tolueno (5mL: 5mL) por 10 minutos e em tolueno (10mL) por mais 10 minutos (um filtro de papel para separar a sílica das soluções em cada etapa). A reação de silanização (Cheung, 1994) ocorreu após a adição de 1mL do silanizante, N-2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxissilano (TriMS) a essa solução de tolueno contendo a sílica gel limpa. A mistura foi mantida sob agitação lenta durante quatro dias, e a suspensão formada, que apresentava um aspecto levemente leitoso, foi aquecida sob refluxo durante uma hora a uma temperatura de 120°C para possibilitar que novas ligações fossem formadas entre a sílica e o TriMS. A partir de então, o solvente foi removido da sílica pela utilização de um filtro de vidro poroso. Em seguida, o material foi lavado no próprio filtro com 20mL de tolueno, e depois com 20mL de metanol. A partir de então, o material ainda no filtro foi transferido para o interior de um dessecador a baixa pressão e mantido durante um dia à temperatura ambiente. O material por fim obtido foi transferido para um pequeno saco plástico e mantido em um ambiente seco até o seu uso na preparação de pastilhas, ou para a imobilização de outras moléculas.

19. Devido à presença do grupo terminal amina na sílica silanizada, pode ocorrer a sua condensação com moléculas que possuam um grupo funcional “carboxílico”, e neste caso em particular a reação deve envolver a formação de um sal bastante estável.

Exemplo 2: Imobilização do poliestireno sulfonado na sílica silanizada

20. A descrição do procedimento para a imobilização do poliestireno sulfonato na sílica pode ser encontrada na literatura (Rubner, 1996). Inicialmente, foi preparado o volume de 20mL de uma solução na concentração em 2mM de poliestireno sulfonato (Aldrich, EUA, PM 70.000) utilizando-se água deionizada. A solução homogênea assim formada foi mantida sob agitação magnética lenta durante um dia. Em seguida, essa solução foi filtrada em um filtro de vidro poroso e o seu pH ajustado para o valor 1,5, utilizando-se HCl. Essa solução de poliestireno sulfonato foi mantida em um recipiente de vidro e ao abrigo do calor e da luz, até o momento de seu uso.

21. Um volume de 5mL da solução acima foi transferido para um balão de 25mL, ao qual foram acrescentados aproximadamente 300mg da amostra do Exemplo 1. O material foi mantido sob agitação magnética lenta por 10 minutos, sendo então a separação do material sólido da solução realizada em um funil de placa porosa. Em seguida, no próprio filtro diversos banhos foram realizados na sílica, utilizando-se um total aproximado de 50mL de água destilada e deionizada. O material filtrado foi mantido em um dessecador à baixa pressão e à temperatura ambiente por 18 horas. Por fim, o material resultante apresentou uma cor amarela opaca suave, semelhante ao poliestireno sulfonato na sua forma de pó.

Exemplo 3: Imobilização do ácido behênico na sílica silanizada

22. Uma solução 10mM de ácido behênico (Aldrich, EUA) foi preparada em 10mL de metanol e transferida para um balão de 25mL. Nesse balão foram acrescentados 300mg da amostra da sílica silanizada retirada do dessecador. A mistura foi mantida sob agitação magnética lenta por aproximadamente 48 horas à temperatura ambiente e, a partir de então, a porção sólida foi separada pela utilização de um filtro

de vidro poroso sob vácuo e lavada com a quantidade de 50mL de metanol em porções sucessivas. Esse material foi mantido em um pequeno recipiente dentro de um dessecador até o seu uso na preparação de pastilhas.

Exemplo 4: Imobilização do “Alaranjado de Metila” na sílica silanizada

23. Dentro de um béquer de 50mL contendo 20mL de água deionizada levemente aquecida foi preparada uma solução na concentração molar de 2mM de alaranjado de metila (Merck, Alemanha). A partir de então, esta solução foi acidificada com HCl para um valor de pH próximo de 3,5, o que fez sua cor se tornar um vermelho profundo. Após ser filtrada em um filtro de vidro poroso, a solução foi transferida para um béquer de 50mL, ao qual foram acrescentados 300mg da amostra do Exemplo 1. Nesse mesmo instante, a mistura teve a sua cor transformada em alaranjada, refletindo em certo grau a basicidade do grupo terminal amina imobilizado na sílica.

24. O pH da solução foi então mais uma vez ajustado para um valor em torno de 4, pela adição de HCl, com o objetivo de manter o grupo terminal amina protonado de modo a facilitar a ligação iônica com o grupo sulfona do alaranjado de metila. A mistura, que voltou a apresentar a coloração vermelha, foi mantida sob agitação lenta durante 15 minutos. O material sólido foi removido da solução por meio de filtração a vácuo em funil de vidro poroso, e lavado com a quantidade aproximada de 200mL de água para remover as moléculas orgânicas não adsorvidas na sílica modificada.

Exemplo 5: Imobilização do ácido carmínico na sílica silanizada

25. Dentro de um béquer de 25mL contendo 10mL de metanol foram acrescentados 9,8mg de ácido carmínico (Merck, Alemanha) na forma de pó. Essa mistura na concentração de 2mM e de cor vermelha foi

mantida sob agitação magnética lenta por aproximadamente 30 minutos, quando ainda sob agitação magnética, foram acrescentados 300mg da amostra do Exemplo 1, sendo a agitação mantida por cerca de 50 minutos adicionais. O material sólido foi separado da solução por meio de um vidro poroso e, nesse mesmo filtro, foram realizados diversos banhos utilizando a quantidade de 100mL de metanol para remover as moléculas de ácido carmínico ainda não adsorvidas na sílica modificada. Após seco no próprio filtro, o material resultante em forma de pó foi transferido para um recipiente de vidro e mantido em um dessecador até o seu uso na preparação de pastilhas.

26. Um provável mecanismo dessa reação de imobilização envolve a produção de um sal a partir do grupo ácido carboxílico. Além disso, devido à presença de vários grupos hidroxilas no ácido carmínico, certamente haverá uma forte interação destes grupos com as hidroxilas da sílica gel que não se tornaram silanizadas. Essa interação que ocorre por meio da formação de várias pontes de hidrogênio possibilita um vínculo significativamente forte do ácido carmínico com a sílica gel porosa. Como resultado da formação de várias pontes de hidrogênio entre o ácido carmínico e a sílica gel porosa, a molécula orgânica imobilizada passa a ter bastante reduzido o número de seus graus de liberdade para uma resposta, o que irá dificultar a influência que um campo elétrico alternado poderá ter ao polarizar essa molécula. Assim, devido a essa restrição na sua mobilidade, pode-se esperar que a resposta dielétrica deste material não seja tão intensa, possuindo dessa forma características bastante distintas quando em comparação com os outros sistemas de moléculas imobilizadas nesta patente, uma vez que essas últimas possuem em princípio liberdade maior para se orientarem em resposta a um campo elétrico alternado aplicado.

Método e construção de dispositivos

27. Os dispositivos sensores de voláteis orgânicos podem ser construídos com base naqueles materiais que possuam as propriedades descritas anteriormente, como alguns dos indicados nos Exemplos de 1 até o 5. Pastilhas de sílica gel porosa com moléculas imobilizadas na sua superfície são preparadas ao pressionar aproximadamente 10mg de sílica modificada pelo uso de um pastilhador de construção própria. Foram aplicadas pressões em torno de uma tonelada, durante aproximadamente dois minutos. Devido ao formato do pastilhador, as pastilhas obtidas têm aproximadamente 6mm de diâmetro. Após a formação da pastilha (1), a sua conexão com eletrodos metálicos (4) pode ser facilmente realizada mediante o uso de cola (ou tinta) condutiva (2) que contenha na sua composição partículas de prata, acetato de etila e algum aglutinante. Os dispositivos assim construídos têm os seus elementos apresentados na Figura 1. Os eletrodos metálicos (4) rígidos do dispositivo permitem que eles sejam facilmente conectados em soquetes apropriados (3), tais como aqueles que normalmente são destinados à aplicação em componentes eletrônicos.

28. Na Tabela 1 se encontram as denominações dos sensores construídos com base nos materiais e métodos apresentados nesta patente, e que serão citados nas etapas seguintes quando na detecção e classificação de voláteis.

Material Imobilizado na sílica	Denominação
(nenhum)	Si
Alaranjado de Metila	MeO
N-2 aminoetil-3-aminopropil-trimetoxissilano	TMS
Poliestireno Sulfonado	PSS
Ácido Carmínico	AcCarmínico

Ácido Behênico	AcBehenico
----------------	------------

Tabela 1

Resultados preliminares na interação com voláteis

29. O sensor baseado na imobilização do laranja de metila foi conectado a um multímetro digital ajustado na função de capacitância e mantido suspenso por meio de um suporte fixo para a exposição a voláteis. Foi utilizado um procedimento no qual um *erlenmeyer* por vez, contendo aproximadamente 10mL de solvente, era posicionado abaixo do sensor durante um minuto, de modo a permitir a interação com o volátil, e então removido por três minutos. Foram utilizados diferentes *erlenmeyers*, cada um contendo o solvente do volátil específico a ser testado (metanol, etanol, acetato de etila e acetona) à temperatura ambiente. Neste procedimento, as medidas dos valores de capacitância foram registradas de forma repetida em intervalos de dois segundos no próprio multímetro digital. O resultado correspondente está registrado no gráfico apresentado na Figura 2.

30. Pode ser observado nessa figura que, em cada caso de exposição, as curvas da resposta do sensor à interação com a substância volátil não apenas exibem um comportamento de crescimento e decréscimo exponenciais, mas também que, de forma aproximada, a capacitância do sensor volta a seu valor inicial, ao ser removido o volátil. Esse processo ocorre com sensibilidade bastante elevada, como demonstrado pelo fato de que neste mesmo gráfico pode ser observada a existência de mudanças em torno de 400% do valor inicial da capacitância.

Interação dos sensores com voláteis padrão

31. Neste tópico serão indicados os resultados da interação de alguns voláteis com os sensores construídos com base nos materiais obtidos pela imobilização de moléculas orgânicas na superfície da sílica, conforme apresentado anteriormente nos Exemplos de 1 a 5.

32. Utilizando um sistema gerador de voláteis de construção própria, foram produzidos voláteis para o teste dos sensores. A temperatura do sistema foi estabilizada em torno de 22°C e os voláteis preparados consistiam em uma mistura de 0,5L/min de ar contendo o solvente evaporado acrescido de mais 0,5L/min de ar ambiente. A umidade desse ar ambiente no momento das análises era em torno de 60%RH. A concentração final obtida para cada volátil está indicada na Tabela 2.

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

Tabela 2

33. O método empregado para avaliar a resposta dos sensores confeccionados envolveu uma sequência de etapas que se inicia pela purga dos voláteis existentes na câmara do sensor, conforme descrito no diagrama apresentado na Figura 3.

34. Nesse processo, a purga se faz pela renovação de ar da câmara do sensor, por meio de uma bomba que estabelece uma baixa pressão na região do sensor de análise, o que tornará mínima a concentração de outros compostos nesse mesmo ambiente.

35. A variação da capacitância dos diversos sensores em resposta à exposição a cada um dos voláteis produzidos foi devidamente registrada de forma automatizada em intervalos de quatro segundos, e os valores obtidos foram simultaneamente transferidos do multímetro digital para um computador por meio de uma das suas portas de comunicação, o que permitiu a construção dos gráficos apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

36. Em todas as sequências apresentadas, os valores de capacitância foram normalizados de modo a permitir uma melhor comparação entre uma curva e outra. Como referência, foi utilizado o valor inicial da capacitância no momento imediatamente anterior a exposição do volátil, denominado como “ C_0 ”. Após normalizadas, as medidas obtidas na interação com os voláteis de etanol, acetona, acetato de etila e metanol foram todas sobrepostas, como indicado nas Figuras 4, 5, 6 e 7. Pode ser observado nessas curvas que os sensores exibem respostas distintas quando da interação com voláteis distintos. Como exemplo, no caso do sensor MeO (curvas em vermelho) ocorre um aumento nos valores de capacitância quando da interação com o etanol e metanol, sendo, porém, um decréscimo observado quando da exposição à acetona e ao acetato de etila.

37. Um diagrama bastante conveniente para a representação destas medidas em uma espécie de análise discriminatória pode ser construído ao se representar os valores da resposta de cada sensor em um gráfico polar. Nesse tipo de diagrama, cada um dos seis sensores utilizados é representado por seu eixo específico, e em cada eixo é marcado um único ponto que representa a intensidade de interação do sensor para um volátil em particular. As curvas obtidas ao se conectar todos os pontos é o chamado diagrama polar, cuja forma pode ser diretamente associada ao volátil usado na interação, e assim facilmente reconhecida, permitindo uma rápida identificação por uma simples

inspeção visual. O diagrama apresentado na Figura 8 foi construído ao se utilizar uma média de dois valores normalizados da capacitância medida após cinco minutos do início da interação com o volátil específico.

38. Desse modo, ao se comparar um diagrama com outro, por meio do seu formato dos polígonos correspondentes, podem ser observadas diferenças que permitem identificar o volátil utilizado, em um método simples de realizar uma análise classificatória de voláteis.

39. Em um outro experimento utilizando o sensor MeO, durante a exposição a variações de umidade entre 75%RH e 10%RH além da capacitância foi feito o registro simultâneo da componente dissipativa “D”, parâmetro que reflete a capacidade da perda de energia acumulada no dispositivo. O resultado correspondente, que é apresentado na Figura 9, indica que a componente dissipativa “D” é relativamente significativa neste dispositivo. Isso indica que a componente dissipativa é um sinal de resposta que pode ser também utilizado no processo de detecção de substâncias voláteis.

REIVINDICAÇÕES

1) Sensor capacitivo de voláteis orgânicos baseado em dielétrico poroso funcionalizado, **caracterizado por** ter o seu material poroso funcionalizado pelo composto orgânico N-2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxissilano (TriMS), sendo construído no formato de pastilhas compactadas (1), e funcionamento de capacitor elétrico.

2) Sensor capacitivo, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado por** possuir moléculas orgânicas imobilizadas de poliestireno sulfonado, ácido behênico, alaranjado de metila, ou de ácido carmínico na superfície do material poroso de sílica utilizado.

3) Sensor capacitivo, de acordo com as Reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** possuir eletrodos (4) e cola ou tinta condutiva (2) adequadamente posicionadas na pastilha porosa (1), para o procedimento de medida das suas propriedades dielétricas (capacitância, resistência elétrica residual, dissipação elétrica ou impedância elétrica), em resposta a interações com voláteis.

DESENHOS

28

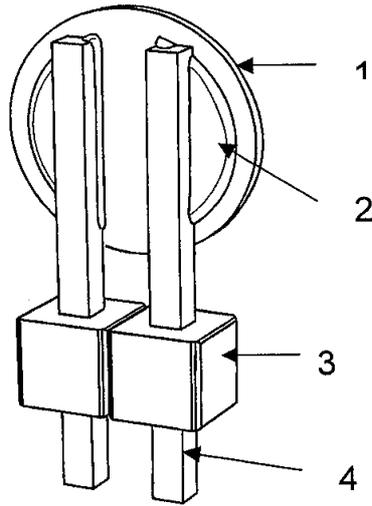


Figura 1.

~~U P P E
Procuradoria
Geral~~

29

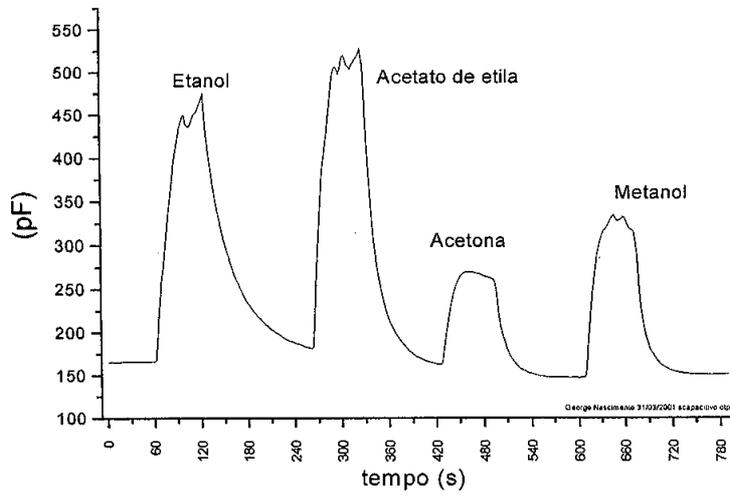


Figura 2.

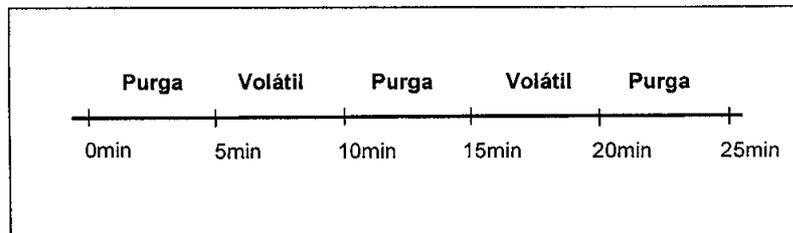


Figura 3.

U F P E
Procuradoria
Geral

30

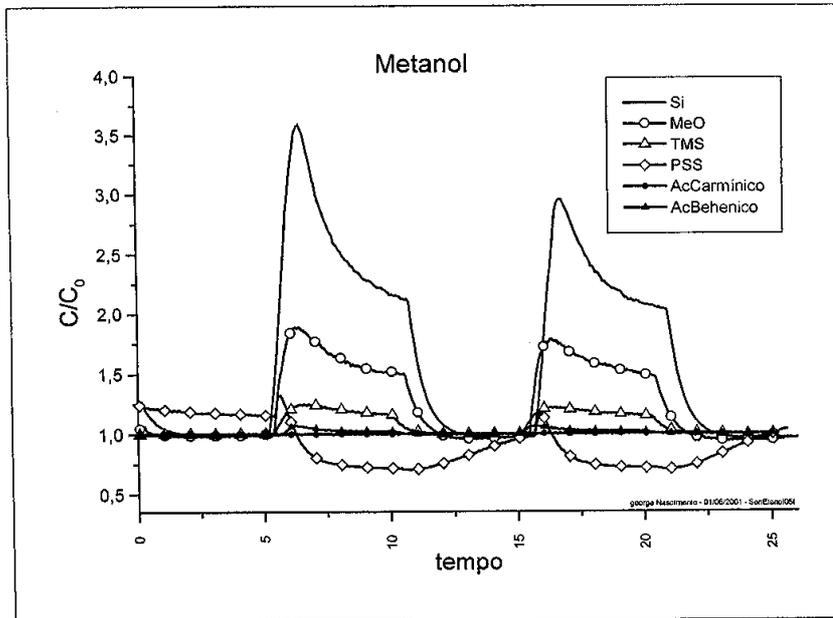


Figura 4.

UFPE
Progradoria
Geral

31

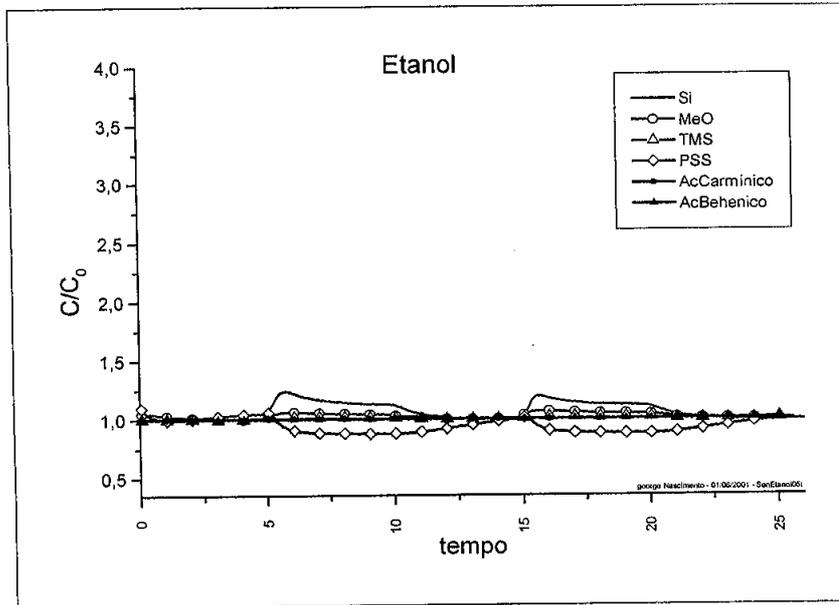


Figura 5.

~~UFPE
Procuradoria
Geral~~

32

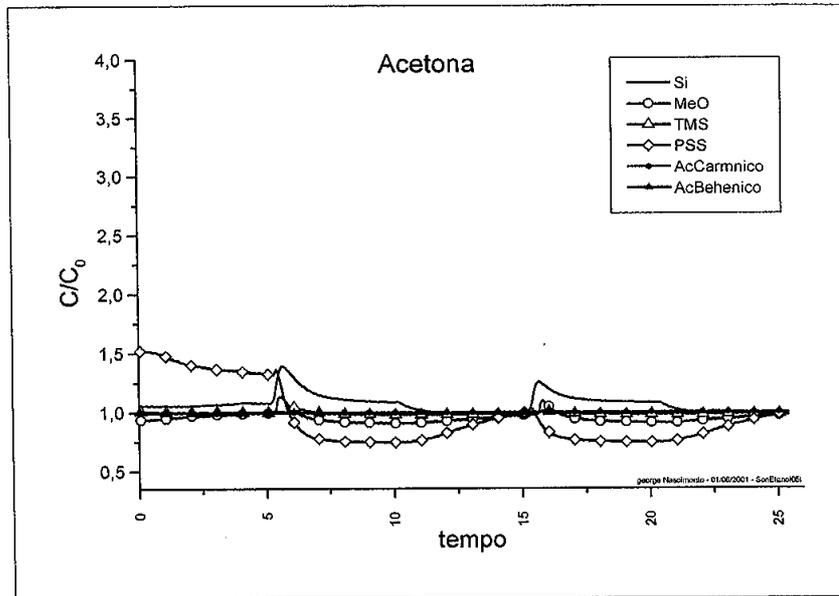


Figura 6.

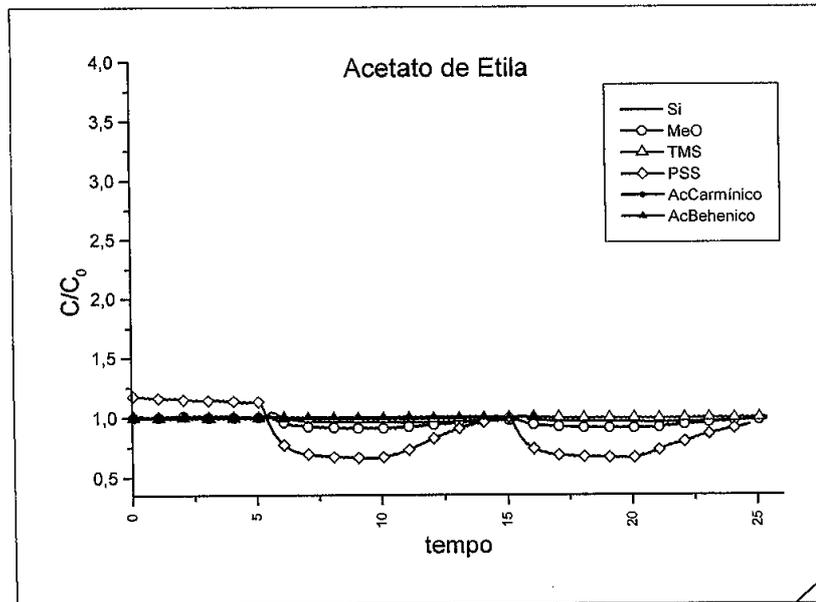


Figura 7.

U F P Z
Procuradoria
Geral

33

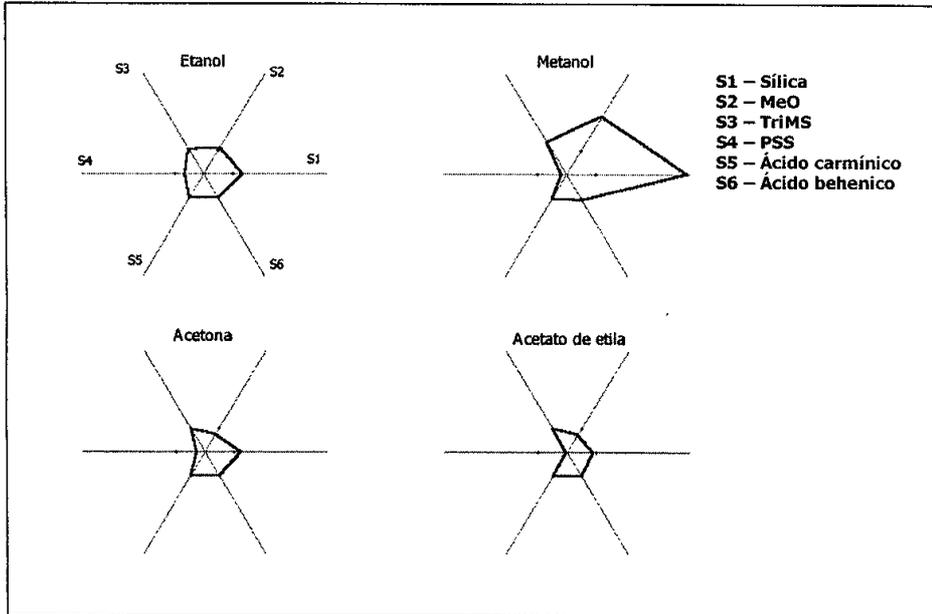


Figura 8.

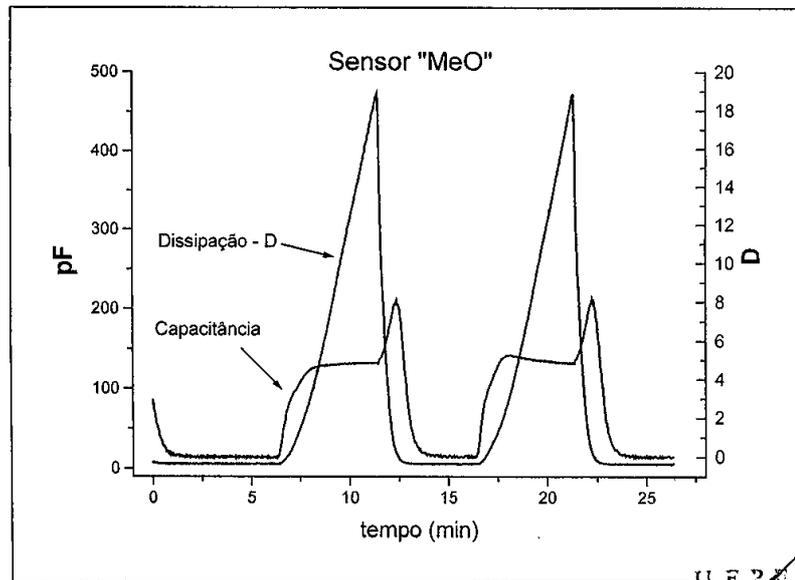


Figura 9

UFPE
Procuradoria
Geral