

# A Ciência Imitando o Corpo Humano

Antonio Riul Jr

*EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, CP 741, CEP 13560-970, São Carlos (SP).  
e-mail: toto@cnpdia.embrapa.br*

## Resumo

Uma língua eletrônica a base de filmes ultrafinos de diferentes materiais, utilizando medidas de espectroscopia de impedância, tem se mostrado mais eficiente do que dispositivos semelhantes encontrados na literatura, que utilizam membranas lipídicas ou vidros condutores em medidas potenciométricas, ou diferentes metais como eletrodos de trabalho em voltametria. Essa língua eletrônica apresenta elevada sensibilidade para detecção e diferenciação de paladares e bebidas comerciais, sendo que em alguns casos essa distinção é realizada abaixo do limite de percepção biológico. A simplicidade de aquisição e análise dos dados experimentais elevam o potencial de aplicação deste dispositivo em diversas áreas.

## 1 Compreendendo uma língua eletrônica

O desenvolvimento de sensores gustativos artificiais é atualmente um desafio factível e altamente desejável pelas indústrias de alimentos, bebidas e farmacêutica, devido à possibilidade de monitoramento contínuo de produtos, e ainda da não exposição de seres humanos a substâncias tóxicas ou de paladar desagradável.

O paladar é o menos conhecido dos sentidos humanos e há controvérsias na literatura a respeito de que as células receptoras respondam de maneira seletiva ou mais ampla a um determinado gosto, uma vez que, vários mecanismos de percepção estão envolvidos neste processo de reconhecimento [1-10].

Existe ainda uma substituição contínua de células e conexões nervosas na língua, onde a terminação nervosa de uma papila gustativa se solta de uma célula velha conectando-se a uma nova, sem afetar a percepção de paladar, ou seja, o açúcar será sempre doce. Essa renovação ininterrupta de células aumenta a complexidade do sistema gustativo, tornando difícil a compreensão exata de como o cérebro identifica o que a boca está experimentando.

Por outro lado, apesar dessa complexidade há consenso de que o sistema biológico não consegue discriminar substâncias individuais presentes em bebidas ou alimentos, agrupando toda a informação recebida em padrões distintos de resposta, que são codificados em paladares pelo cérebro. Esse conceito, conhecido por seletividade global, implica na habilidade de classificar grandes quantidades de substâncias em diferentes grupos (doce, salgado, azedo, amargo,...). Por exemplo, o ser humano reconhece sem dificuldades chá e café, mas poucas pessoas sabem que estas bebidas são sistemas líquidos complexos compostos por mais de mil moléculas distintas. O mesmo não ocorre com os sentidos de visão, audição e

tato que, a princípio, respondem a apenas uma quantidade física, como por exemplo luz em estímulos visuais e onda sonora no caso auditivo.

Deseja-se, portanto, que o desenvolvimento de um sensor gustativo esteja baseado no reconhecimento do paladar, e não na discriminação de substâncias. Logo, a especificidade deixa de ser um requisito fundamental neste tipo de aplicação sensorial. Os materiais transdutores não necessitam estar combinados a uma determinada espécie química para o reconhecimento do líquido em estudo, pois dependendo do meio em que se encontram estarão em contato com várias, sem a obrigatoriedade de interação química com alguma em particular.

A maioria das “línguas eletrônicas” encontradas na literatura utiliza potenciometria [11-18] ou voltametria cíclica [19-21] como princípio de detecção. Esses dispositivos empregam um conjunto de unidades sensoriais que não são seletivas às espécies químicas no sistema de medidas, mas que por sua vez geram um padrão de resposta que pode ser associado com as características ou qualidades da amostra analisada. Os dispositivos potenciométricos operam em função da carga medida em membranas lipídicas positiva e negativamente carregadas, limitando o número de substâncias detectáveis a íons e outras espécies carregadas. A utilização de voltametria cíclica em sistemas líquidos complexos, por sua vez, necessita de compostos que possam ser ativamente oxidados ou reduzidos sobre o eletrodo de trabalho. Além do mais, quando o potencial redox é relativamente baixo (situação típica para análise de águas subterrâneas, por exemplo) o comportamento eletroquímico de eletrodos metálicos torna-se instável e pouco reprodutível [22]. Uma comparação entre línguas eletrônicas voltamétricas e potenciométricas é apresentada por Ivarsson et al. [23]. Apesar dos dispositivos operarem com técnicas fundamentalmente distintas, a habilidade de separar amostras não difere muito entre eles [23].

Apresentaremos o desenvolvimento de uma “língua eletrônica” composta por filmes ultrafinos de diferentes materiais (polipirrol (PPy), um oligômero de anilina (16-mero), ácido esteárico e filmes mistos destes) como unidades sensoriais. O princípio de medida está baseado em espectroscopia de impedância (IP, do inglês “*impedance spectroscopy*”) [24]. As medidas IP são uma ferramenta poderosa para investigar interações entre analitos e os materiais que constituem as unidades sensoriais, dispensando o uso de eletrodo de referência, que pode vir a ser problemático quanto a confiabilidade de medidas, para determinadas aplicações, devido à miniaturização do sistema [25]. Os materiais pertencentes à classe de polímeros condutores (PPy e 16-mero) podem causar um aumento na sensibilidade e seletividade de dispositivos poliméricos, além de servir como matriz de suporte para imobilização de algumas moléculas, ou suprimir reações interferentes em determinados meios [26]. Outra vantagem deste dispositivo com relação aos outros encontrados na literatura é a detecção e diferenciação de substâncias que não formam eletrólitos, como o café e a sacarose, em concentrações molares abaixo do limite humano de percepção. Essa língua eletrônica diferencia ainda substâncias com paladares semelhantes, como por exemplo NaCl de KCl em uma mesma concentração molar, e ainda tipos distintos de café, água, chás, e outras bebidas comerciais.

## 2 Experimental

O sensor é formado através da deposição de filmes finos nano-estruturados sobre eletrodos interdigitados de ouro, ilustrados na Figura 1. Uma máscara formada de um material inerte (nome não fornecido pelo fabricante, e designada como “camada protetora” na Figura 1) é colocada sobre os “pentes de ouro” para garantir que: i) apenas a área útil dos interdigitados esteja sendo coberta com os materiais de interesse; ii) a mesma área dos eletrodos esteja sendo exposta às soluções analisadas.

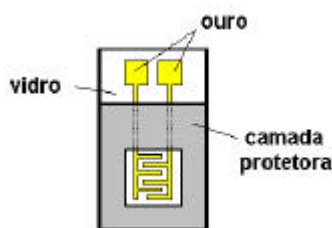


Figura 1: Representação esquemática dos eletrodos interdigitados utilizados.

As unidades sensoriais compondo o dispositivo foram: (1) eletrodos sem filme depositado (para efeito comparativo), e eletrodos cobertos com cinco camadas de filmes Langmuir-Blodgett de (2) 16-mero; (3) PPy; (4)

ácido esteárico (SA, do inglês *Stearic Acid*); e filmes mistos de (5) 16-mero/SA e (6) PPy/SA. Foram testadas duas configurações de eletrodos interdigitados, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Tipos de eletrodos interdigitados utilizados.

	caso 1	caso 2
Nº de dígitos	50	6
Largura do dígito	10 $\mu\text{m}$	1 mm
Espaço entre dígitos	10 $\mu\text{m}$	1 mm
Comprimento do dígito	5 mm	1 cm
Altura do dígito	100 nm	70 nm

A deposição dos materiais foi realizada através da técnica Langmuir-Blodgett (LB) por permitir o controle de espessura dos filmes em escala molecular [27]. Cada camada depositada nos filmes possui espessura de 20 – 25 Å [28,29]. Resumidamente, a fabricação dos filmes é feita espalhando-se a solução contendo o polímero condutor sobre a superfície de água ultrapura. Espera-se de 15 a 20 minutos para evaporação dos solventes, comprimindo a monocamada formada na interface ar/água através de um par de barreiras móveis a uma velocidade constante de 10 mm/min. Quando o filme formado sobre a água atinge uma pressão de superfície de 25 mN/m um programa controla o processo de compressão/descompressão das barreiras, mantendo fixo o valor de pressão em 25 mN/m durante todo o processo de transferência da monocamada da superfície líquida para a superfície de um substrato sólido. Durante a deposição os substratos são imersos e retirados na subfase a uma velocidade de 2 mm/min. Controla-se, dessa maneira, a espessura dos filmes através do número de camadas depositadas. Detalhes sobre a fabricação dos filmes LB podem ser encontrados em [30-33].

Foram analisadas soluções de NaCl (SIGMA), KCl (SIGMA), sacarose (Aldrich) e HCl (Aldrich) no intervalo concentrações de 3mM a 50mM, além de bebidas comerciais (águas minerais, chás de camomila e cafés). As soluções de NaCl, KCl, sacarose e HCl foram preparadas em água deionizada, enquanto os chás e cafés foram preparados colocando-se 200 mL (100°C) de água deionizada sobre 1g de chá, ou 6g de café, durante 5 minutos. O chá e o café foram então removidos e os líquidos resfriados a temperatura ambiente para posterior análise.

Medidas de admitância foram adquiridas com as unidades sensoriais imersas nos líquidos, à temperatura ambiente ( $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ), utilizando um medidor de impedância (HP modelo 4284A Precision LCR meter). Nessas medidas de impedância, analisamos a capacitância (C) do dispositivo devido ao modelo teórico adotado para a análise do sistema em estudo [34].

### 3 Resultados e discussão

Quando o dispositivo é imerso no líquido obtém-se uma resposta elétrica distinta para cada unidade sensorial utilizada, conforme ilustrado na Figura 2.

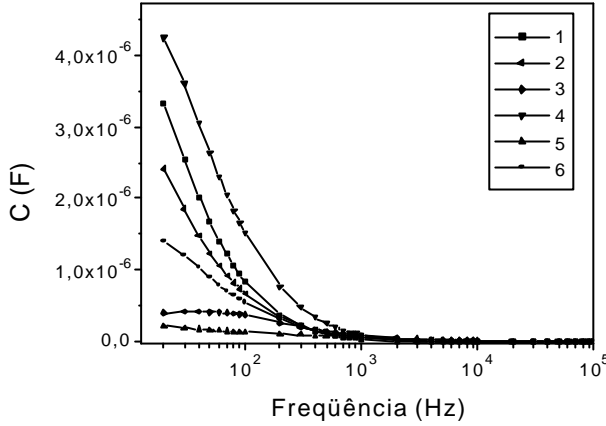


Figura 2: Curvas de capacitância em função da frequência em solução 5 mM de NaCl: 1) eletrodos sem filme; 2) eletrodos cobertos com 5 camadas de 2) 16-mero; 3) PPy; 4) ácido esteárico; 5) filme misto de 16-mero/SA; 6) filme misto de PPy/SA. Eletrodos correspondentes ao caso 1 da Tabela 1.

Observa-se na Figura 2, que a presença dos filmes, apesar de ultrafinos, altera de maneira significativa a resposta dos eletrodos. Cada material interage de maneira particular com a solução na qual está imerso, havendo uma maior separação dos sinais em frequências abaixo de 1kHz. Este resultado é esperado, pois com o aumento de frequência (acima de 10 kHz, dependendo da configuração de eletrodos utilizada), nota-se uma tendência para um mesmo valor de capacitância, que corresponde ao valor da capacitância geométrica dos eletrodos utilizados [34].

Ressalta-se que resultados semelhantes foram obtidos em diferentes soluções nas duas configurações de eletrodos testadas (caso 1 e caso 2 na Tabela 1), como ilustrado na Figura 3. Verifica-se um aumento de sensibilidade do dispositivo com a diminuição da largura e espaçamento dos dígitos.

Em baixas frequências, a diferença de resposta elétrica entre as unidades sensoriais pode ser utilizada como uma “impressão digital” para o reconhecimento das substâncias [35]. Para uma melhor visualização dos dados, apresentamos o valor de capacitância medido em 400 Hz (Figura 4).

Nota-se claramente na Figura 4, que as unidades sensoriais que não são muito sensíveis a um determinado analito, acabam sendo a outro. Por exemplo, com o aumento de concentração molar, a unidade sensorial 2 diferencia o paladar salgado, e não muito bem o doce, ocorrendo o inverso com a unidade sensorial 5. É por este

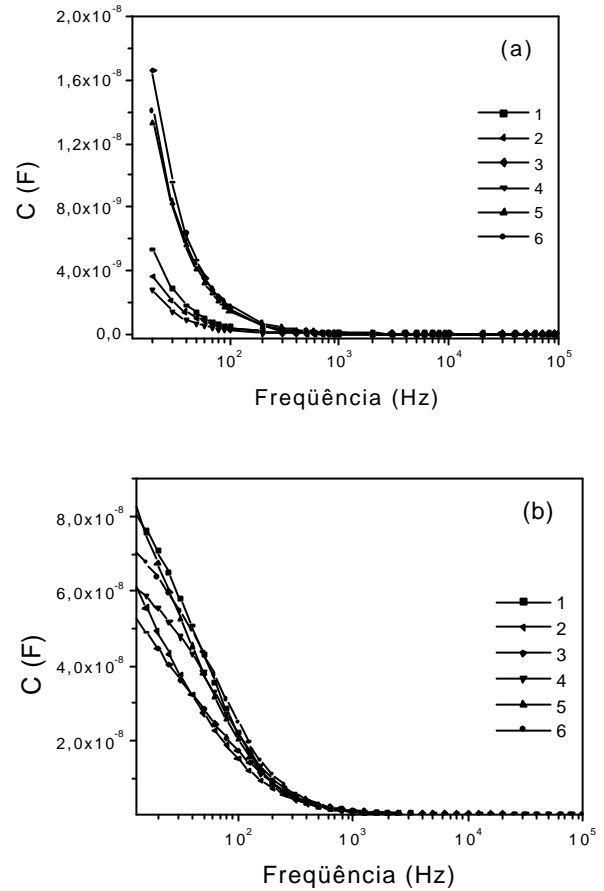


Figura 3: Curvas de capacitância em função da frequência em solução 5mM de NaCl: a) eletrodos correspondentes ao caso 1; (b) eletrodos correspondentes ao caso 2 da Tabela 1. Os números de 1 a 6 no interior da figura correspondem aos eletrodos sem filme 1), e eletrodos cobertos com 5 camadas de 2) 16-mero; 3) PPy; 4) ácido esteárico; 5) filme misto de 16-mero/SA; 6) filme misto de PPy/SA.

motivo que a presença do conjunto acaba sendo importante, pois uma única unidade sensorial pode ter reduzida sua sensibilidade em determinados meios, enquanto outras não. De qualquer maneira, será alterado o padrão fornecido pelo conjunto, facilitando o reconhecimento dos líquidos analisados. Mencione-se ainda que o aumento de concentração molar de determinada substância, apesar de alterar o valor medido, não afeta a “impressão digital” do líquido [35].

Os dados experimentais podem ainda ser correlacionados através de um método estatístico conhecido como Análise da Componente Principal (PCA, do inglês “Principal Component Analysis”) [36]. O PCA indica se determinada amostra é semelhante ou não a outra

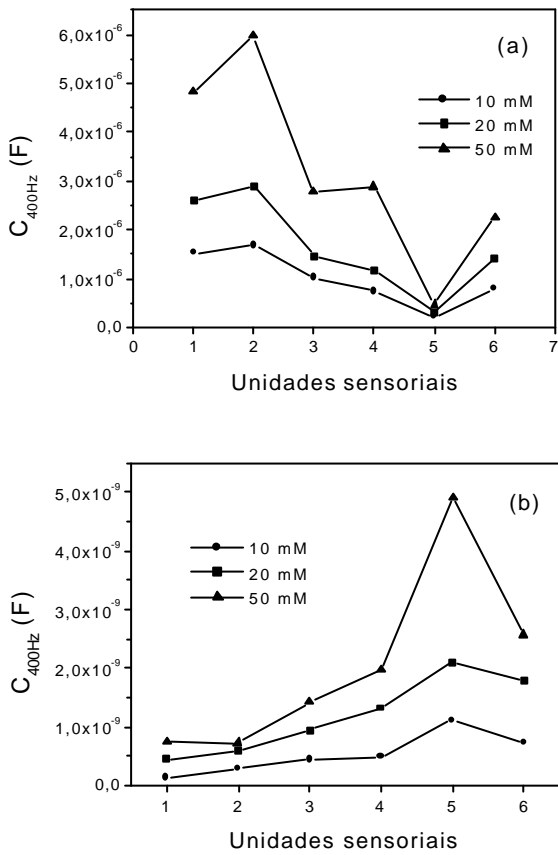


Figura 4: Impressão digital de soluções de: a) NaCl; b) sacarose

através do “score plot”. A importância de cada eixo em um gráfico PCA é expressa em termos de sua respectiva variância, indicando quanta informação é extraída dos experimentos realizados por cada Componente Principal. Geralmente, 70% da variância está contida nas duas primeiras componentes principais. A Figura 5 permite, por exemplo, a visualização direta da distinção entre doce (sacarose), salgado (NaCl) e azedo (HCl) e também a diferenciação entre dois sais (NaCl e KCl) em mesma concentração molar (5mM). Em todos os gráficos PCA foram utilizados os resultados obtidos pelas seis unidades sensoriais. Chamamos a atenção para o fato de que 30 mM é a menor concentração encontrada na literatura, com outras “línguas eletrônicas”, para detecção dos paladares doce e salgado [37], por exemplo, em concentrações abaixo de 10mM, o ser humano não consegue detectar se a água está doce ou salgada (limite de percepção biológico) [1]. Com o dispositivo apresentado essa separação de paladar foi observada, recentemente, em concentrações 1  $\mu$ M, que corresponde à detecção e diferenciação de substâncias em partes por bilhão [38].

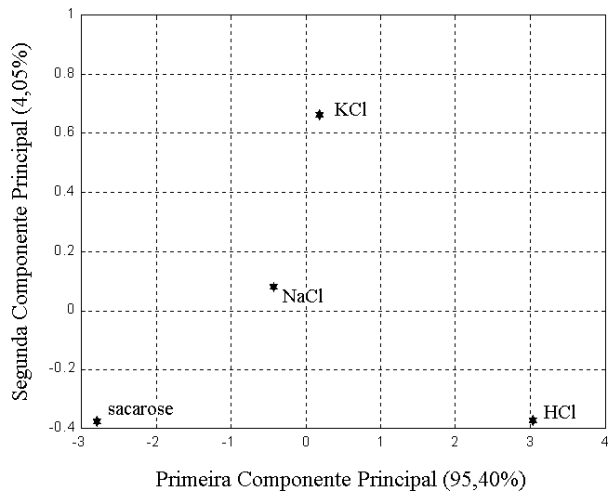


Figura 5: Gráfico PCA diferenciando substâncias com diferentes paladares em mesma concentração molar (5mM).

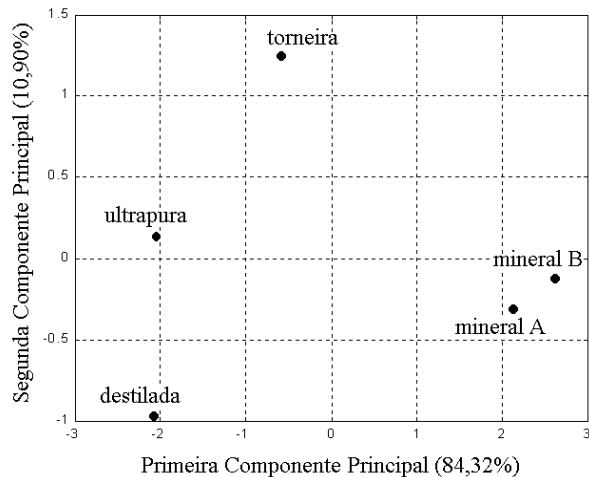


Figura 6: Gráfico PCA distinguindo tipos de água.

Mesmo em casos cuja diferenciação de substâncias seja limitada pela percepção biológica humana, como por exemplo, distinguir água ultrapura (obtida em um sistema Milli-Q) de água destilada, ou entre tipos de água mineral, cujas diferenças entre compostos inorgânicos está em partes por bilhão, o dispositivo tem apresentado ótimos resultados, como ilustrado na Figura 6. Observa-se nessa Figura que a Primeira Componente Principal pode estar associada à quantidade de íons nas águas, ou seja, quanto maior a quantidade de íons em solução, mais deslocado para a direita está o sistema analisado. Uma aplicação em potencial desse sensor seria o monitoramento e classificação da qualidade de água em estações de tratamento, de vital importância para o consumo humano.

Pode também, ser utilizado para detecção de substâncias tóxicas nos drenos de fábricas, que exigem um monitoramento contínuo, principalmente porque o sensor responde simultaneamente a diversas substâncias químicas com elevada sensibilidade.

Ensaio foram realizados para verificar a resposta do dispositivo em bebidas comerciais. A Figura 7 mostra os resultados obtidos em dois tipos de café e dois tipos de chá.

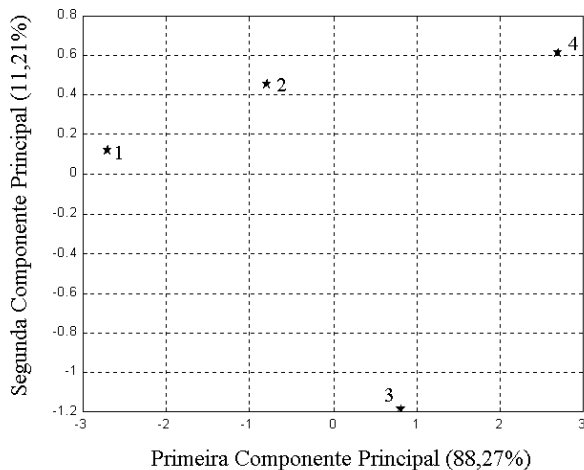


Figura 7: Gráfico PCA diferenciando bebidas comerciais: 1) chá de camomila; 2) chá de camomila com mel; 3) café industrializado; 4) café torrado em casa.

Os chás de camomila (industrializados) se distinguem pelo fato de um ser de camomila e o outro de camomila aromatizado com mel, enquanto um dos cafés foi torrado em casa e o outro industrializado. Apesar dessas pequenas nuances entre as bebidas, nenhuma diferença de paladar pôde ser notada nitidamente, ou seja, os chás de camomila possuíam aromas distintos, mas praticamente o mesmo paladar, e entre os cafés era praticamente imperceptível qualquer diferença de paladar entre as amostras para um ser humano não treinado. Um grande problema para garantir a qualidade do café é a diferença do ponto de torra entre os grãos, que altera significativamente as propriedades organolépticas do produto, o que pode ser verificado sem grandes dificuldades pelo sensor.

A elevada capacidade de diferenciação deste sistema pode ser, em parte, atribuída à baixa espessura dos filmes utilizados como unidades sensoriais, pois sabe-se que a sensibilidade de resposta de dispositivos poliméricos decai com o aumento da espessura dos materiais utilizados [39]. Como os filmes são fabricados em escala nanométrica (~12,5 nm de espessura), há uma difusão rápida dos sistemas líquidos nos materiais transdutores, otimizando a aquisição de dados. O sensor tem apresentado, também, boa reprodutibilidade com o mesmo conjunto de unidades transdutoras em um intervalo de um ano [40,41].

A escolha adequada das unidades sensoriais pode vir a ser de grande utilidade em aplicações comerciais específicas, pois um conjunto maior ou menor poderá aumentar a sensibilidade do dispositivo ao padrão de qualidade exigido ou desejado. Sabe-se, por exemplo, que apesar da seletividade individual das células receptoras do nariz humano ser relativamente baixa, a combinação desses receptores causa um aumento de três ordens de grandeza na sensibilidade global do aparelho olfativo [42], e o mesmo princípio tem sido utilizado e adequado ao desenvolvimento da “língua eletrônica”.

## 4 Conclusões

Apesar de ainda se encontrar em desenvolvimento, a “língua eletrônica brasileira” oferece um grande potencial de aplicação comercial e vantagens sobre dispositivos semelhantes encontrados na literatura. O sensor consegue diferenciar sistemas líquidos complexos de maneira simples e rápida, sem a necessidade de análise laboratorial minuciosa, e conseqüentemente de alto custo. Em casos mais complexos (como diferenciar vinhos pelas safras, produtores e tipo de uva), o reconhecimento de substâncias pode ser feito através de recursos computacionais mais sofisticados como as redes neurais artificiais. Os materiais que compõem as unidades sensoriais interagem de maneira particular, mas não específica, com a solução na qual estão imersos, de acordo com suas propriedades elétricas intrínsecas. A diferença de resposta elétrica entre as unidades sensoriais serve como uma impressão digital para o reconhecimento da substância analisada. Como os materiais utilizados não possuem nenhum tipo de afinidade química específica com as amostras analisadas, o sistema imita o conceito de seletividade global, presente no sistema biológico, pois responde simultaneamente a várias substâncias, fornecendo um padrão global que identifica o sistema líquido em análise. Neste sentido, a seletividade deixa de ser um requisito fundamental, o que não impede o dispositivo de diferenciar paladares abaixo do limite de percepção humano, e distinguir de maneira relativamente simples bebidas comerciais com paladares distintos, ou semelhantes, como por exemplo os tipos de cafés e chás analisados. A sensibilidade de resposta do sensor tem sido boa na diferenciação de bebidas até mesmo em casos que seriam praticamente impossíveis de serem realizados por seres humanos, como a diferenciação de águas cujas diferenças entre seus compostos minerais chegam a ser de partes por bilhão, ampliando ainda mais seu potencial de aplicação em diversas áreas de desenvolvimento tecnológico e prestação de serviços.

### Agradecimentos

À FAPESP e a todos aqueles que de maneira direta ou indireta contribuem para o desenvolvimento deste dispositivo.

## 5 Referências

- [1] C. Pfaffman, C. "Handbook of Physiology", Vol 1, ed. J. Field American Physiological Society, Washington DC (1959).
- [2] S.S. Schiffman, *Physiology and Behaviour*, **69**, 147 (2000).
- [3] A. Caicedo, S.D. Roper, *Science*, **291**, 1557 (2001).
- [4] B. Lindermann, *Nature*, **413**, 219 (2001).
- [5] D.V. Smith, R.F. Margolskee, *Scientific American*, **284**, 26 (2001).
- [6] A.M. Rouhi, *Chemical and Engineering News*, **79**, 2 (2001).
- [7] A. Cruz, B.G. Green, *Nature*, **403**, 889 (2000).
- [8] J.A. DeSimone, *Am. J. Physiol. Cell Physiol.*, **278**, C13 (2000).
- [9] G.D. Laing, A. Jinks, *Trends in Food Science & Technology*, **7**, 387 (1996).
- [10] D.E. Walters, *Trends in Food Science & Technology*, **7**, 399 (1996).
- [11] K. Toko, *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 1919 (1998).
- [12] K. Toko, *Sensors and Actuators B*, **64**, 205 (2000).
- [13] S. Baldacci, T. Matsuno, K. Toko, R. Stella, D. De Rossi, *Sensors and Materials*, **10**, 185 (1998).
- [14] H. Sakai, S. Iiyama, K. Toko, *Sensors and Actuators B*, **66**, 251 (2000).
- [15] C. Di Natale, A. Macagnano, F. Davide, A. D'Amico, A. Legin, Y. Vlasov, A. Rudnitskaya, B. Selenev, *Sensors and Actuators B*, **44**, 423 (1997).
- [16] A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, C. Di Natale, E. Mazzone, A. D'Amico, *Electroanalysis*, **11**, 814 (1999).
- [17] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, *Sensors and Actuators B*, **69**, 342 (2000).
- [18] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, A. D'Amico, C. Di Natale, *Sensors and Actuators B*, **65**, 235 (2000).
- [19] F. Winquist, S. Holmim, C. Krantz-Rülcker, P. Wide, I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, **406**, 147 (2000).
- [20] P. Ivarsson, S. Holmin, N.E. Höjer, C. Krantz-Rülcker, F. Winquist, *Sensors and Actuators B*, **76**, 449 (2001).
- [21] C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winquist, I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, **426**, 217 (2001).
- [22] A. Legin, B. Selenev, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, B. Mack, A. Abraham, T. Arnold, L. Baraniak, H. Nitsche, *Czechoslovak Journal of Physics*, **49**, 679 (1999).
- [23] P. Ivarsson, Y. Kikkawa, F. Winquist, C. Krantz-Rülcker, N-E Höjer, K. Hayashi, K. Toko, I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, **449**, 59 (2001).
- [24] J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*, Wiley – Interscience, NY (1987).
- [25] A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, C. Di Natale, A. D'Amico, *Sensors and Actuators B*, **58**, 464 (1999).
- [26] T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, "Handbook of conducting polymers", ed. Marcel Dekker, NY (1998).
- [27] M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films – An introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [28] A. Riul Jr, A. Dhanabalan, L.H.C. Mattoso, L.M. de Souza, E.A. Ticianelli, O.N. Oliveria Jr, *Thin Solid Films*, **329**, 576 (1998).
- [29] S.V. Mello, comunicação pessoal sobre filmes Langmuir-Blodgett de polipirrol.
- [30] A. Dhanabalan, A. Riul Jr, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira Jr, *Langmuir*, **13**, 4882 (1997).
- [31] A. Riul Jr, L.H.C. Mattoso, S.V. Mello, G.D. Telles, O.N. Oliveira Jr, *Synthetic Metals*, **71** (1-3), 2067 (1995).
- [32] A. Dhanabalan, S.V. Mello, O.N. Oliveira Jr, *Macromolecules*, **31**, 1827 (1998).
- [33] S.V. Mello, A. Dhanabalan, O.N. Oliveira Jr, *Synthetic Metals*, **102**, 1433 (1999).

- [34] D.M. Taylor, A.G. MacDonald, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1277 (1987).
- [35] A.Riul Jr, A.M.Gallardo Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, *Synthetic Metals*, **no prelo**.
- [36] K.R. Beebe, R.J. Peel, M.B. Seasholtz, "Chemometrics: A Pratical Guide", John Wiley and Sons, New York (1998).
- [37] K. Toko, *Electroanalysis*, **10**, 657 (1998).
- [38] C.J.L. Constantino, A. Riul Jr, P.A. Antunes, E.C. Venancio, N. Consolin, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira Jr., R.F. Aroca, L.H.C. Mattoso, *resultados não publicados*.
- [39] E. Stussi, R. Stella, D. De Rossi, *Sensors and Actuators B*, **43**, 180 (1997).
- [40] A. Riul Jr, D.S. Santos Jr, K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A.C.P.L.F. Carvalho, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira Jr, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, *Langmuir*, **18**, 239 (2002).
- [41] A. Riul Jr, L.H.C. Mattoso, F.J. Fonseca, D.M. Taylor, S.V. Mello, E.C. Venâncio. *Patente no Brasil* (PI 0103502-9); L.H.C. Mattoso, L. Martin Neto, E.C. Venâncio, F.J. Fonseca, S.V. Mello, A. Riul Jr, D.M. Taylor. *Depósito de patente internacional*.
- [42] E. Kandel, J. Schwartz, T. Jesselt, *Principles in Neural Science*, Elsevier (NY), (1991).