



UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
URI - ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ADRIANA MARCIA GRABOSKI

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES PARA NARIZ
ELETRÔNICO APLICADOS NA DETECÇÃO DE AROMAS
ARTIFICIAIS EM BALAS DE GOMAS

ERECHIM, RS - BRASIL
MARÇO DE 2016

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES PARA NARIZ
ELETRÔNICO APLICADOS NA DETECÇÃO DE AROMAS
ARTIFICIAIS EM BALAS DE GOMAS**

ADRIANA MARCIA GRABOSKI

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI - Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim.

Orientadoras: Dr^a. Clarice Steffens

Dr^a. Juliana Steffens

ERECHIM, RS - BRASIL

MARÇO DE 2016

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES PARA NARIZ ELETRÔNICO
APLICADOS NA DETECÇÃO DE AROMAS ARTIFICIAIS EM BALAS DE GOMAS**

Adriana Marcia Graboski

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI - Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim.

Comissão Julgadora

Prof^a. Dr^a. Clarice Steffens
Orientadora
URI - Erechim

Prof^a. Dr^a. Juliana Steffens
Orientadora
URI - Erechim

Dr^a. Alexandra Manzoli
URI - Erechim

Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni
URI - Erechim

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa
Embrapa Instrumentação

Erechim, 09 de março de 2016

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – ERECHIM.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente é a ele que dirijo minha maior gratidão, Deus, mais do que me criar, deu propósito à minha vida. Vem dele tudo o que sou e o que tenho. Obrigado por ter me direcionado ao caminho certo.

Aos meus pais Delcio e Clarisse que mais do que me proporcionar uma boa infância, formaram os fundamentos do meu caráter e me apontaram os caminhos da vida. Obrigado por serem a minha referência de tantas maneiras e estarem sempre presentes na minha vida de uma forma indispensável. Já agradecendo também ao meu irmão Anderson, que esteve sempre ao meu lado me incentivando e apoiando.

Ao meu namorado Fabiano que representa minha segurança em todos os aspectos, meu companheiro incondicional. Me desculpe se as vezes não estive tão presente, mas meu coração sempre esteve contigo e sempre estará.

Em especial as minhas professoras orientadoras Clarice e Juliana Steffens pela orientação maravilhosa que prestaram, sempre tendo muita paciência e esclarecendo todas as dúvidas que surgiram pelo caminho, sempre me incentivando nos momentos difíceis.

A Alexandra Manzoli por todo o apoio, conselhos, momentos de descontração e por toda a paciência e ajuda ofertada, me faltam palavras para agradecer. Aproveito também para agradecer o pessoal da nanotecnologia por todo apoio e incentivo que me proporcionaram.

Aos meus bolsistas Sandra, Elisiane e Thiago pela ótima ajuda nos trabalhos de laboratório, pelos momentos lá vividos. Vocês fizeram parte disso tudo.

Ao Flávio Makoto, ao professor Claudio Augusto Zakrzewski, a Elisandra Fernandes por toda ajuda e suporte oferecidos.

Não poderia deixar de esquecer das minhas amigas Keli, Aline, Jessica e Vanessa que sem dúvida ficaram para sempre em minha memória. Agradeço a vocês pelo simples fato de terem entrado em minha vida, sem dúvida são e serão sempre especiais para mim.

Á todos os professores, colegas de laboratório, o pessoal da Central de Materiais, a Embrapa instrumentação São Carlos-SP, a Capes enfim, a todos que colaboraram diretamente ou indiretamente com o aperfeiçoamento deste trabalho.

OBRIGADO A TODOS!

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã”

Leonardo da Vinci

Resumo da dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GASES PARA NARIZ ELETRÔNICO APLICADOS NA DETECÇÃO DE AROMAS ARTIFICIAIS EM BALAS DE GOMAS

Adriana Marcia Graboski

Março/2016

Orientadores: Dr^a. Clarice. Steffens

Dr^a. Juliana Steffens

O aroma nos alimentos é considerado um atributo essencial intimamente relacionado a aceitação dos produtos alimentícios pelo consumidor. Neste contexto, a análise da qualidade destes aromas é de essencial importância para a indústria de alimentos. Análises sensoriais utilizando provadores treinados e métodos cromatográficos são os mais empregados na detecção de voláteis de aromas, porém apresentam limitações. Sistemas de narizes eletrônicos utilizando arranjo de sensores de gases têm emergido como uma alternativa promissora para o reconhecimento de voláteis presentes em aromas. Neste estudo, sensores químicos com filme de polianilina (Pani) foram produzidos e utilizados em um arranjo de sensores (nariz eletrônico) para detectar os voláteis em diferentes aromas artificiais: maçã, morango e uva, tão bem como em bala de goma. Os sensores de Pani foram produzidos pela técnica de automontagem com poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) e por polimerização *in situ*, sobre eletrodos interdigitados de grafite (substrato de papel vegetal) e de ouro (substrato de vidro). A Pani foi obtida por meio das sínteses *in situ* e interfacial. O tipo de substrato teve influência na resposta elétrica dos sensores, sendo que os filmes de Pani sobre substrato de papel vegetal exibiram os mais altos e mais rápidos níveis de resposta com melhores valores de sensibilidade e limite de detecção aos voláteis dos aromas. Estes aspectos são atribuídos à morfologia fibrilar mais porosa do substrato de papel, a qual foi revelada com as técnicas de FEG-MEV e AFM. Foi demonstrado com o método estatístico da Análise de Componente Principal (PCA) que os arranjos de sensores usados no sistema de nariz eletrônico foram altamente eficientes na discriminação das concentrações do aroma individualmente e em bala de goma, especialmente sobre o substrato de papel vegetal. O *Loading plot* indicou o filme LbL interfacial como o que teve melhor desempenho na discriminação dos voláteis nos aromas e, o filme LbL *in situ* nas balas de gomas. Assim, o nariz eletrônico mostrou-se como uma ferramenta promissora para análise dos compostos voláteis de aroma em diversos setores da indústria alimentícia.

Palavras-chave: Nariz Eletrônico, Sensores de Gases, Polianilina, Compostos voláteis, Aromas Artificiais, Balas de Goma

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering.

GAS SENSORS DEVELOPMENT FOR ELECTRONIC NOSES APPLIED ON THE DETECTION OF ARTIFICIAL AROMAS IN GUM CANDY

Adriana Marcia Graboski

March/2016

Advisors: Dr^a. Clarice Steffens

Dr^a. Juliana Steffens

Food aroma is considered a sensory attribute closely related to the acceptance of food products by consumers. In this context, the quality analysis of aromas is essential to the food industry. Sensory evaluation using trained sensory panels and chromatography methods are the methods most commonly used for the detection of volatile aromas, but with limitations. Electronic nose systems with gas sensors array have emerged as a promising alternative for the recognition of volatiles in aromas. In this study, chemical sensors based on polyaniline (Pani) films were produced and used in a sensors array (electronic nose) to detect the volatiles in the different artificial aromas; apple, strawberry and grape as well as in gum candy. The Pani sensors were produced by *Layer by Layer (LbL)* technique with poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) and *in situ* polymerization onto interdigitated graphite (tracing paper substrate) and gold (glass substrate) electrodes. The Pani was obtained by *in situ* and interfacial synthesis. The type of substrate influenced the sensor's electrical response, where the PANi films on tracing paper substrate presented the highest and fastest response levels and better sensitivity and detection limits to volatile aromas. These features are attributed to fibrillary morphology more porous of paper substrate, which has been revealed using FEG-SEM and AFM techniques. It has been shown with the statistical method Principal Component Analysis (PCA) that the sensors array used in electronic nose systems has been highly effective in distinguishing aroma concentrations individually and in gum candy, especially on tracing paper. The "Loading plot" indicated the interfacial LbL film had the best performance discriminating volatiles in aromas and the *in situ* LbL film in gum candy. Therefore, the electronic nose presents itself as a promising tool for the volatile compounds analysis in various food industry sectors.

Keywords: Electronic Nose, Gas Sensors, Polyaniline, Volatile Compounds, Artificial Aromas, Gum Candy

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVO GERAL	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 BALA DE GOMA.....	20
3.2 AROMAS	21
3.2.1 Liberação/perda dos aromas	22
3.3 MONITORAMENTO DOS AROMAS	24
3.4 NARIZES ELETRÔNICOS	25
3.4.1 Unidade de detecção - Sensores de gases	28
3.4.1.1 Polímeros condutores	31
3.4.1.1.1 Síntese e deposição da Pani	33
3.4.1.2 Mecanismo de resposta dos sensores de gases	37
3.4.2 Unidade de processamento de sinal e sistema de reconhecimento padrão.....	39
3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE	40
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 DESENVOLVIMENTO DO NARIZ ELETRÔNICO	42
4.1.1 Sistema de detecção	42
4.1.1.1 Confeção dos eletrodos interdigitados de grafite e ouro	42
4.1.1.1.1 Desenvolvimento dos eletrodos interdigitados de grafite (substrato de papel vegetal)	42
4.1.1.1.2 Desenvolvimento dos eletrodos litografados de ouro (substrato de vidro).....	44
4.1.1.2 Métodos de síntese química da Pani	45
4.1.1.2.1 Síntese in situ da Pani	46
4.1.1.2.2 Síntese interfacial da Pani.....	47
4.1.1.3 Métodos de deposição de filme da Pani	48
4.1.1.3.1. Técnica de deposição in situ.....	48
4.1.1.3.2. Técnica de deposição LbL.....	49
4.1.2 Sistema de monitoramento e coleta de dados.....	50
4.1.3 Nariz eletrônico.....	52

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES	54
4.2.1 Resposta dos sensores de gases com filme de Pani	54
4.2.1.1 Respostas dos sensores de gases expostos em diferentes concentrações de aromas artificiais	54
4.2.1.2 Respostas dos sensores de gases expostos a balas de goma	56
4.2.2 Sensibilidade	57
4.2.3 Limite de detecção	57
4.2.4 Reversibilidade	58
4.2.5 Análise de componentes principais (PCA)	58
4.2.6 Análise estatística	59
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS E DOS FILMES DE PANI SOBRE OS SENSORES COM DIFERENTES SUBSTRATOS (PAPEL VEGETAL E VIDRO)	59
4.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)	59
4.5.2 Caracterização por espectroscopia no ultravioleta – Visível (UV-Vis) das bicamadas dos filmes de Pani/PSS	60
4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)	60
4.5.4. Microscopia de força atômica (AFM)	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS E DOS FILMES DE PANI SOBRE OS SENSORES COM DIFERENTES SUBSTRATOS (PAPEL VEGETAL E VIDRO)	62
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)	62
5.1.2 Caracterização por espectroscopia no ultravioleta – Visível (UV-Vis) das bicamadas dos filmes de Pani/PSS	65
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG - MEV)	67
5.1.4 Microscopia de força atômica (AFM)	69
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES	73
5.2.1 Resposta dos sensores de gases com filme de Pani	73
5.2.1.1 Respostas dos sensores de gases à diferentes concentrações de aromas artificiais puros	73
5.2.1.2 Respostas dos sensores de gases expostos à balas de goma aromatizadas artificialmente com diferentes concentrações de aroma	76

5.2.2 Sensibilidade e limite de detecção	80
5.2.3 Reversibilidade	86
5.2.4 Análise de componentes principais (PCA)	90
6 CONCLUSÃO.....	95
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Comparativo dos componentes envolvidos na detecção e identificação dos aromas pelo: nariz humano e nariz eletrônico.....28
- Figura 2:** Representação da estrutura química dos diferentes graus de oxidação da Pani.32
- Figura 3:** Representação esquemática do processo de deposição do filme utilizando a técnica LbL. Os passos 1 e 3 representam a adsorção de um poliânion e polication, respectivamente, e os passos 2 e 4 são as soluções de lavagem.....36
- Figura 4:** Resposta do sensor em resposta a um determinado aroma.....38
- Figura 5:** Fluxograma da visão geral do estudo.41
- Figura 6:** Representação esquemática para obtenção dos eletrodos interdigitados, utilizando a técnica de formação de trilhas com grafite: (a) imagem positiva (substrato de papel com o desenho das trilhas), (b) imagem negativa (substrato de papel com o desenho das trilhas), (c) grafite depositado sobre o tonner e sobre o substrato, (d) eletrodo interdigitado de grafite. ...43
- Figura 7:** Representação esquemática para obtenção dos eletrodos de ouro sobre o substrato de vidro utilizando a técnica de fotolitografia (a) fotoresiste positivo, (b) máscara do padrão, (c) substrato de vidro com partes cobertas pelo fotoresiste, (d) substrato de vidro metalizado, (e) sensor.45
- Figura 8:** Representação esquemática das etapas da síntese *in situ*.46
- Figura 9:** Representação esquemática das etapas da síntese interfacial.47
- Figura 10:** Síntese e deposição do filme de Pani *in situ* sobre o eletrodo interdigitado.....49
- Figura 11:** Representação esquemática da deposição das bicamadas Pani/PSS, por meio da técnica de LbL.50
- Figura 12:** Esquema da placa de monitoramento e o módulo de aquisição de dados o qual era composto por: (V1) fonte de alimentação, (R1, R2) resistores, (D1), diodo, (C1, C2) capacitores, (RG1 LM 317) regulador de tensão, (VR1, VR2, VR3) resistor variável, (SPAP1, SVID2) conectores.51
- Figura 13:** Representação esquemática do sistema de nariz eletrônico composto por: (a) câmara de vidro, (b) sensor de temperatura e umidade, (c) ventilador, (d) agitador mecânico, (e) suporte para bala ou aroma, (f) sensor de gás com filme de Pani, (g) placa de circuito, (h) sistema de aquisição de dados, (i) computador.53
- Figura 14:** Espectros de infravermelho do filme de Pani obtidos com as técnicas: (—) LbL *in situ*, (—) LbL interfacial e polimerização (—) (*in situ*) sobre substrato de papel vegetal.....62
- Figura 15:** Espectros de infravermelho dos filmes de Pani obtidos com as técnicas: (—) LbL *in situ*, (—) LbL interfacial e polimerização (—) (*in situ*) sobre substrato de vidro.....64

- Figura 16:** Espectros de absorção no UV-Vis do crescimento dos filmes LbL de Pani/PSS sobre o substrato de quartzo, sendo a Pani sintetizada pelas técnicas *in situ* (a) e interfacial (b). Os gráficos inseridos mostram a absorção (considerando o pico a 227 nm para a síntese da Pani *in situ* e o pico a 274 nm para a síntese interfacial) como uma função do número de bicamadas depositadas, mostrando a dependência linear. 66
- Figura 17:** Micrografias da superfície do filme de Pani obtida por: LbL *in situ* (a), LbL interfacial (b), *in situ* (c) sobre substrato de papel e LbL *in situ* (d), LbL interfacial (e), *in situ* (f) sobre substratos de vidro, utilizando uma magnificação de 30000 vezes. 68
- Figura 18:** Imagens de AFM em 3D dos eletrodos de (a) grafite e (e) ouro, dos filmes de Pani/PSS obtidos com as técnicas LbL *in situ* (b, f), LbL interfacial (c, g) e do filme de Pani/HCl obtido por polimerização *in situ* (d, h). As imagens do lado esquerdo são sobre substrato de papel vegetal e do lado direito sobre substrato de vidro (área 25 μ^2). 70
- Figura 19:** Resposta dos sensores de gases com filme de Pani/PSS, LbL *in situ* (a, d), LbL interfacial (b, e) e filme de Pani/HCl *in situ* (c, f) com substratos de papel e vidro expostos a diferentes concentrações de aromas comerciais de maçã, morango e uva. Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo. 74
- Figura 20:** Resposta dos sensores de gases com filme de Pani/PSS, LbL *in situ* (a, d), LbL interfacial (b, e) e filme de Pani obtido por polimerização *in situ* (c, f) com substratos de papel vegetal e vidro expostos aos compostos voláteis das balas aromatizadas com diferentes concentrações de aromas artificiais de maçã, morango e uva. Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo. 77
- Figura 21:** Resposta dos sensores de gases com filme de Pani (*in situ*), sobre substratos de papel vegetal e vidro, frente a determinadas concentrações de aromas (maçã, morango e uva) em balas de goma armazenadas por um período de 1 e 20 dias. Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo. 78
- Figura 22:** Reversibilidade dos sensores de gás (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) expostos aos compostos voláteis dos aromas de (■) maçã, (■) morango e (■) uva, utilizando substrato de papel (a) e vidro (b). Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo. 87
- Figura 23:** Reversibilidade dos sensores de gás (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) na detecção dos aromas nas balas de: (■) maçã, (■) morango e (■) uva, utilizando substrato de papel (a) e vidro (b). Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo. 89
- Figura 24:** Gráficos de PCA dos sensores de gás com filme de Pani e substratos de (a) de papel (c) vidro, para os aromas de maçã, morango e uva em diferentes concentrações. Os filmes que contribuem para a discriminação dos aromas são determinados pelos gráficos de *Loading Plot* dos eletrodos (b) de papel e (d) de vidro. 91
- Figura 25:** Gráficos de PCA dos eletrodos (a) de papel e (c) vidro, para as balas de maçã, morango e uva com diferentes concentrações de aroma. Os filmes que contribuem para a discriminação das balas são determinados pelos gráficos de *Loading Plot* dos eletrodos (c) de papel e (d) de vidro. 93

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Exemplos de algumas aplicações utilizando narizes eletrônicos.26
- Tabela 2:** Comparação entre o sistema de detecção de aromas do nariz humano e do nariz eletrônico.27
- Tabela 3:** A raiz quadrada da média da rugosidade (R_{rms}) dos eletrodos de papel vegetal e de vidro e dos filmes de Pani/PSS obtidos com as técnicas LbL *in situ*, LbL interfacial e do filme de Pani/HCl obtido por polimerização *in situ*, sobre ambos os eletrodos substrato de papel vegetal e de vidro.....71
- Tabela 4:** Valores das reduções da resposta elétrica dos sensores em relação aos compostos voláteis das balas de maçã, morango e uva.79
- Tabela 5:** Valores de tensão máxima, sensibilidade (S) e limite de detecção (LD) obtidos da resposta dos sensores de gases com substrato de papel e vidro a diferentes concentrações de compostos voláteis dos aromas de maçã, morango e uva..... 81
- Tabela 6:** Valores de tensão máxima, sensibilidade (S) e limite de detecção (LD), obtidos da resposta dos sensores de gases com substrato de papel e vidro aos compostos voláteis das balas de goma aromatizadas com os aromas de maçã, morango e uva. 83
- Tabela 7:** Equações das retas e os valores de R^2 para os sensores de gases com filme de Pani/PSS (LbL *in situ*, LbL interfacial) e filme de Pani/HCl (*in situ*), utilizando como substrato papel vegetal e vidro aplicados na detecção dos compostos voláteis de diferentes aromas (maçã, morango e uva) e destes aplicados em balas de goma.84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - Microscopia de força atômica

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

DBSA - Ácido dodecilbenzenossulfônico

DMAc - N,N-dimetil acetamida

ESAM - Extração por solvente assistida por micro-ondas

FEG-MEV - Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

FTIR-ATR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada

GC – Cromatografia gasosa

GC/O - Cromatografia gasosa-olfatométrica

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa

GC-MS - Cromatografia gasosa com espectrometria de massa

HCl - Ácido Clorídrico

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

HNO₃ - Ácido nítrico

LbL – Layer by Layer

LC – Cromatografia líquida

LD - Limite de detecção

MDGC - Cromatografia gasosa multidimensional

Pani – Polianilina

PCA - Análise de Componentes Principais

PET - Poli(tereftalato de etileno)

ppm – Partes por milhão

PSS - Poli(estireno sulfonato de sódio)

PVC - Policloreto de polivinila

S - Sensibilidade

SFC - Cromatografia em fluido supercrítico

SPE - Extração em fase sólida

SPME - Microextração em fase sólida

UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta – Visível

1 INTRODUÇÃO

Pressionada pela crescente competitividade no mercado globalizado, a indústria alimentícia necessita aperfeiçoar continuamente os seus produtos visando produtividade e qualidade. A formulação de uma bala, ou até mesmo qualquer outro produto alimentício deve ser bem estudado a fim de que as interações que ocorrem entre os ingredientes não afetem na liberação dos compostos odoríferos, nem mesmo em sua aceitação, percepção e qualidade sensorial como um todo. No setor de balas, a avaliação do perfil, monitoramento do aroma e a sua qualidade são fatores essenciais que levam o consumidor a aceitação ou não do produto (PIZZONI et al., 2015; DÉLÉRIS et al., 2011; YANG et al., 2011).

As balas de goma usam como ingredientes agentes geleificantes, adoçantes, corantes e aromas. Sendo que os aromas são ingredientes essenciais em sua formulação (GARCIA; PENTEADO, 2005; PERICHE et al., 2014). São definidos como substâncias ou misturas de substâncias que possuem propriedades odoríferas ou sápidas capazes de conferir ou intensificar o sabor dos alimentos (ANVISA, 2007). Resultam de um processo dinâmico de uma série de eventos, conhecido como um fator importante na determinação da qualidade do gosto e do sabor de um alimento (MESTRES; BUSTO; GUASCH, 2000).

A avaliação dos aromas alimentícios normalmente é realizada por meio da análise sensorial feita por um grupo de pessoas devidamente treinadas (TEIXEIRA, 2009). No entanto, vários fatores humanos como variabilidade individual, diminuição da sensibilidade devido à prolongada exposição, fadiga e estados mentais variáveis, tornam o método subjetivo, incoerente e imprevisível (BANERJEE et al., 2012).

Devido as deficiências nos métodos de análise sensorial o uso de instrumentos analíticos laboratoriais para a identificação e determinação da autenticidade dos compostos voláteis dos aromas se fazem importantes. Métodos utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), normalmente são utilizados como uma alternativa para a identificação dos aromas (REINECCIUS, 2005). Estes métodos permitem a caracterização química das amostras quanto à qualificação e quantificação dos compostos odorantes presentes (LISBOA; PAGE; GUY, 2009). Porém, possuem desvantagens de serem de alto custo, requerem demanda de tempo, equipamentos complexos e pessoal altamente qualificado (DI FRANCESCO et al., 2001; PIZZONI et al., 2015).

Em contrapartida, novos estudos utilizando nariz eletrônico vem sendo utilizados para reconhecer compostos ou combinações de compostos. Os mesmos se baseiam em um conjunto de sensores químicos (sensíveis a gases e vapores) que detectam os produtos voláteis e em seguida utilizam procedimentos matemáticos avançados para o processamento de sinal com base no reconhecimento de padrões e / ou análise de dados multivariados (CHENG et al., 2015; RODRIGUEZ-MENDEZ et al., 2014).

Diversos sensores têm sido desenvolvidos para utilização em narizes eletrônicos, sendo que a escolha correta do sensor é de fundamental importância para uma bom desempenho (LOUTFI et al., 2015; ZOHORA; HUNDEWALE, 2013). Dentre estes dispositivos os sensores de gases baseados em polímeros condutores são normalmente os mais utilizados em narizes eletrônicos devido a vantagens como: operação a temperatura ambiente, baixo consumo de energia, utilização de materiais baratos, respostas rápidas e seletivas, estrutura química flexível e alta sensibilidade (ESTEVES et al., 2014; FRATODDI et al., 2015).

A polianilina (Pani) é um dos polímeros condutores que vêm sendo amplamente estudado e merece atenção, pois apresenta facilidade de polimerização e dopagem, boa estabilidade química ambiental, mecanismos estáveis de condução elétrica e baixo custo (FRATODDI et al., 2015; LI et al., 2013).

O tipo de síntese, a forma de deposição da Pani, assim como o material (substrato) que será confeccionado o sensor são cruciais e determinantes na resposta deste sensor. Diferentes substratos vêm sendo estudados, tais como o papel vegetal, o Poli (tereftalato de etileno) (PET) e o vidro, por apresentarem boa resposta na detecção de voláteis. O papel vegetal apresenta-se como uma interessante alternativa devido a sua morfologia porosa, baixo custo e boa biodegradabilidade (SARFRAZ et al., 2013). Já o PET é considerado um material de baixo custo e apresenta várias características como resistência à gordura e fungos, boa maleabilidade, dentre outras (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009; STEFFENS et al., 2013). Já o vidro é um substrato que possui a vantagem de apresentar alta rigidez ao ataque químico, baixa porosidade e absorvidade (BAI; SHI, 2007; SMITH; HASHEMI, 2012; CORDEIRO; MONTEL, 2015).

Para melhorar a qualidade dos sensores em termos de resposta é necessário que a camada sensora tenha uma superfície homogênea e uniforme, por isso faz-se necessário estudos das técnicas de obtenção e de deposição da mesma. Dentre as técnicas de obtenção da camada sensora, a polimerização *in situ* é utilizada devido a facilidade de formar filmes finos

diretamente sobre o substrato e utilizar temperaturas baixas de aproximadamente 0°C (TAKAHASHI; ANZAI, 2013). Já a síntese interfacial destaca-se por produzir nanofibras e por ser realizada em temperatura ambiente (± 25 °C) (RAKIĆ; TRIFUNOVIĆ; ĆIRIĆ-MARJANOVIC, 2014).

Neste sentido, o desenvolvimento de um sensor com uma técnica que permita a obtenção de um filme polimérico uniforme resultará em um aumento das características desejáveis (boa reversibilidade, tempo de resposta, sensibilidade, limite de detecção, etc) as quais são desejáveis na atuação de qualquer sensor. Por isso o estudo de diferentes formas de síntese do material polimérico (Pani), formas de deposição, assim como o substrato sobre o qual será depositado este filme são de crucial importância, pois interferem na morfologia da camada sensora, sendo que quanto maior a uniformidade e condutividade deste filme, melhor resposta e desempenho o sensor terá. Sendo assim, se o sensor for fabricado de maneira que apresente boas características morfológicas o mesmo terá boas respostas na detecção dos aromas.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de sensores de gás com filme de Pani para utilização em nariz eletrônico aplicado na detecção dos compostos voláteis em aromas artificiais e destes aplicados em balas de goma.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar diferentes formas de polimerização (*in situ* e interfacial), e deposição (polimerização *in situ* e *layer by layer* (LbL)) da Pani como camada ativa sobre os substratos de papel vegetal e vidro.
- Caracterizar os eletrodos, antes e após deposição da Pani, por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis).
- Desenvolver um nariz eletrônico (*software* e protótipo) para obtenção das respostas do arranjo de sensores de gases com filme de Pani.
- Obtenção da resposta dos sensores de gases na detecção dos compostos voláteis de aromas artificiais de maçã, morango e uva e destes aplicados em balas de goma, para posterior caracterização da resposta destes sensores quanto ao tempo de resposta, sensibilidade, limite de detecção e reversibilidade.
- Avaliar a liberação dos compostos voláteis em balas de goma aromatizadas artificialmente com aromas de maçã morango e uva no tempo de 1 e 20 dias de armazenamento, utilizando nariz eletrônico composto por sensores de gases com filme de Pani *in situ* sobre substrato de papel vegetal e vidro.
- Avaliar a discriminação da resposta dos sensores aos aromas e das balas aromatizadas artificialmente por meio da análise de componentes principais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item será apresentado uma breve revisão da literatura sobre balas de goma, a importância dos aromas na formulação destas balas, métodos de detecção dos mesmos, dando ênfase ao método de detecção que utiliza narizes eletrônicos com arranjo de sensores de gases com filme polimérico. Também será feita uma breve descrição da Pani, tipos de síntese da mesma, formas de deposição sobre o eletrodo, tipos de substratos para confecção dos sensores e seus mecanismos de detecção.

3.1 BALA DE GOMA

Globalmente, produtos de confeitaria respondem por cerca de 39 % do consumo de doces (GODSHALL, 2016). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), (2015), o volume de vendas de confeitos de açúcar no varejo no Brasil, em 2014, atingiu 307 mil toneladas. As pastilhas, balas de gomas e balas mastigáveis foram responsáveis por 34% do volume total (104,7 mil toneladas), seguido de pirulitos (45,3 mil toneladas) e confeitos nutracêuticos (45,2 mil toneladas). O consumo per capita de confeitos de açúcar no Brasil registrou em 2014 um volume de 1,5 Kg por ano contra 2,9 kg dos Estados Unidos e 5,0 kg da Finlândia (ABICAB, 2015).

Segundo, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, na Resolução nº 12 de 1978, denominam-se balas e caramelos as preparações à base de pasta de açúcar fundido, de formatos variados e de consistência dura ou semidura, com ou sem adição de outras substâncias permitidas (ANVISA, 1978). Estas são processadas com diferentes matérias primas e passam por diferentes processos a fim de caracterizar o produto final.

As balas de goma ou gelatina caracterizam-se por serem gomas de corte e consistência firme, com textura elástica, aspecto transparente e brilhante e sabor acentuadamente ácido. São obtidas sob baixa cocção e possuem cerca de 20 % de conteúdo de água. A textura característica das balas de gomas é conseguida devido aos agentes geleificantes adicionados, podendo ser goma arábica, ágar, gelatina, pectina e amidos especiais (PIZZONI et al., 2015; LAZZAROTTO, 2008; GARCIA; PENTEADO, 2005).

As etapas do processamento das balas de goma podem ser resumidas em: preparo da solução de gelatina, mistura dessa solução com xarope de glucose e sacarose antes ou após o

cozimento, retirada do ar pela aplicação de vácuo, adição do ácido cítrico, aroma e corante. A massa é colocada em moldes, permanecendo o tempo necessário nestes para que a umidade e textura sejam atendidas. Após a remoção das balas dos moldes, faz-se uma limpeza das mesmas e então são embaladas (GARCIA; PENTEADO, 2005).

Com potencial de crescimento no mercado, as balas de goma devem atender aos requisitos sensoriais para que se tornem atrativas ao consumidor obtendo assim sucesso de mercado. Os fatores determinantes para a aceitação e preferência dos consumidores em relação às balas de goma são sua textura, boa claridade e brilho, ausência de turbidez e com sabor e aroma atrativos (GARCIA; PENTEADO, 2005; PERICHE et al., 2014; PIZZONI et al., 2015). Alimentos processados, que não mais apresentam o aroma e o gosto original do produto, são rejeitados pelo consumidor (FRANCO; JANZANTTI, 2003). Sendo assim a qualidade das balas de gelatina é crucial para que as mesmas tenham uma boa aceitação no mercado.

3.2 AROMAS

O aroma, assim como o sabor, está intimamente ligado a aceitação e qualidade do alimento. O sabor de um alimento é fortemente influenciado pelo seu aroma. A sensação química provocada com o sabor do alimento é devido a presença de odores de moléculas pequenas e suficientemente voláteis para chegar aos receptores sensoriais durante a alimentação, uma camada de muco dissolve as moléculas assim que elas chegam a estes receptores as quais são percebidas pelo epitélio olfativo do nariz, reconhecendo, assim o alimento característico (FIRESTEIN, 2001; PLUTOWSKA; WARDENCKI, 2007; SANTONICO et al., 2008).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), na Resolução nº 2, de 15 janeiro de 2007, os aromas são substâncias ou misturas de substâncias com propriedades odoríferas e ou sápidas, capazes de conferir ou intensificar o aroma e ou sabor dos alimentos (ANVISA, 2007). Também possuem a função de caracterizar, melhorar, padronizar e/ou reconstituir o aroma/sabor, assim como mascarar aromas e sabores indesejáveis dos produtos e acima de tudo melhorar a qualidade sensorial dos mesmos (FANI, 2015).

Ainda de acordo com a ANVISA (2007), os aromas podem ser classificados em naturais e sintéticos. Os aromatizantes naturais são obtidos exclusivamente por métodos

físicos, microbiológicos ou enzimáticos, a partir de matérias primas naturais, sendo incluídos neste grupo os óleos essenciais, extratos (líquidos e secos), bálsamos e substâncias aromatizantes naturais isoladas. Já os aromatizantes sintéticos são os obtidos por processos químicos e compreendem os aromatizantes idênticos ao natural e aromatizantes artificiais. Existem ainda as misturas de aromatizantes, aromatizantes de reação/ transformação e os aromatizantes de fumaça.

Moléculas com a mesma funcionalidade química básica podem apresentar características organolépticas diferentes. Pequenas mudanças na estrutura química dos aromas implicam em alteração nas propriedades organolépticas, em termos de intensidade, qualidade e limiar de detecção (CHEETHAM, 1993).

Os aromas dos alimentos são resultado de um equilíbrio entre as concentrações dos compostos de aromas que têm natureza química diferente na fase de vapor. Poderá ocorrer uma distorção do perfil do aroma de acordo com a modificação da composição dos alimentos favorecendo ou dificultando a liberação de alguns compostos voláteis (SEUVRE et al., 2007).

3.2.1 Liberação/perda dos aromas

A natureza química dos compostos aromáticos, a composição e a estrutura dos alimentos são as principais características que influenciam a transferência dos aromas dentro dos alimentos assim como em sua liberação. Geralmente os alimentos contêm fase líquida (aquosa ou lipídica), fase sólida e de vapor. A afinidade destas fases com o aroma é que determinará como será a distribuição e liberação destes compostos dentro do alimento na fase de vapor. A natureza dos diferentes componentes não voláteis, tais como proteínas, lipídeos, dentre outros, tem grande influência sobre a retenção dos compostos de aroma por parte das matrizes alimentares (SEUVRE et al., 2006).

Os mono e dissacarídeos podem induzir um aumento na liberação de alguns compostos de aroma especialmente os mais polares (acetato de etilo, acetato de butanoato de etilo, etc), sendo que um efeito oposto é observado para os compostos apolares (2-heptanona, etílicos hexanoato, 2-heptanal, octanal). A liberação dos compostos do aroma também pode ser influenciada por polissacáridos tais como produtos à base de amido. Os sacarídeos no geral afetam não só as propriedades sensoriais do produto, mas também as propriedades de textura da matriz de hidrocolóides, a viscosidade e a atividade de água. Estas propriedades físicas e físico-químicas podem influenciar a liberação e o particionamento dos compostos de

aroma. A disponibilidade dos compostos de aroma diminui na presença de agentes espessantes ou gelificantes. Muitos estudos têm demonstrado que os hidrocolóides alteram além da viscosidade e consistência a intensidade do odor, sabor e aroma, reduzindo-os. A textura dos géis pode afetar diretamente a liberação dos compostos de sabor, pode-se dizer que a difusão de um soluto é inversamente proporcional à viscosidade. Os lipídeos são excelentes solventes para os compostos de aroma, pois diminuem a pressão de vapor dos compostos voláteis e podem influenciar o perfil aromático percebido (GONZÁLEZ-TOMÁS et al., 2007; LUBBERS; BUTLER, 2010; SEUVRE; TURCI; VOILLEY, 2008; SEUVRE et al., 2007).

A liberação dos compostos de aroma dos alimentos é determinado pelo coeficiente de partição entre a fase de ar e a matriz alimentar, enquanto que no retro nasal, é entre a fase de água (saliva) e a matriz alimentar (NAKNEAN; MEENUNE, 2010). A taxa de liberação dos aromas é controlada por dois principais fatores: o fator termodinâmico que governa a volatilidade dos compostos de aroma do produto até que atinja o equilíbrio e por fator cinético que descreve a resistência à transferência de massa do produto para o ar. Estes dois fatores também influenciam como que a taxa de equilíbrio será alcançada (GUICHARD, 2015; PIZZONI et al., 2015). Propriedades intrínsecas da matriz alimentar e fatores extrínsecos como temperatura e pressão também estão envolvidos na taxa de liberação de aroma e no equilíbrio da concentração (PIZZONI et al., 2015).

Uma mistura de equilíbrio dos compostos de aroma faz com que haja a liberação dos mesmos. Todos os compostos dos aromas são relativamente pequenos (<400 Da), sendo que as estruturas químicas destes variam amplamente; eles incluem ácidos, compostos neutros, compostos de enxofre e azoto, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e ésteres (NAKNEAN; MEENUNE, 2010).

As avaliações da liberação de aroma em produtos formulados é um desafio para a indústria, sendo que qualquer alteração que ocorra na formulação deve ser avaliada, pois pode afetar a liberação dos compostos odoríferos voláteis afetando a sua percepção e a qualidade sensorial global. Ao consumir o alimento fatores físico-químicos como coeficiente de partição, volatilidade e solubilidade, assim como fatores fisiológicos (taxa de mastigamento, fluxo de saliva, frequência de engolir) devem ser avaliados. As abordagens de investigação têm apontado a importância da avaliação do perfil de aroma por diferentes métodos (sensoriais, instrumentais, etc) (DÉLÉRIS et al., 2011; GUICHARD, 2015; PENNAZZA et

al., 2013; PICCONE; RASTELLI; PITTIA, 2011; WILSON; BAIETTO, 2009; YANG et al., 2011).

3.3 MONITORAMENTO DOS AROMAS

A identificação, detecção, monitoramento dos odores podem ser realizadas por meio de análises sensoriais, que empregam o nariz humano para medir e observar os efeitos do aroma, no entanto apresentam muitas limitações tais como: o painel de provadores é subjetivo e sofre incoerência e imprevisibilidade devido a variabilidade individual, diminuição da sensibilidade devido à prolongada exposição, fadiga e estados mentais variáveis, além de ser demorado e limitado a compostos que não sejam tóxicos (BANERJEE et al., 2012).

Devido às deficiências dos métodos de análise sensorial, utilizam-se métodos instrumentais como um complemento na avaliação dos alimentos os quais permitem uma análise qualitativa detalhada (WYLLIE, 2008).

Para avaliação das substâncias de aroma é necessário inicialmente a extração/isolamento dos analitos da matriz (PLUTOWSKA; WARDENCKI, 2008). Existem muitas técnicas de extração para a análise de compostos de aroma em produtos alimentares, dentre elas podem-se citar a microextração em fase sólida (SPME), a qual é amplamente utilizada por ser de fácil manuseio; a técnica de extração por solvente assistida por micro-ondas (ESAM) proporciona um extrato do aroma mais representativo do todo e a extração em fase sólida (SPE), que é utilizada em todos os aspectos da química analítica para a limpeza de analitos e para a análise de compostos de aroma que sejam mais polares ou que tenham baixo teor de gordura (ELMORE, 2015a)

Após os compostos serem isolados, utilizam-se técnicas instrumentais para a identificação, as mais utilizadas atualmente são as cromatográficas (ELMORE, 2015b). A cromatografia é um método físico-químico de separação baseada na compartimentação ou na distribuição de uma amostra (soluto) entre duas fases (móvel e estacionária), que estão em contato íntimo. A fase móvel pode ser um gás (GC) ou líquido (LC) ou um fluido supercrítico (SFC). Ocorre então a volatilização do soluto a altas temperaturas no injetor, durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são retidos seletivamente pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes. A interação relativa gerada entre as duas fases é descrita pelo coeficiente de partição (K) ou coeficiente de distribuição (D) (ISMAIL; NIELSEN, 2010). Sendo que as

cromatografias mais utilizadas são: a cromatografia gasosa multidimensional (MDGC), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS), cromatografia gasosa-olfatométrica (GC/O).

Outra técnica que vem sendo investigada atualmente são os narizes eletrônicos que utilizam um conjunto de sensores químicos (sensíveis a gases e vapores) e um algoritmo de reconhecimento de padrões. Normalmente são utilizados na detecção dos aromas, por serem considerados rápidos e não destrutivos na identificação (WEI; WANG; ZHANG, 2015).

3.4 NARIZES ELETRÔNICOS

A utilização dos narizes eletrônicos é proposto tanto para o controle de qualidade como para o controle da perda, liberação e detecção de aromas em alimentos e outras várias aplicações (LOUTFI et al., 2015). É uma técnica que se assemelha ao sentido de cheiro biológico (BOEKER, 2014).

O primeiro modelo de nariz eletrônico foi desenvolvido por PERSAUD; DODD, (1982) por volta do ano de 1980. O mesmo foi definido como "um instrumento que compreende uma matriz de sensores químicos eletrônicos com especificidade parcial e um sistema de reconhecimento de padrões adequados, capazes de reconhecer odores simples ou complexos" (GARDNER; BARTLETT, 1994).

A integração eletrônica de diversos sensores dentro de um conjunto constitui, portanto, uma matriz de sensores, ou assim chamado de nariz eletrônico. Este dispositivo eletrônico é utilizado pois possui as vantagens de ser de: baixo custo, simples manuseio, possuir boa portabilidade, tamanho pequeno, resposta rápida, além de não necessitarem reagentes para as análises e possuírem uma vasta aplicação (ESCUDELOS et al., 2013).

O nariz eletrônico pode ser aplicado nas mais diversas áreas desde os campos da produção industrial e atividades humanas, até diagnósticos médicos, monitoramento do meio ambiente, controle da qualidade de produtos alimentícios, sistemas de segurança, dentre outras. Algumas das aplicações usuais são citadas por Lisboa; Pagé; Guy (2009); Wilson; Baietto (2009); Güney; Atasoy (2015); Schnabel et al. (2015); Zou et al. (2015); Kiani; Minaei; Ghasemi-Varnamkhasti (2016); Lippolis et al. (2016); Sanaeifar et al. (2016); Yang et al. (2016) e podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1: Exemplos de algumas aplicações utilizando narizes eletrônicos.

Setor	Área de aplicação	Tipos de usos e exemplos
Agricultura	Proteção das culturas.	Segurança da terra, fornecimento de alimentos seguros.
	Colheita e armazenamento.	Maturação da colheita, tratamentos de preservação.
	Carnes, frutos do mar e produtos da pesca.	Frescor, contaminação, deterioração.
	Produção vegetal.	Seleção de cultivares, características das variedades.
	Doenças pré e pós-colheita.	Diagnósticos de doenças de plantas, identificação de pragas, detecção de pragas.
Transporte aéreo	Segurança e bem-estar dos passageiros e do pessoal como um geral.	Detecção de materiais explosivos e inflamáveis.
Cosméticos	Produtos de cuidado pessoal Aditivos, fragrâncias.	Desenvolvimento de perfumes e colônias Aperfeiçoamento do produto.
Meio Ambiente	Monitoramento da qualidade da água e do ar.	Detecção de poluição, efluentes, derramamentos tóxicos.
	Controle de qualidade do ar interior. Regulamentos de combate à poluição. Prevenção de fraude contra o consumidor.	Emissões de mau odor, gases tóxicos / perigosos. Controle de emissões de poluentes de fontes pontuais. Confirmação de determinado ingrediente, padrão de conteúdo.
Alimentos e bebidas	Avaliações de controle de qualidade.	Reconhecimento da marca, a consistência do produto, ou seja, características do produto.
	Maturação, contaminação de alimentos.	Condições de comercialização, deterioração, vida de prateleira.
	Características de sabor/odor.	<i>Off-flavors</i> , avaliações de produtos.
Processo de fabricação de alimentos e bebidas	Controles de processo.	Características peculiares do produto como consistência, tempo de cozimento, etc.
	Uniformidade do produto.	Características de aroma e sabor.
	Segurança das condições de trabalho.	Alarmes contra incêndio, gases tóxicos detecção de vazamentos.
Militar	Segurança pessoal, da população militar e civil. Contaminação do produto.	Detecção de materiais explosivos, armas biológicas ou químicas. Controle de qualidade da pureza.
Farmacêutico	Variações nas misturas dos produtos.	Homogeneidade na consistência e uniformidade.
Regulamentação	Proteção do consumidor.	Segurança do produto.
	Proteção ambiental.	Testes de ar, água, solo e contaminações
Pesquisa científica	Botânica, estudos ecológicos.	Funções do ecossistema.
	Engenharia, propriedades dos materiais.	Projetos de máquinas, equipamentos, processos químicos.

Fonte: (LISBOA; PAGÉ; GUY, 2009; WILSON; BAIETTO, 2009).

Além de sua vasta aplicabilidade o nariz eletrônico apresenta outras características relevantes. Algumas características do nariz eletrônico frente ao sistema humano de detecção de odores são apresentados na Tabela 2 (PATEL et al., 2010).

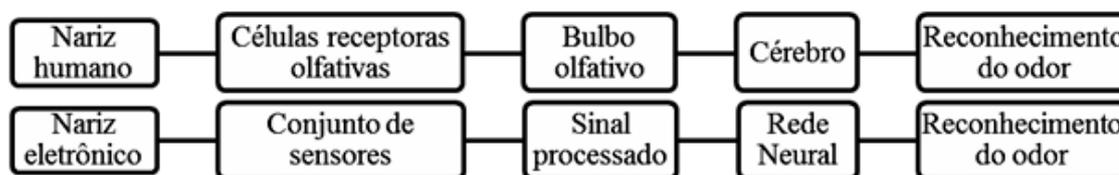
Tabela 2: Comparação entre o sistema de detecção de aromas do nariz humano e do nariz eletrônico.

Nariz Humano	Nariz Eletrônico
<ul style="list-style-type: none"> • 10 milhões de receptores • Saturado • Identifica um grande número de odores • Detecta muitas moléculas específicas • Associado ao som, visão experiência • Pode ser infectado • Limite de detecção ($10^{-12} - 10^{-9}$ g.mL⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> • 5 - 100 Sensores químicos • Persistente • Treinado para cada aplicação • Não consegue detectar moléculas específicas em baixa concentração • Sistema multissensorial • Pode ser envenenado • Limite de detecção ($10^{-7} - 10^{-6}$ g.mL⁻¹)

Fonte: (PATEL et al., 2010; YINON, 2003)

O nariz eletrônico tenta imitar o processo biológico humano de interpretação dos aromas. Os receptores do nariz humano são substituídos pelos sensores, os quais ao entrarem em contato com o aroma interagem com a camada ativa, ou seja, o material de detecção (polímero condutor por exemplo) o qual irá sofrer uma mudança física e/ou química reversível, fazendo com que ocorra alterações nas propriedades elétricas, tais como tensão. Estas alterações são transduzidas em sinais elétricos, que são pré-processados e condicionados por um *software* que após à busca de dados, são identificadas por um sistema de reconhecimento de padrões. No caso do nariz humano este processamento neural e interpretação será realizado no cérebro e então ocorrerá o reconhecimento do aroma, uma ilustração comparativa das relações fundamentais do processo de reconhecimento dos aromas pelo nariz humano e eletrônico são apresentados na Figura 1. Vale ressaltar que no nariz eletrônico o padrão de resposta global é único para uma determinada matriz de aroma, sendo que outra matriz terá um novo padrão global de resposta diferenciado, ou seja, cada matriz terá uma resposta global característica, tudo isto é realizado por meio do treinamento do nariz eletrônico (ARSHAK et al., 2004; DESHMUKH et al., 2015; LISBOA; PAGE; GUY, 2009).

Figura 1: Comparativo dos componentes envolvidos na detecção e identificação dos aromas pelo: nariz humano e nariz eletrônico.



Fonte: (SANTOS, 2012).

De acordo com Vagin; Winqvist (2015) e Ramgir (2013), os sistemas de narizes eletrônicos consistem em três partes integradas:

- a) A unidade de detecção (sensores) que recolhem informações químicas e/ou físicas e transformam em uma unidade mensurável.
- b) A unidade de processamento de sinal, a qual integra respostas durante as medições e, por sua vez proporcionam uma média de sinais.
- c) Sistema de reconhecimento de padrões: os sinais obtidos pelas respostas das medições são recebidos por este sistema que compara a resposta processada com a biblioteca de perfis de substâncias conhecidas.

3.4.1 Unidade de detecção - sensores de gases

A unidade de detecção ou arranjo múltiplo de sensores é uma matriz de elementos sensores capazes de transduzir alterações químicas ou interações em sinais mensuráveis e são considerados a parte mais importante do sistema (KALANTAR-ZADEH; FRY, 2008; RAMGIR, 2013).

Os sensores de gás podem ser divididos em sensores seletivos e não-seletivos. A seletividade de um sensor é caracterizada como sendo a capacidade do sensor em distinguir uma determinada grandeza de entrada, de outra pertencente a uma classe diferente. Já, sensores não-seletivos podem responder a diversos odores e classes ao mesmo tempo (BRATTOLI et al., 2011; DESHMUKH et al., 2015). Os sensores não-seletivos são geralmente organizados em matrizes nos narizes eletrônicos. Não tratam da determinação dos compostos individuais, mas sim de um efeito e/ou seletividade global proporcionado pela

interação das substâncias individuais com os elementos sensores (DEISINGH; STONE; THOMPSON, 2004).

O emprego de sensores que sejam de baixo custo e que apresentem uma resposta rápida e confiável para a detecção de compostos voláteis presentes nos alimentos são cada vez mais estudados e utilizados, por isso a definição dos parâmetros do sensor são essenciais para que se obtenham bons resultados (BRATTOLI et al., 2011). Já em 1994, Gardner; Bartlett, relatavam que os sensores não precisariam ser específicos, deveriam apresentar elevada estabilidade, sensibilidade, reprodutibilidade, reversibilidade, portabilidade e menor tempo de resposta e limite de detecção para que pudessem ser utilizados em narizes eletrônicos. Estes parâmetros são muito influenciados pela forma como estes sensores são confeccionados, portanto, alguns aspectos devem ser levados em consideração na confecção dos mesmos como por exemplo, o tipo de design do eletrodo, o material do substrato, a camada ativa, sua síntese e forma de deposição sobre o eletrodo (MAMISHEV et al., 2004).

A técnica de formação de trilhas (interdigitadas) é um excelente método para o desenvolvimento e design de eletrodos estruturados em substratos como tecido, papel e plástico. Esta técnica está relacionada na diferença entre as propriedades físicas e/ou químicas entre: (i) o substrato e as linhas impressas por um processo convencional ou (ii) entre os substratos e/ou linhas e um fluido (ou vapor). O substrato e as linhas impressas reagem de formas diferentes de acordo com o fluido, que forem expostos. Estas linhas impressas podem ser facilmente removidas, se necessário, em poucos segundos por tratamento ultrassônico, deixando um padrão de material depositado sobre o substrato, cuja forma foi originalmente descrita pelas linhas impressas (HOHNHOLZ; MACDIARMID, 2001).

Os sensores podem ser confeccionados em diversos substratos como por exemplo papel, vidro, PET, dentre outros, por apresentarem boas propriedades.

O papel vegetal tem surgido como uma alternativa bastante interessante e versátil para utilização como substrato devido suas propriedades de: estabilidade dimensional, resistência a gordura e estabilidade a baixas e altas temperaturas (STEFFENS et al., 2013).

O PET também tem sido usado como substrato em sensores interdigitados de grafite. A flexibilidade e baixo custo do substrato permitem com que os sensores possam ser projetados nas mais diversas formas. Outras vantagens são sua grande estabilidade química, facilidade de processamento, resistência química e propriedades mecânicas atrativas a altas temperaturas (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

O vidro também vem sendo utilizado como substrato em sensores pois possui as características de ser um substrato inorgânico, homogêneo, é obtido através do resfriamento de uma massa em fusão. Porém é considerado de maior custo, mas apresenta características importantes como: alta transparência, dureza, inalterabilidade, resistência, baixa porosidade e absorvidade (BAI; SHI, 2007; SMITH; HASHEMI, 2012; CORDEIRO; MONTEL, 2015; MANZOLI et al., 2015).

Escolhido o substrato adequado para a confecção do sensor, são então realizadas as trilhas, as quais utilizam algum material condutor para sua formação. Na técnica de formação de trilhas, os materiais orgânicos condutores mais empregados são o grafite e o carbono negro (STEFFENS et al., 2009a). A dispersão aquosa de grafite é composta de partículas de carbono eletricamente condutoras, sendo que o agente ligante é constituído de baixas concentrações de metal alcali silicatos como o sódio ou potássio (CARANO; POLAKOVIC, 2000). O grafite quando utilizado no eletrodo como material condutivo apresenta vantagens por possuir alta condutividade elétrica e térmica, excelente resistência mecânica, elevada área superficial específica, propriedades físico-químicas contendo uma estrutura cristalina e alto nível de pureza, pois é um material composto apenas por átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes simples e duplas, alternadas (VELOSO; RANGEL, 2009; KIM et al., 2015). O ouro é outro material que pode ser utilizado como material condutor em eletrodos interdigitados, pois apresenta uma ótima condutividade. O processo de construção dos eletrodos interdigitados de ouro usualmente são confeccionados por métodos litográficos, sendo que métodos alternativos como os que usam feixes de laser são considerados de construção mais rápida e com menor custo se comparado aos métodos usuais (MANZOLI et al., 2015).

Após a elaboração das trilhas interdigitadas, é então realizada a deposição da camada sensora, camada ativa. Esta camada é depositada sobre as linhas interdigitadas de grafite ou ouro e interagem com as moléculas de gás do analito, fazendo com que as mudanças causadas no material ativo sejam transformadas em sinais físicos detectáveis como corrente, absorvância, variáveis acústicas ou de massa, dentre outras. (BAI; SHI, 2007).

A resposta dos sensores de gases é controlada basicamente por dois fatores, os quais são responsáveis pela interação analito/gás. Um é o processo de transporte de moléculas de gás para dentro da camada sensível do sensor, ou seja, o gás se adsorve fisicamente no polímero condutor. Já o outro fator de interação que ocorre com a camada sensível, é por

uma interação física ou por uma reação química que leva à modificação da estrutura química do polímero (FRATODDI et al., 2015; LI et al., 2013).

Sensores de gases que utilizam polímeros condutores como camada ativa vem sendo bastante utilizados, pois apresentam alta sensibilidade, baixo custo, boa reversibilidade dentre outras vantagens (BAI; SHI, 2007).

3.4.1.1 Polímeros condutores

Polímeros condutores são compostos orgânicos que possuem como característica estrutural a conjugação de unidades monoméricas, que podem sofrer redução ou oxidação. Eles podem conduzir carga, devido a facilidade com que os elétrons podem ganhar mobilidade entre as cadeias do polímero e são formados por uma série de ligações simples e duplas alternadas. As ligações simples (ligação σ) são consideradas quimicamente mais fortes, enquanto as ligações duplas (ligações π) são consideradas mais fracas. Os orbitais p na série de ligações se sobrepõem uns aos outros, permitindo com que os elétrons possam se mover mais livremente entre os átomos. Estes elétrons podem ser facilmente removidos ou adicionados (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

Os polímeros condutores caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas típicas de comportamento metálico. Por isso, ao contrário dos polímeros comuns, estes materiais são condutores elétricos e não isolantes (BANICA, 2012; PEREIRA et al., 2012; STEFFENS et al., 2010).

Os polímeros podem ser altamente condutores, graças ao processo de dopagem (BAI; SHI, 2007). O polímero é sintetizado na sua forma oxidada, forma condutora, e apenas na presença da molécula de dopante (uma carga / ânion negativa na maioria dos casos) é que a estrutura é estabilizada e a carga neutralizada. O dopante apresenta um portador de carga que remove ou adiciona elétrons da cadeia de polímero e reorganiza-os como polaron ou bipolarons. Quando um potencial elétrico é aplicado, o dopante começa a mover-se para dentro e para fora do polímero (dependendo da polaridade), interrompendo a estabilidade da estrutura do polímero e permitindo a passagem de carga sob a forma de polarons e bipolarons (LANGE; ROZNYATOVSKAYA; MIRSKY, 2008).

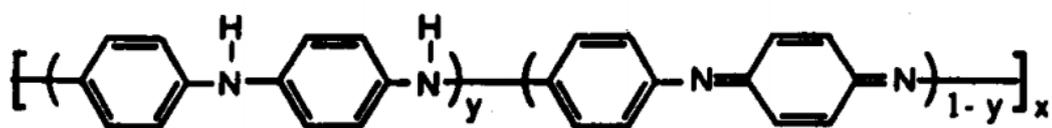
A opção de utilização de polímeros condutores como camada sensível em sensores de gases se deve aos inúmeros fenômenos físicos e eletrônicos que podem sofrer quando expostos ao analito. Estes fenômenos causam mudanças na matriz polimérica tais como

modificações na conformação das cadeias, efeitos de solvatação tanto das cadeias poliméricas como dos contra-íons dos dopantes, atração ou inserção de elétrons, alteração da mobilidade dos portadores de carga e inchamento da matriz polimérica. Estes fenômenos provocam mudanças na resistência as quais são convertidas em sinais elétricos e/ou mecânicos detectáveis (BAI; SHI, 2007; PATERNO; MATTOSO, 1998).

Uma grande variedade de sensores tem sido desenvolvidos usando polímeros condutores como camadas ativas em sensores de gás (BAI; SHI, 2007). Sendo que a Pani vem se destacando entre os polímeros condutores por sua facilidade de polimerização, mecanismos de condução elétrica estáveis, alta estabilidade química em condições ambiente, baixo custo e dopagem química reversível (FRATODDI et al., 2015; MATTOSO, 1996).

A estrutura da Pani é formada pelo arranjo de unidades repetitivas de anilina, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio. Uma fórmula geral da estrutura da Pani é demonstrada Figura 2 (MATTOSO, 1996).

Figura 2: Representação da estrutura química dos diferentes graus de oxidação da Pani.



Fonte: (MATTOSO, 1996).

A Pani é composta por unidades repetidas de espécies y as quais são reduzidas e espécies $y-1$ as quais são oxidadas, sendo que o valor de y pode variar de 0 quando completamente oxidado a 1 quando completamente reduzido. A estrutura da Pani pode sofrer diferentes graus de oxidação e podem ser assim designados: pernigranilina ($y = 0$), nigranilina ($y = 0,25$), esmeraldina ($y = 0,5$), protoesmeraldina ($y = 0,75$), leucoesmeraldina ($y = 1$) (MATTOSO, 1996).

Apesar da existência de cinco estados de oxidação da Pani, somente o estado parcialmente oxidado ou como é conhecido sal de esmeraldina após processo de dopagem passa a se tornar condutora (condutividade $>1 \text{ S.cm}^{-1}$), pois quando a mesma não passa pelo processo de dopagem sua condutividade é bem menor ($< 1 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$), ou seja o sal de esmeraldina é o estado de oxidação em que a Pani, após dopagem, alcança os mais altos valores de condutividade elétrica (FRATODDI et al., 2015).

Os dois fatores mais importantes na determinação da estrutura química da Pani são o estado redox e o nível de dopagem (SONG; CHOI, 2013). A dopagem da Pani ocorre por meio da protonação dos nitrogênios imina na base esmeraldina, onde o ânion do ácido dopante, como por exemplo, o ácido clorídrico (HCl), age como contra-íon, neutralizando as cargas positivas dos prótons, formando um polycation estável, o sal de esmeraldina (STEJSKAL; GILBERT, 2002). A dopagem destes materiais poliméricos gera portadores de carga e também altera a estrutura de banda, que pode induzir ao aumento de mobilidade dos orifícios ou elétrons no polímero dependendo do tipo de dopagem utilizado (ARSHAK et al., 2004).

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por oxidação química ou eletroquímica. A síntese química convencional pode ser realizada usando uma variedade de diferentes agentes oxidantes e dopantes, no caso da Pani a dopagem é feita em meio ácido. As condições de síntese podem influenciar as propriedades da camada ativa, as quais são fortemente dependentes da sua microestrutura e morfologia. Estas propriedades estão relacionadas também com a presença de defeitos, onde podem ser obtidas melhorias, tanto na forma de síntese fazendo com que a Pani apresente maior uniformidade, como na estabilidade e condutividade, sendo que cadeias mais organizadas apresentam melhor reprodutibilidade. Estas características implicam diretamente em alterações no desempenho do sensor (PASCHOALIN et al., 2012).

O desenvolvimento de um sensor com técnicas que permitam a obtenção de um filme polimérico uniforme com propriedades específicas e melhoradas motiva o desenvolvimento de novos métodos de sínteses, processamentos e deposições destes polímeros, para que assim permita-se o controle das propriedades de respostas dos sensores (STEFFENS et al., 2009a; TEPPER; LEVIT, 2000).

3.4.1.1.1 Síntese e deposição da Pani

a) Síntese da Pani

A escolha da síntese e o estado de oxidação da Pani são fundamentais para que se obtenham bons sensores, uma vez que este polímero pode apresentar alterações em suas propriedades físicas e estruturais devido a presença de determinadas substâncias. A síntese química é o método mais comum de polimerização da anilina, pois apresenta o melhor

rendimento (HEEGER, 2001). A polimerização envolve a oxidação direta dos monômeros de anilina por oxidação química. As sínteses mais utilizadas são a polimerização *in situ* e a interfacial (RAKIĆ; TRIFUNOVIĆ; ĆIRIĆ-MARJANOVIC, 2014).

A síntese química convencional (*in situ*) da Pani pode ser conduzida utilizando-se uma solução aquosa de anilina dissolvida em uma solução ácida forte (por exemplo, HCl 1M, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, ácido fluorofosfórico, ácidos funcionalizados como canforsulfônico e dodecilbenzenosulfônico) e uma solução de oxidante (persulfato de amônio, cloreto de ferro, peróxido de hidrogênio, dicromato de potássio, sulfato de cério, entre outros). A partir do momento que o oxidante é colocado sobre o monômero inicia-se o processo de polimerização (PASCHOALIN et al., 2012).

O controle da temperatura durante a síntese é considerado muito importante, visto que este é um fator determinante no tamanho das estruturas da Pani formadas na síntese. Temperaturas mais baixas (aproximadamente 0 °C) de síntese diminuem a taxa de polimerização favorecendo, desse modo, a formação de agregados poliméricos maiores, contudo, com o aumento de temperatura (10 °C - 20 °C, aproximadamente) há uma redução na condutividade. A rugosidade do filme polimérico também é influenciada pela temperatura de síntese do polímero sendo que em temperaturas mais elevadas a rugosidade é maior. Para que haja uma maior homogeneidade e ordenação do filme Pani sobre o substrato, a síntese deve ser conduzida em temperaturas baixas (PASCHOALIN et al., 2012).

Outra técnica que vem se destacando na síntese de polímeros condutores é a síntese interfacial (DALLAS; GEORGAKILAS, 2015). O seu mecanismo de polimerização oxidativa ocorre na interface de duas fases imiscíveis (entre um solvente orgânico e uma fase aquosa), sem a necessidade de agitação, o pH é ácido e pode ser realizada a temperatura ambiente. No caso da polimerização da anilina (monômero), a mesma é solubilizada em solvente orgânico (tolueno, diclorometano, clorofórmio, etc) e o agente oxidante (persulfato de amônio por exemplo), é solubilizado numa solução ácida aquosa (NAJIM; SALIM, 2014; VIRJI et al., 2004).

Quando um íon é transferido na interface entre a água e um líquido orgânico, uma corrente flui através da interface e a diferença de potencial entre as duas soluções é proporcional ao número dos elétrons carregados que são transferidos através da barreira. Portanto uma vez que o monômero (anilina) e o iniciador (oxidante) são separados pela fronteira entre a fase aquosa (ácido/oxidante) e a fase orgânica (monómero/solvente

orgânico), a polimerização ocorre nesta interface, formando as nanoestruturas (nanoagulhas nanofibras ou nanobastões) (DALLAS; GEORGAKILAS, 2015).

Em comparação com a síntese em fase aquosa convencional (*in situ*), a polimerização interfacial possui menos locais de nucleação para permitir a iniciação e propagação da reação de polimerização. Na síntese de fase única (*in situ*), as moléculas do agente oxidante e/ou ácido são misturados em um espaço tridimensional com as moléculas de monômero em solução em massa, sob agitação constante. Cada monômero oxidado, em seguida, pode, potencialmente, criar um centro de nucleação para o crescimento da cadeia polimérica. No entanto, na polimerização interfacial, a interação entre as moléculas de oxidante/e ou ácido e monômeros estão essencialmente limitadas ao espaço da interface aquosa/orgânica, sem qualquer agitação, e a nucleação e propagação de cadeia ocorrem no meio reacional (DALLAS; GEORGAKILAS, 2015).

Resumidamente a polimerização *in situ* apresenta vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido em grande quantidade diretamente no estado dopado (ROTH; GRAUPNER, 1993). Já a síntese interfacial surgiu como uma rota fácil para fabricação de nanofibras de Pani, não dependendo de nenhum dopante específico ou solvente (HUANG; KANER, 2004).

b) Técnicas de deposição dos filmes de Pani

Diversas técnicas de deposição da camada ativa têm sido desenvolvidas a fim de obter filmes poliméricos para os mais diferentes substratos e nos mais diferentes tipos de configurações de sensores (BAI; SHI, 2007).

A deposição é responsável por transferir a dispersão ou material compósito no seu estado inicial líquido sobre um substrato desejado. A qualidade dos filmes obtidos depende do material do substrato, do pré-tratamento da superfície e das propriedades da própria técnica de deposição, a qual influencia a adesão. Várias técnicas de deposição de filmes tais como *drop casting*, deposição camada por camada ou LbL, *inkjet printing*, *spin coating*, *spray coating*, dentre outros podem ser utilizados (KANOUN et al., 2014).

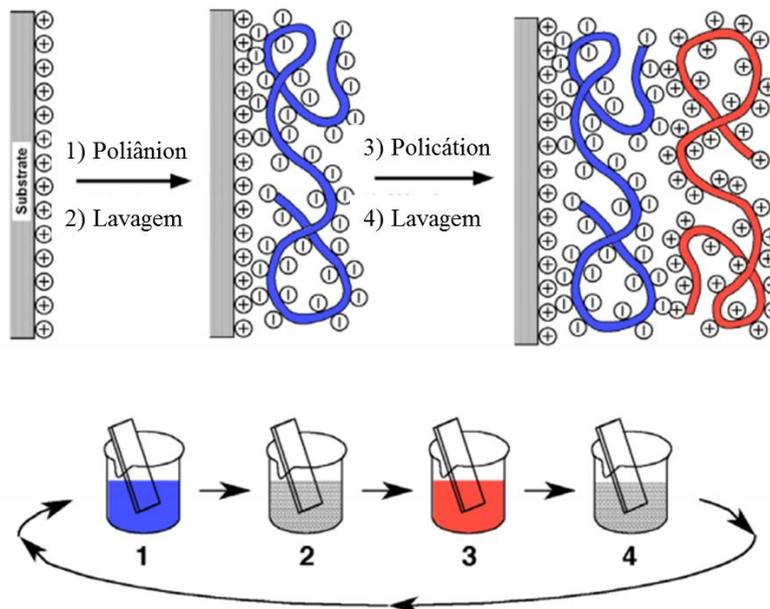
A deposição é responsável por construir uma camada fina do filme polimérico sobre o eletrodo, a qual irá interagir com a substância a ser detectada. Muitos métodos de fabricação destes filmes finos tem sido propostos, entre eles destacam-se a polimerização *in situ* na qual a camada sensora é depositada na superfície do eletrodo simultaneamente à sua polimerização

e a técnica de LbL devido a simplicidade experimental e baixo custo (MANZOLI et al., 2014).

A técnica de deposição *in situ* consiste no recobrimento superficial de um substrato com uma camada fina e homogênea de Pani através da imersão do eletrodo no meio reacional de polimerização do monômero, formando assim um filme polimérico sobre a superfície do substrato. Nesta técnica não se tem um controle da quantidade de polímero a ser depositado (MATTOSO, 1996).

Outra forma de deposição bastante utilizada é a técnica LbL, devido à sua simplicidade e baixo custo experimental (DETSRI; DUBAS, 2013; MANZOLI et al., 2014), ela é capaz de produzir filmes ultrafinos, além de obter estruturas organizadas em nível nanométrico (PATERNO; MATTOSO; OLIVEIRA JR., 2001). Na Figura 3 pode ser vista a representação esquemática do processo de deposição com a técnica LbL.

Figura 3: Representação esquemática do processo de deposição do filme utilizando a técnica LbL. Os passos 1 e 3 representam a adsorção de um poliânion e policátion, respectivamente, e os passos 2 e 4 são as soluções de lavagem.



Fonte: (DECHER, 1997)

Como pode ser visto na Figura 3 o processo de formação de um filme pela técnica LbL consiste alternadamente submergir o substrato em um béquer contendo a solução do policátion e do poliânion, onde a carga do primeiro material a ser depositado deve ser

preferencialmente contrária à do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática, por um determinado período de tempo (geralmente alguns min), formando a 1ª bicamada. O conjunto substrato/monocamada é lavado, entre cada monocamada, em solução aquosa, com intuito de eliminar o excesso de material não adsorvido, seguido de uma etapa de secagem com um fluxo leve de gás inerte, normalmente nitrogênio. Estruturas de multicamadas podem ser construídas repetindo-se as etapas acima, de modo a se obter o número desejado de bicamadas, uma vez que, aparentemente, não há limitações na quantidade de camadas que podem ser depositadas (TRIVINHO-STRIXINO; PEREIRA; LOPES, 2004).

O controle dos parâmetros como o tempo de imersão, pH, e força iônica da solução, podem ser confirmadas por técnicas como a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, onde deve ser observado um aumento da absorbância do material com o aumento do número de bicamadas (DECHER, 1997).

Dependendo das condições de crescimento, da síntese química e da forma de deposição, tipos de nanoestruturas tais como aglomerados de forma irregular, partículas granulares e nanofibras alongadas podem ser formadas (SONG; CHOI, 2013). Estas estruturas geradas no filmes poliméricos permitem assim obter ou não um maior grau de reprodutibilidade, sensibilidade dentre outros fatores determinantes na resposta do sensor (MATTOSO, 1996).

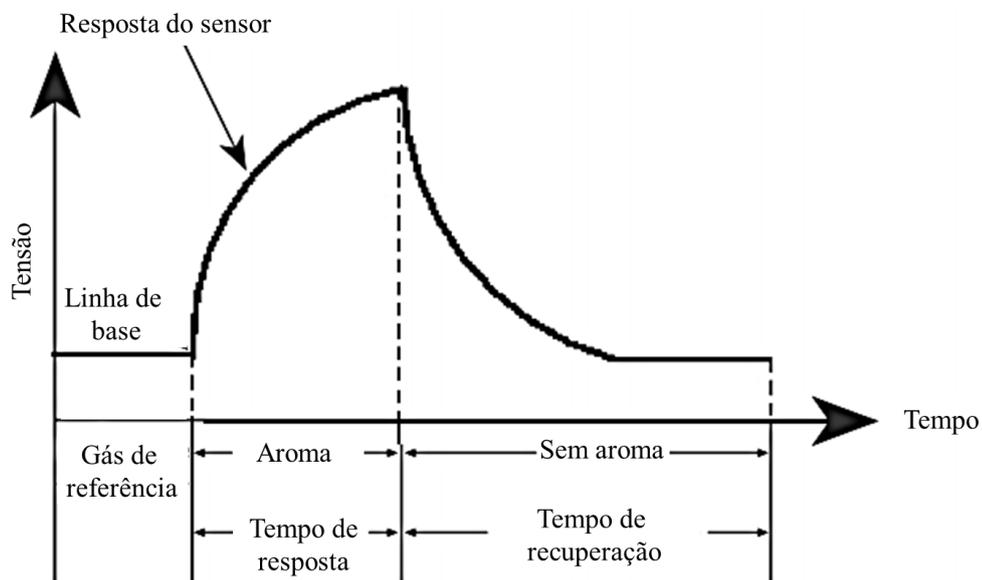
3.4.1.2 Mecanismo de resposta dos sensores de gases

O processo de detecção do aroma pelo sensor normalmente é realizado em duas etapas. Na primeira etapa o sensor é exposto a um gás de referência para a construção de uma linha de base. Posteriormente, o mesmo é exposto ao aroma, sendo que se houverem interações entre o filme (material ativo) e o aroma, ocorrerão alterações no seu sinal de saída, ou seja, o vapor do aroma permeará no polímero fazendo com que o mesmo se expanda, ocasionando alterações físicas e/ou químicas no sinal, até que o sensor atinja um estado estacionário. Estas alterações serão transformadas em um sinal elétrico (tensão por exemplo) que é armazenado como um padrão de resposta. Na segunda etapa, o sensor é exposto novamente ao gás de referência, que fará com que o aroma seja finalmente liberado para fora do sensor e o mesmo retornará para sua linha de base. Cada aroma possui seu padrão próprio de mudança de sinal. Assim, quando o sensor for exposto a outro aroma outro padrão será

obtido e, assim, sucessivamente. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 4 (ARSHAK et al., 2004).

Primeiramente é realizado uma linha de base com o gás de referência. Após, o sensor então é exposto ao aroma, obtendo uma resposta padrão característica, sendo que após um certo tempo de exposição começa a ocorrer saturação do sensor, o mesmo é então retirado da câmara de análise e exposto ao gás de referência para que volte a sua linha de base. (GUTIERREZ-OSUNA et al., 2002).

Figura 4: Resposta do sensor em resposta a um determinado aroma.



Fonte: (ARSHAK et al., 2004)

Segundo Skoog et al., 2008 e Liu et al., 2012, para avaliar o desempenho de métodos de detecção com os sensores de gás, vários parâmetros devem ser considerados:

- a) Sensibilidade: a razão entre a inclinação da curva de calibração e o desvio padrão do sinal analítico a uma dada concentração do analito.
- b) Seletividade: a capacidade de o sensor identificar um gás específico numa mistura de gases.
- c) Tempo de resposta: o período compreendido entre o momento em que a concentração de gás atinge um valor específico necessário para que o sensor gerasse um sinal de resposta.

- d) Reversibilidade: tempo que o sensor leva para retornar ao seu estado original após a detecção.
- e) Reprodutibilidade: os sensores devem apresentar um sinal estável e reprodutível durante um período de tempo.
- f) Limite de detecção: é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança.

3.4.2 Unidade de processamento de sinal e sistema de reconhecimento padrão

A aquisição e coleta dos sinais gerados durante o processo de detecção dos compostos voláteis dos aromas pelo nariz eletrônico é realizado por um sistema de aquisição de dados. Este sistema é responsável por capturar os sinais fornecidos pela matriz de sensores e enviá-los para um *software* adequado que fará o processamento das informações. A aquisição e sistema de controle dos dados podem ser integrados em um único dispositivo, que pode ser um cartão de aquisição de dados, um microcontrolador, um processador de sinal digital, um *data logger* e um computador (RAMGIR, 2013).

Os módulos de leitura e registro de variáveis (*data loggers*), associado a um *software* de aquisição e registro de dados vem sendo bastante utilizado devido sua facilidade de manuseio. O módulo de leitura e registro de variáveis (analógicas, digitais e outras), registram com grande resolução e velocidade. Trata-se de um equipamento de alto desempenho, alta conectividade, facilidade de se configurar e operar. Possui 8 entradas analógicas configuráveis por *software* para sinais de tensão, corrente, termopares. Dispõe ainda de 2 saídas a relé e 8 portas digitais individualmente configuráveis como entrada ou saída. É de fácil uso, não requer treinamento prévio por parte do usuário. Seu prático módulo configurador permite a rápida programação dos parâmetros, bem como a verificação do status. Os *softwares* de aquisição e registro de dados são módulos associados aos *data loggers* que permitem a coleta das aquisições no computador, podendo realizar o registro do gráfico "*on line*" ou em bateladas gerando gráficos históricos.

Já, o algoritmo de reconhecimento de padrões tem por objetivo classificar, identificar e quantificar os analitos de interesse com base em dados armazenados no banco de dados. São usados padrões conhecidos do analito para construir um banco de dados e, então, poder treinar o sistema de reconhecimento de padrões a fim de que os analitos desconhecidos possam ser subsequentemente identificados e classificados (RAMGIR, 2013).

3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Ao se tratar do crescente interesse voltado ao desenvolvimento de sensores de gases capazes de detectar uma variada gama de compostos voláteis de maneira seletiva, precisa e reprodutível, a leitura do estado da arte revelou que a aplicação de nariz eletrônico utilizando sensores de gases com polímeros condutores para detecção dos compostos voláteis de aromas artificiais alimentícios ainda é um assunto incipiente. A situação torna-se ainda mais evidente quando se trata da aplicação do sistema de nariz eletrônico na detecção não só de aromas artificiais alimentícios, mas também destes aplicados em balas de goma.

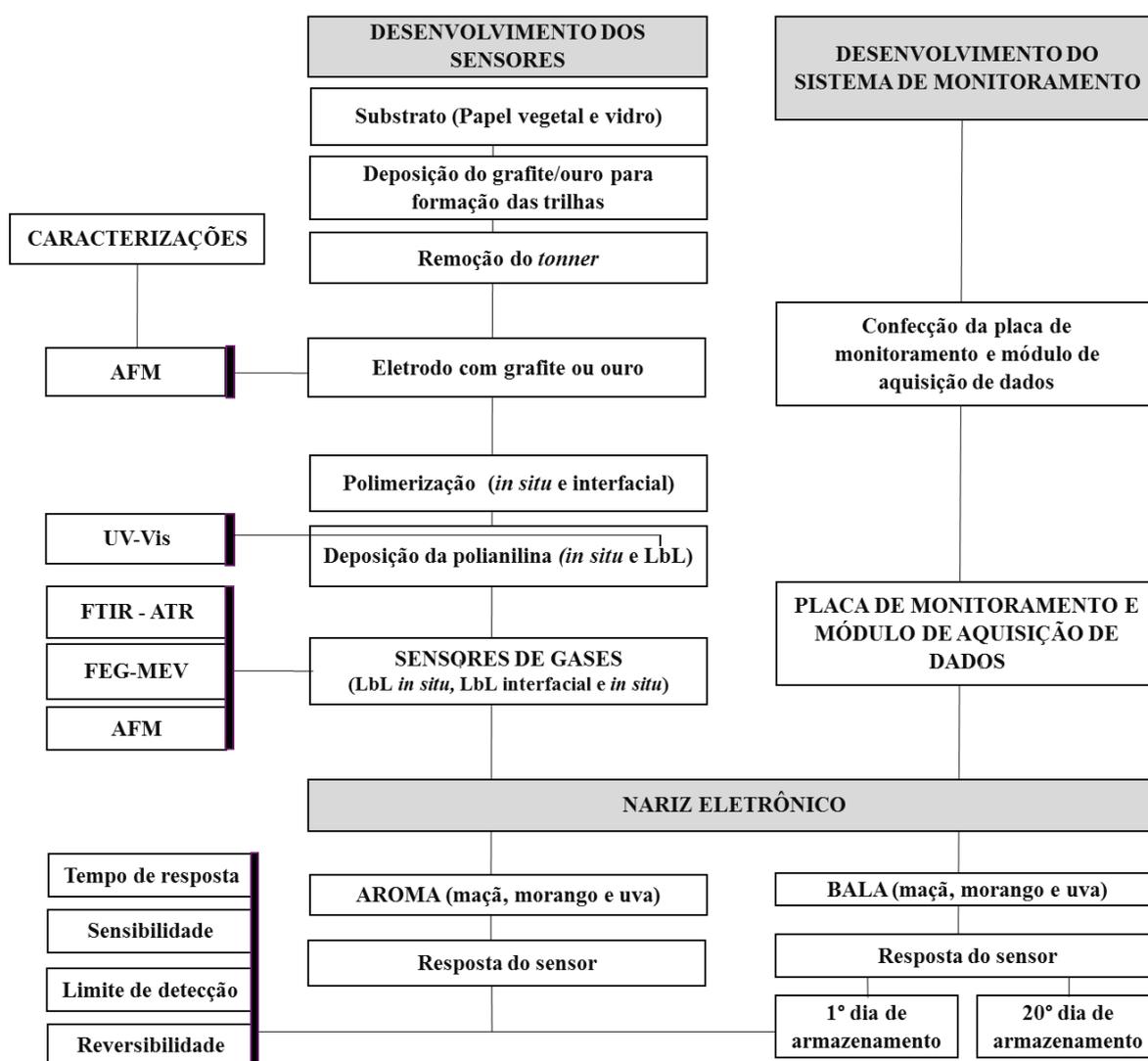
Muitos setores da indústria manipulam as propriedades do aroma de seus produtos utilizando a análise de voláteis como um elemento chave no desenvolvimento de seus produtos, a fim de melhorar o apelo, a qualidade e a valorização da marca. Análises sensoriais utilizando provadores treinados e métodos cromatográficos são as mais empregadas, porém estas técnicas apresentam limitações. Sendo assim o desenvolvimento de narizes eletrônicos utilizando sensores de gases com camada sensora de polímeros condutores vem sendo investigado, devido a apresentarem uma resposta rápida e confiável para a detecção de compostos voláteis presentes em aromas artificiais e em alimentos. O estado da arte revelou que diferentes tipos de parâmetros dos sensores podem ser ainda explorados: sínteses, métodos de deposição do polímero, substratos para a confecção dos sensores, dentre outros parâmetros, sempre tendo em vista a busca por sensores que sejam precisos, reprodutíveis, sensíveis, que tenham um bom limite de detecção, reversibilidade, baixo custo e reposta rápida.

Cabe então ressaltar que há um vasto campo a ser explorado em relação aos sistemas de narizes eletrônicos que utilizam sensores de gases com filme de polímero condutor, principalmente em relação às diferentes sínteses e deposições do polímero e substratos dos sensores, sendo estes aplicados na detecção de compostos voláteis de aromas artificiais em matrizes alimentares, conferindo assim relevância e características de ineditismo a presente investigação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste item serão apresentados o material e métodos utilizados no desenvolvimento do nariz eletrônico (sensores e sistema de monitoramento e coleta de dados), assim como a resposta dos sensores na detecção dos compostos voláteis dos aromas artificiais e destes aplicados em balas de goma. Métodos utilizados na caracterização da resposta dos sensores (tempo de resposta, sensibilidade, limite de detecção e reversibilidade) e na caracterização dos eletrodos (AFM) e dos filmes de Pani dos sensores de gases (UV-Vis, FTIR-ATR, FEG-MEV e AFM). Um esquema das etapas envolvidas neste estudo está ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Fluxograma da visão geral do estudo.



Fonte: O autor

4.1 DESENVOLVIMENTO DO NARIZ ELETRÔNICO

Para melhor entendimento dos métodos envolvidos no desenvolvimento do nariz eletrônico dividiu-se os procedimentos em duas etapas: sistema de detecção e sistema de monitoramento e coleta de dados.

4.1.1 Sistema de detecção

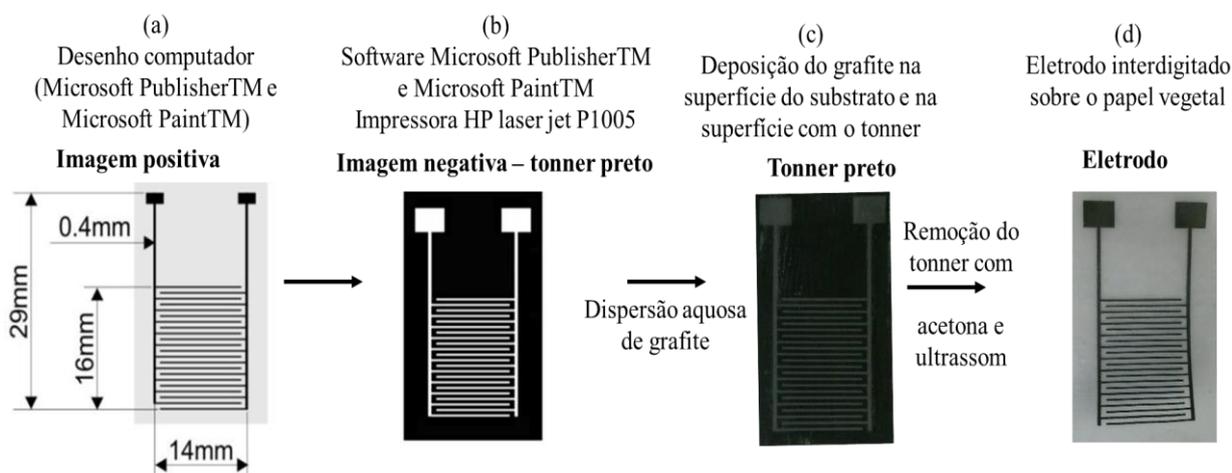
Para a confecção dos sensores foram utilizados dois diferentes substratos (papel vegetal e vidro), sendo depositados sobre eles o material condutor para a formação das trilhas, grafite no eletrodo de papel e ouro no eletrodo de vidro, sendo que este último foi cedido pelo Instituto de Física da USP-São Carlos. Posteriormente foi depositada a camada sensora sobre os eletrodos, utilizando duas técnicas (LbL e polimerização *in situ*), a qual foi obtida por duas diferentes sínteses (*in situ* e interfacial).

4.1.1.1 Confecção dos eletrodos interdigitados de grafite e ouro

4.1.1.1.1 Desenvolvimento dos eletrodos interdigitados de grafite (substrato de papel vegetal)

Os eletrodos interdigitados a base de grafite foram produzidos com o uso da técnica de formação de trilhas, segundo metodologia descrita por Venancio et al. (2008). Como pode ser visto na Figura 6 (a), os eletrodos interdigitados de grafite possuíam uma área retangular de 29 mm por 14 mm, sendo a parte interdigitada destes eletrodos constituída por 11 dedos paralelos com 0,25 mm de largura, separadas por intervalos de 0,5 mm, formando assim 22 trilhas “*Line Patterning*” os quais foram desenhadas utilizando *software* convencional Paint (Microsoft TM), em seguida foram convertidas para uma imagem negativa. Esta imagem negativa foi impressa em papel vegetal com espessura 63 g/cm³ (Schoeller hammer) utilizando uma impressora a laser (HP laser jet P1005). A Figura 6 demonstra uma representação esquemática da obtenção dos eletrodos interdigitados de grafite.

Figura 6: Representação esquemática para obtenção dos eletrodos interdigitados, utilizando a técnica de formação de trilhas com grafite: (a) imagem positiva (substrato de papel com o desenho das trilhas), (b) imagem negativa (substrato de papel com o desenho das trilhas), (c) grafite depositado sobre o *tonner* e sobre o substrato, (d) eletrodo interdigitado de grafite.



Fonte: Adaptado de Venancio et al. (2008)

A parte de trás dos substratos foram protegidos, fixando-se os mesmos com fita adesiva em papel absorvente para impedir o contato com a dispersão aquosa de grafite. As dispersões aquosas de grafite (Aquadag E, Acheson Colloids Company) foram preparadas na proporção de 1:4 (massa: volume) (grafite: água Mili-Q) para posterior deposição e recobrimento sobre as máscaras já impressas sobre o papel vegetal. O processo consistiu em adicionar vagarosamente a água no grafite sob agitação magnética (Festoam 752A) a temperatura constante ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$) por 20 min (STEFFENS et al., 2012).

Após o preparo da dispersão aquosa de grafite depositou-se 3 gotas da solução de grafite sobre a máscara com uma pipeta e, então, espalhou-se a mesma sobre toda superfície da máscara com um bastão de vidro. Após a secagem em estufa (Tecnal - TE-393/1-M) por aproximadamente 30 min, realizou-se uma nova aplicação da solução de grafite sobre a máscara e novamente colocou-se em estufa por 30 min para secagem.

Completa a secagem emergiu-se a máscara em aproximadamente 40 mL de acetona (Merck, 99,5%), durante 30 s em ultrassom (Transsonic 310 – Elma) para remoção do *tonner*. Este processo retirou somente a camada de grafite sobre o *tonner* impresso na máscara, ficando o grafite depositado nas trilhas (VENANCIO et al., 2008). Após a secagem do

eletrodo interdigitado em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$), depositou-se o mesmo em dessecador a vácuo para posterior deposição do filme de Pani.

4.1.1.1.2. Desenvolvimento dos eletrodos litografados de ouro (substrato de vidro)

Os eletrodos litografados de ouro foram cedidos pela Universidade de São Paulo – USP, Instituto de Física de São Carlos. Para a confecção dos mesmos foi utilizada a técnica de fotolitografia, a qual consiste na transferência do padrão/desenho de uma máscara para um substrato através da exposição de polímeros sensíveis à luz, denominados fotoresiste. Nos fotoresiste positivos a energia fornecida pela luz promove a degradação das cadeias poliméricas, enquanto que, nos fotoresistes negativos, ela provoca a ligação cruzada das cadeias (*cross-linking*), reproduzindo padrões em diferentes escalas, designs e geometrias, as quais são utilizadas em aplicações diversas de microeletrônica (DANTAS, 2009; JACKMAN et al., 2001). O procedimento de obtenção dos eletrodos de ouro seguiu a metodologia de Dantas (2009), um esquema geral do processo de fabricação do eletrodo de ouro sobre o substrato de vidro utilizando a técnica de fotolitografia é apresentado na Figura 7.

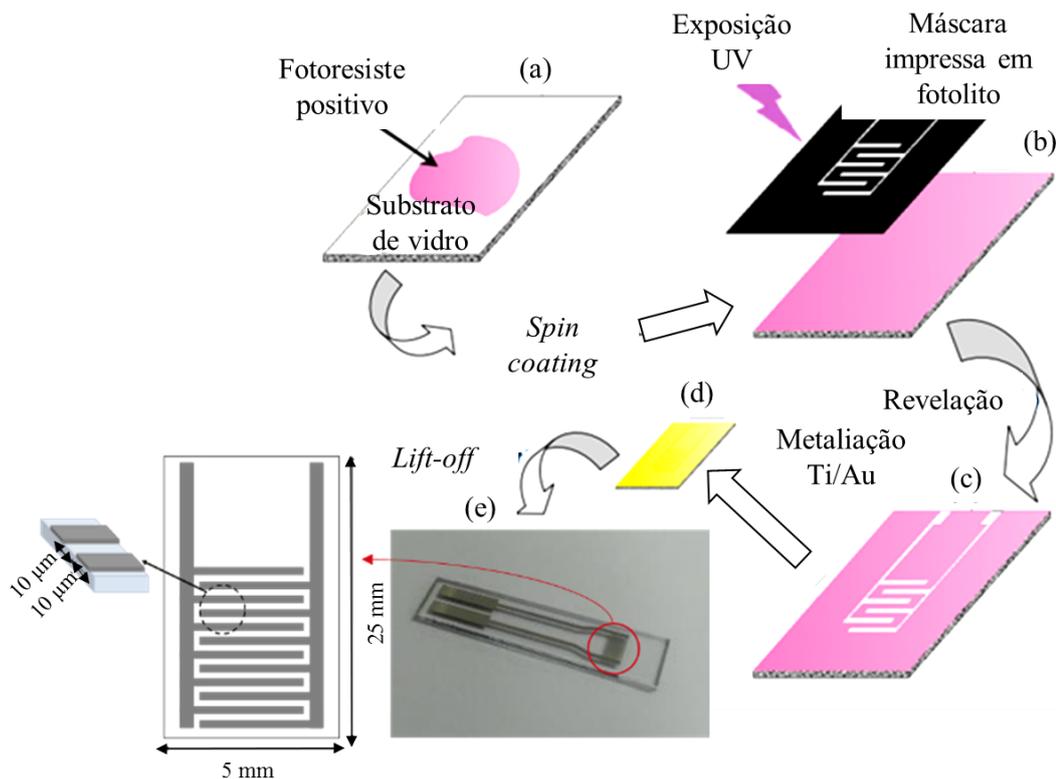
Como pode ser visto na Figura 7 (e), os eletrodos interdigitados de ouro possuíam uma área retangular de 25 mm por 5 mm, sendo a parte interdigitada destes eletrodos constituída por 6 dedos paralelos com 10 μm de largura, separadas por intervalos de 10 μm , formando assim 12 trilhas “*Line Patterning*”.

Primeiramente foi realizada uma limpeza do substrato de vidro para a remoção de eventuais vestígios orgânicos sobre os mesmos. Neste processo, mergulhou-se o eletrodo em um béquer de 50 mL contendo acetona (Merck, 99,5%) por aproximadamente 10 min e enxaguou-se abundantemente com água destilada.

Posteriormente, com o uso da técnica de fotolitografia uma resina sensível à luz (fotoresiste Shipley Microposit S1811 (Marlborough, MA, USA)) foi espalhada uniformemente sobre o substrato de vidro com o auxílio de um equipamento de rotação (*spinner*) à 4000 rpm por 30 s como pode ser visto na Figura 7 (a). O fotoresiste foi aquecido a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 min para remoção do solvente do mesmo e exposto em radiação UV (por 15 s, na qual a resina sensibilizada adquiriu o formato do padrão (Figura 7 (b)). Imergiu-se o fotoresiste em uma solução química denominada revelador Clariant AZ351 Developer (Summerville, NJ, USA), o qual removeu a região decomposta pela exposição à radiação UV. Após a revelação, o substrato de vidro apresentou regiões cobertas pelo fotoresiste e outras

regiões desprotegidas (Figura 7 (c)). Na sequência, uma evaporadora (Leybold Univex 300 e-beam, COLOGNE, Germany) foi utilizada para realização da deposição de um filme metálico composto por 200 Å de titânio (Ti) e 1000 Å de ouro (Au) (metalização), com o substrato de vidro já metalizado (Figura 7 (d)), o qual foi imerso em acetona para a remoção do fotoresiste remanescente, levando consigo o metal depositado sobre ele, restando, conseqüentemente, apenas metal nos locais onde não havia fotoresiste antes da metalização processo este conhecido como *lift off* (Figura 7 (e)), obtendo-se desta forma o sensor.

Figura 7: Representação esquemática para obtenção dos eletrodos de ouro sobre o substrato de vidro utilizando a técnica de fotolitografia (a) fotoresiste positivo, (b) máscara do padrão, (c) substrato de vidro com partes cobertas pelo fotoresiste, (d) substrato de vidro metalizado, (e) sensor.



Fonte: (DANTAS, 2009)

4.1.1.2. Métodos de síntese química da Pani

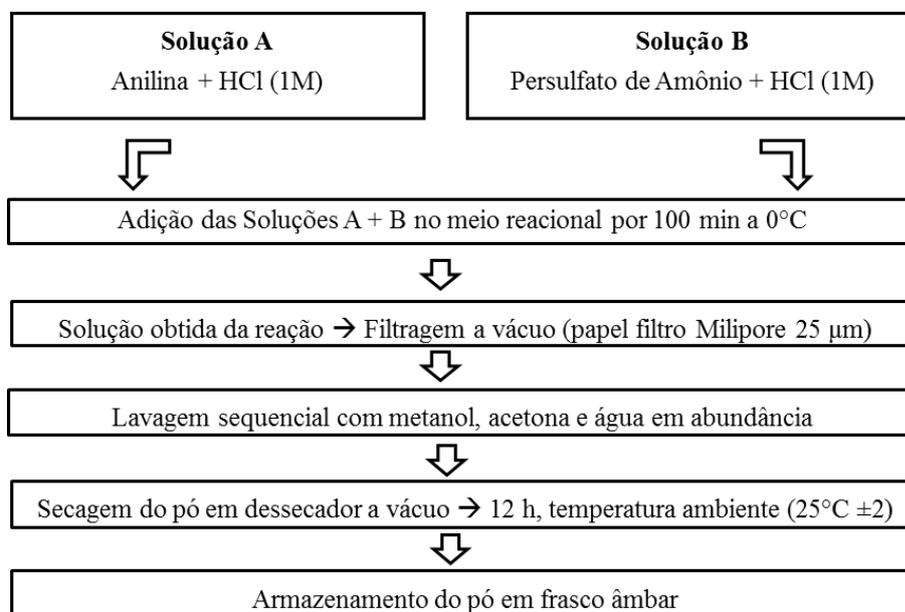
Foram estudados dois métodos de síntese química da Pani: a polimerização *in situ* e a interfacial. Após a síntese e dopagem, as quais ocorriam simultaneamente, realizou-se a

secagem da Pani (*in situ* e interfacial) para obtenção dos pós para posterior deposição utilizando o método LbL (item 4.1.1.3.), ou no caso da síntese *in situ* o eletrodo (papel vegetal ou vidro) já era colocado no meio reacional para obtenção do sensor com deposição *in situ* da Pani.

4.1.1.2.1. Síntese *in situ* da Pani

A síntese *in situ* da Pani no estado de oxidação esmeraldina foi realizada de acordo com Steffens et al. (2009), como pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática das etapas da síntese *in situ*.



Fonte: O autor

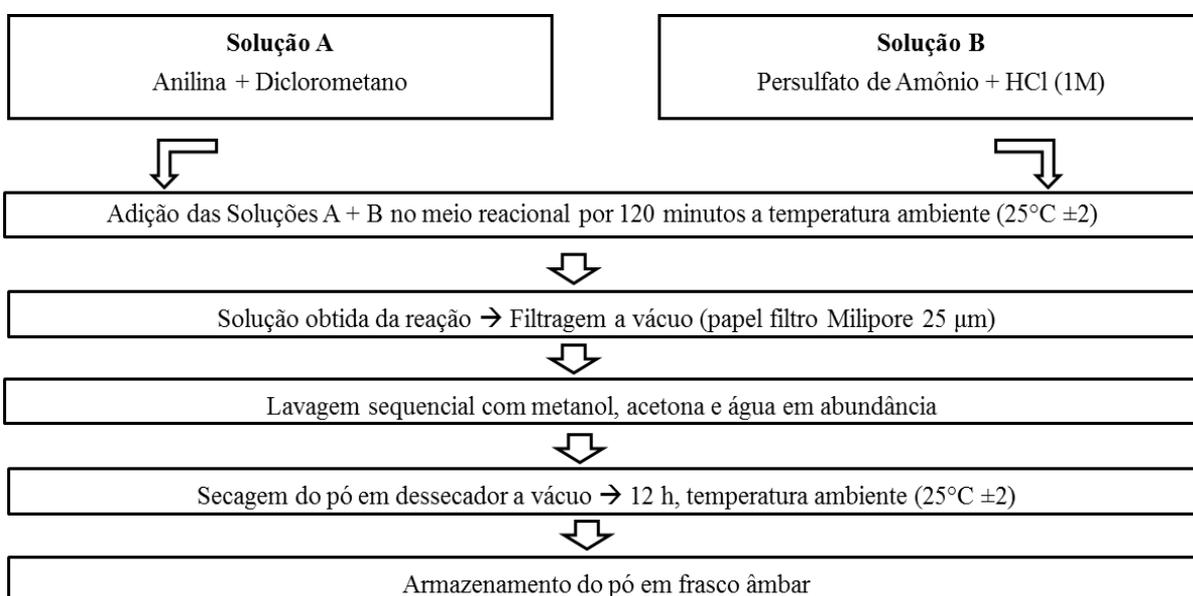
Nesta síntese resumidamente o monômero anilina, foi oxidado utilizando persulfato de amônio e como dopante foi utilizado a solução de HCl (1M), obtendo-se assim a Pani no estado de sal esmeraldina. Para realização da síntese, 198 µL de anilina (Sigma Aldrich 99,5 %) destilada a vácuo, foram adicionados em 66 mL de HCl (1M) (Solução A) e 0,498 g de persulfato de amônio (Sigma-Aldrich, 98 %) foram adicionados em 33 mL de HCl (1M) (Solução B). Estas soluções (A e B) foram resfriadas, utilizando um recipiente contendo gelo até atingir a temperatura de 0 °C. Posteriormente a solução de oxidante (Solução B) foi vertida sobre a solução de monômero (Solução A), sob agitação magnética (Fisatom 752A), a

0 °C por 100 min. Decorrido este tempo filtrou-se a vácuo (papel Filtro Milipore 25 µm) a solução obtida da reação e então a mesma foi lavada sequencialmente com metanol (Merck 99,5 %), acetona (Merck 99,5 %) e água Mili-Q em abundância. Esta sequência foi repetida até que a cor do filtrado ficasse transparente. O filtrado obtido foi seco em dessecador a vácuo, por 12 h em a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$). Então o pó obtido foi armazenado em frascos âmbar para proteção da luz e da degradação pela ação do oxigênio.

4.1.1.2.2. Síntese interfacial da Pani

No método de síntese interfacial, a polimerização ocorre na interface de duas fases imiscíveis, onde ao final da síntese obtém-se nanofibras (SONG; CHOI, 2013). A síntese foi realizada segundo metodologia descrita por Steffens et al. (2014), uma representação esquemática das etapas para obtenção do pó da Pani com a síntese interfacial são demonstradas na Figura 9.

Figura 9: Representação esquemática das etapas da síntese interfacial.



Fonte: O autor

Para obtenção do pó da síntese interfacial como pode ser visto na Figura 9, 228 µL do monômero anilina (Sigma Aldrich 99,5 %) foram adicionados a 25 mL de solvente orgânico diclorometano (Synth 99,5 %) (Solução A). Outra solução (solução B) foi preparada

adicionando-se 0,5705 g de oxidante persulfato de amônio (Sigma Aldrich 99,75 %) em 25 mL de HCl (1M) (Merck 99 %). Posteriormente a solução oxidante (Solução B) foi adicionada à solução do monômero (Solução A) de forma a não ocorrer mistura de fases. O tempo de reação foi de 2 h, sendo que a reação ocorreu em frasco vedado da luz a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$. O produto desta reação foi filtrado (papel Filtro Milipore 250 μm) e lavado com metanol (Merck 99,5 %) e água Mili-Q em abundância. O filtrado foi seco por 12 h em dessecador a vácuo, obtendo-se assim a Pani no estado de oxidação esmeraldina em forma de pó, o qual foi armazenado em frasco âmbar a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$).

4.1.1.3. Métodos de deposição de filme da Pani

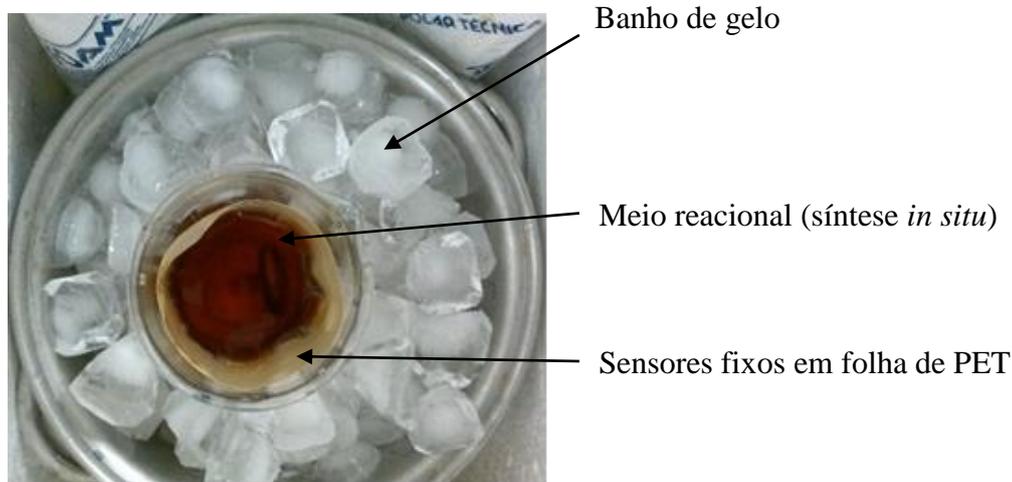
Para a obtenção do filme de Pani sobre os substratos foram estudados dois métodos de deposição: LbL e *in situ*, os quais serão descritos a seguir. O objetivo de utilizar várias técnicas de deposição foi investigar a melhor técnica para a obtenção de um filme de Pani o mais uniforme possível.

4.1.1.3.1. Técnica de deposição *in situ*

O procedimento experimental para realização da deposição *in situ* seguiu a mesma metodologia da síntese *in situ* (item 4.1.1.2.1), sendo que no próprio meio reacional da síntese os eletrodos já eram inseridos para que ocorresse a deposição do filme de Pani, como pode ser visto na Figura 10. O procedimento consistiu em 2 etapas: a primeira consistiu no preparo das soluções A (monômero) e B (oxidante) e acondicionamento das mesmas em banho de gelo para atingirem a temperatura de 0°C . Na segunda etapa os eletrodos (5 aproximadamente) foram fixados em uma folha de PET e após, dispostos no interior de um béquer de 250 mL.

A reação foi iniciada pela adição lenta da solução oxidante (B) sobre a solução de monômero (A) disposta dentro do béquer com os eletrodos, sendo que a reação foi mantida em uma temperatura de 0°C por 100 min, sob agitação magnética (Fisatom 752A). Nesta reação de polimerização a anilina foi dopada por protonação e obteve-se o polímero no estado de oxidação esmeraldina. Após 100 min de reação, retirou-se os sensores do béquer, lavando-os com HCl (1M) em abundância para retirada do excesso de solução de polimerização e dopagem, sendo posteriormente acondicionados em dessecador a vácuo até completa secagem.

Figura 10: Síntese e deposição do filme de Pani *in situ* sobre o eletrodo interdigitado.



Fonte: O autor

4.1.1.3.2. Técnica de deposição LbL

Após obtidos os pós das sínteses da Pani por meio da técnica de sínteses *in situ* e interfacial, foi realizada a deposição dos filmes de Pani por LbL de acordo com a metodologia de Raposo et al., (1997), onde obtiveram-se bicamadas de Pani/Poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS, Aldrich, Brasil), com deposição alternada dos polímeros de cargas opostas (poliânion e policátion) sobre os substratos de papel vegetal ou vidro.

Primeiramente foram preparadas as soluções de policátion e poliânion. A Solução policátion com concentração final de 1 mg.mL^{-1} foi preparada por meio da dispersão do pó das sínteses *in situ* ou interfacial em N,N-dimetil acetamida (DMAc) (Merck, 99 %), ou seja, 1 g de pó da síntese foi adicionada em 5 mL de DMAc e dissolvido em ultrassom (Unique modelo USC-1800) por aproximadamente 2 h. Posteriormente esta solução foi adicionada em balão volumétrico (10 mL) e completado o volume com solução aquosa de HCl pH 3,0 deixando a mesma agitando *overnight*. A solução poliânion, utilizou PSS (Aldrich, Brasil) com concentração final de 5 mg.mL^{-1} dissolvido em HCl pH 3.

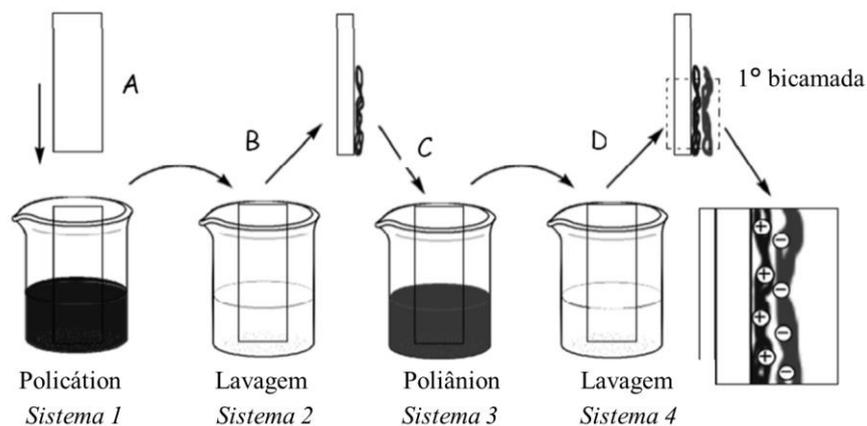
Os eletrodos com substrato de vidro foram limpos com álcool isopropílico (Synth, 99,5 %) por 10 min em ultrassom, seguido de lavagem com água Milli-Q. Posteriormente foram secos em fluxo suave de nitrogênio (White Martins S.A., com 99% de pureza). O eletrodo com substrato de papel vegetal não sofreu nenhum tratamento prévio.

Para obtenção das bicamadas de Pani/PSS realizou-se a deposição alternada dos polímeros de cargas opostas sobre os eletrodos com substratos de papel vegetal ou vidro,

conforme mostrado na Figura 11. As bicamadas foram obtidas realizando-se as etapas descritas a seguir repetindo-se este processo até a obtenção de 7 bicamadas.

- i) Imersão do eletrodo na solução do polycátion por 3 min (sistema 1).
- ii) Lavagem do sistema 1 em solução aquosa de HCl, pH 3 com secagem em fluxo lento de nitrogênio (sistema 2).
- iii) Imersão do sistema 2 na solução poliânion (PSS) por 3 min (sistema 3).
- iv) Lavagem do sistema 3 em solução aquosa de HCl, pH 3 com secagem em fluxo lento de nitrogênio (sistema 4).
- v) Formação de uma bicamada.

Figura 11: Representação esquemática da deposição das bicamadas Pani/PSS, por meio da técnica de LbL.

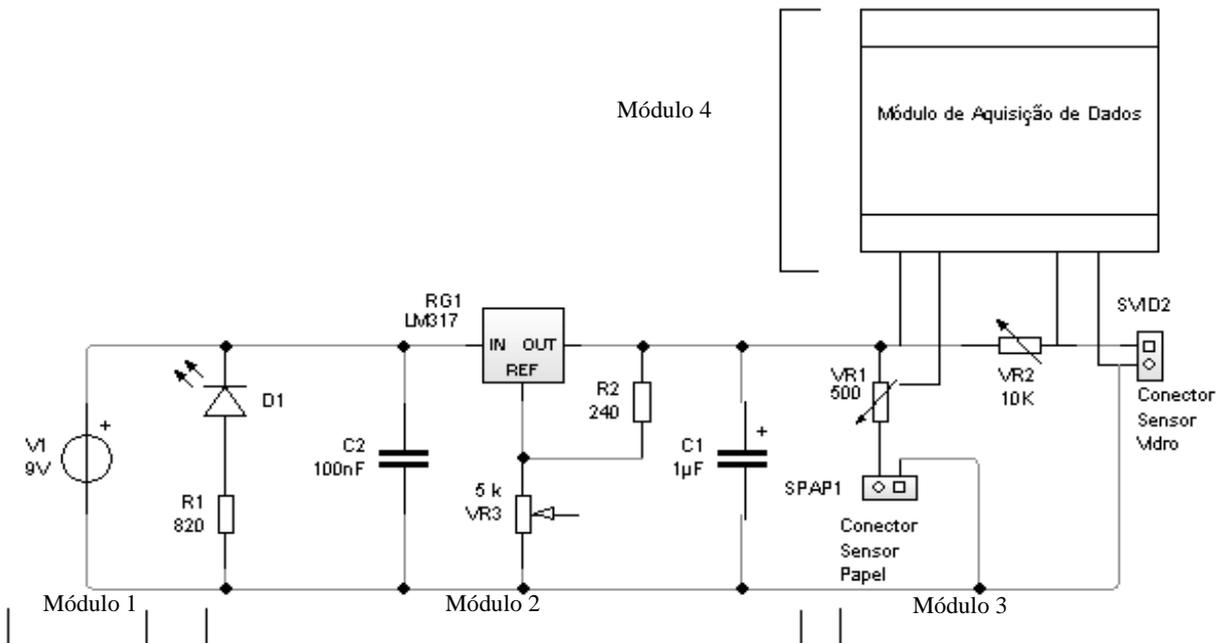


Fonte: Adaptado de De Oliveira Farias et al., (2015).

4.1.2. Sistema de monitoramento e coleta de dados

O dispositivo que permitiu monitorar o comportamento dos sensores de gases foi confeccionado na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Sendo o dispositivo constituído por quatro módulos: (1) fonte de alimentação; (2) regulador de tensão; (3) divisor de tensão e (4) sistema de aquisição de dados (Figura 12).

Figura 12: Esquema da placa de monitoramento e o módulo de aquisição de dados o qual era composto por: (V1) fonte de alimentação, (R1, R2) resistores, (D1), diodo, (C1, C2) capacitores, (RG1 LM 317) regulador de tensão, (VR1, VR2, VR3) resistor variável, (SPAP1, SVID2) conectores.



Fonte: O autor

Módulo 1 – Fonte de Alimentação: composta por uma fonte de alimentação de corrente contínua (cc) convencional cuja tensão de saída era de 9 V. Esta fonte alimentava o regulador de tensão e um pequeno ventilador situado na câmara de testes afim de criar correntes convectivas no seu interior e espalhar o aroma de maneira mais uniforme.

Módulo 2 - Regulador de Tensão: constituía-se por um circuito baseado no regulador LM 317 que permitia o ajuste da tensão máxima de saída de 1,2V (valor mínimo) até 9 V. Este módulo, além de permitir a regulagem da tensão garantia grande estabilidade da mesma, mantendo fixo o seu valor de saída mesmo ocorrendo variações na tensão de entrada do sistema.

A tensão de saída utilizada foi de 1,2 V, pois o sistema de aquisição de dados deve operar com tensões inferiores a esta, ajustadas a partir dos divisores de tensão.

Módulo 3 – Divisor de Tensão: Para cada substrato o divisor de tensão foi montado como segue:

(a) Sensor com substrato de papel: era baseado em dois resistores associados em série e conectados à saída do regulador de tensão. O primeiro era um resistor variável (*trim pot* multivoltas) de 1 k Ω , e o segundo era o próprio sensor.

(b) Sensor com substrato de vidro: possui o mesmo princípio do divisor de tensão para o sensor de papel, com a diferença que o resistor variável (*trim pot* multivoltas) possuía valor de 20 k Ω pois os mesmos apresentavam valores de resistência inicial mais baixas. O segundo resistor era o próprio sensor.

Para ambos os substratos, através do ajuste do resistor variável obtinha-se uma tensão inicial de 45 mV sobre o sensor, onde o sinal era coletado. À medida que variava a resistência do sensor exposto aos aromas, ocorria a variação na resistência e proporcional variação na tensão monitorada.

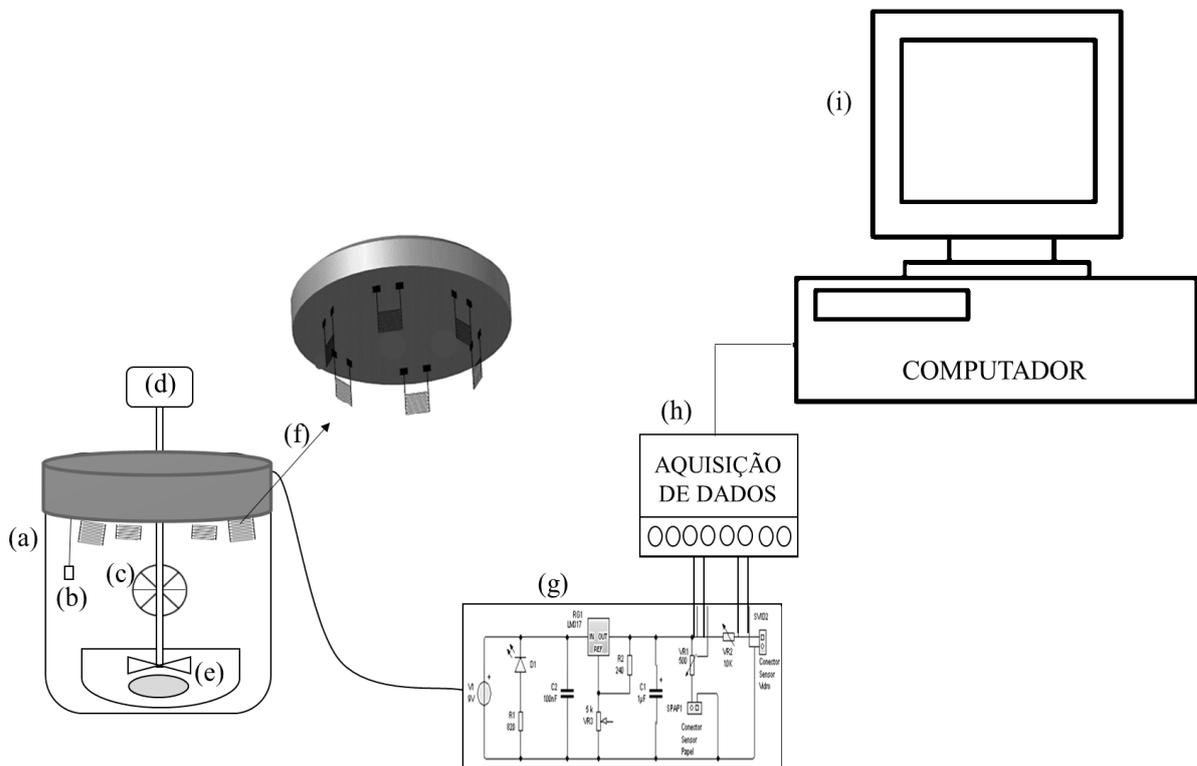
Módulo 4 - Sistema de Aquisição de Dados: Os sinais de tensão oriundos do sensor, ligado ao divisor de tensão, eram monitorados pelo sistema de aquisição de dados (NOVUS, modelo Field Logger). Inicialmente ajustava-se a tensão sobre o sensor através dos *trim pots* para que o mesmo estivesse submetido a 45 mV para que todos os sensores iniciassem o ciclo em um mesmo valor de linha de base, independentemente de sua resistência inicial.

O intervalo de tempo entre as coletas dos valores de tensão era ajustado para 5 s e a variável da grandeza medida em mV, com fundo de escala em 45 mV. Além do registro dos valores o *software* o módulo de aquisição de dados o mesmo proporcionava o gráfico de tensão versus tempo do comportamento do sistema.

4.1.3 Nariz eletrônico

O sistema de nariz eletrônico baseado em sensores de gases com filme de Pani utilizados na detecção dos compostos voláteis de três aromas comerciais (maçã, morango e uva) e destes aplicados em balas de goma aromatizadas artificialmente é representado na Figura 13.

Figura 13: Representação esquemática do sistema de nariz eletrônico composto por: (a) câmara de vidro, (b) sensor de temperatura e umidade, (c) ventilador, (d) agitador mecânico, (e) suporte para bala ou aroma, (f) sensor de gás com filme de Pani, (g) placa de circuito, (h) sistema de aquisição de dados, (i) computador.



Fonte: O autor

Como pode ser visto na Figura 13, o sistema de nariz eletrônico desenvolvido era constituído de: (a) câmara de vidro com capacidade de 1 L, (b) sensor de temperatura e umidade (Sensirion Kit EK-H5, resolução SHT2x), (c) ventilador, (d) agitador mecânico (Fisatom, modelo 714), (e) suporte para bala ou aroma, (f) sensor de gás com filme de Pani, (g) placa de circuito, (h) sistema de aquisição de dados (Novus), (i) computador. A função da placa do circuito era de coletar os valores de tensão elétrica e enviá-los para o *software* de aquisição de dados da Novus, gerando assim um arquivo de extensão “txt” no computador. A partir deste arquivo era possível construir um gráfico de tempo de resposta (s) *versus* tensão elétrica (mV) do reconhecimento dos padrões de resposta dos sensores.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES

Avaliou-se as respostas dos sensores de gases com filme de Pani/PSS (LbL *in situ*, LbL interfacial) e filme de Pani/HCl (*in situ*), expostos a diferentes concentrações dos compostos voláteis de três aromas artificiais (maçã, morango e uva) e destes utilizados na formulação de balas de goma aromatizadas artificialmente. Os sensores de gases tiveram suas tensões monitoradas e registradas para que posteriormente pudessem ser caracterizados quanto ao tempo de resposta, sensibilidade, limite de detecção e reversibilidade.

4.2.1 Resposta dos sensores de gases com filme de Pani

O tempo de resposta dos diferentes sensores, expostos aos compostos voláteis dos aromas (maçã, morango e uva) e destes aplicados em balas de goma, foi avaliado por meio de um ajuste de uma equação exponencial (Equação 1).

$$Y = k_1 \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde k é uma constante, cujo valor é fornecido no ajuste matemático e τ_1 é o tempo de resposta à exposição aos voláteis dos aromas.

Foi utilizada a parte da curva de tempo *versus* tensão referente à exposição aos voláteis, desde o início da exposição até a saturação. Avaliou-se o tempo de resposta para as diferentes concentrações dos compostos voláteis (aroma e bala de goma) para as triplicatas. O ajuste matemático foi feito por meio do programa OriginPro9.0 (© OriginLab Corporation).

O procedimento de detecção e obtenção da resposta dos sensores com filme de Pani expostos aos aromas de maçã, morango e uva e destes aplicados em balas de goma são apresentados nos dois itens a seguir (4.2.1.1 e 4.2.1.2)

4.2.1.1 Respostas dos sensores de gases expostos em diferentes concentrações de aromas artificiais

Foi monitorada a resposta de detecção dos compostos voláteis de três diferentes aromas artificiais maçã, morango e uva, recomendados para uso em balas, sendo os mesmos

gentilmente cedidos pela empresa Duas Rodas, os quais possuíam densidade relativa a 25 °C de 0,91-1,01 g.cm⁻³ e índice de refração a 25 °C de 1,35-1,49.

O procedimento para a detecção dos compostos voláteis dos aromas seguiu as seguintes etapas:

a). Obtenção de uma linha de base para cada um dos sensores em ar de laboratório por meio da medição dos valores de tensão a cada 5 s, até que os mesmos estabilizassem a valores constantes. A linha de base dos sensores com substrato de vidro e de papel estabilizaram, respectivamente, em ~5 min.

b). Após a obtenção da linha base, foi avaliada a resposta em tensão dos sensores de gases aos compostos voláteis dos diferentes aromas (maçã, morango e uva). Os aromas eram inseridos na câmara de medida, um de cada vez e, em ordem crescente de concentração, para a aquisição dos valores de tensão. Estes valores eram coletados a cada 5 s por 15 min com os sensores confeccionados com substrato de papel e, por 3 min com os sensores confeccionados com substrato de vidro. Esta diferença de tempo de exposição ao aroma foi realizada devido cada tipo de sensor (papel e vidro) apresentar um tempo diferente para alcançar valores máximos estáveis de tensão.

Este procedimento foi realizado em triplicata com cada sensor, isto é, a tensão de cada um dos sensores foi medida alternadamente entre ar de laboratório e aroma. Para avaliação dos diferentes aromas foi utilizado um novo sensor.

Um sensor comercial de monitoramento de temperatura e umidade relativa (Sensirion Kit EK-H5, resolução SHT2x) foi utilizado no interior da câmara durante os experimentos.

Utilizou-se concentrações de 4000 ppm e 2000 ppm dos aromas na detecção com os sensores de gases confeccionados, respectivamente, com os substratos de papel vegetal e vidro. Estas diferenças nas concentrações deveram-se ao fato do sensor com substrato de vidro saturar na concentração de 4000 ppm, sendo necessário diminuir o valor da concentração a 2000 ppm.

Após cada experimento a câmara do sistema de nariz eletrônico foi limpa com água destilada e seca em fluxo de nitrogênio (White Martins S.A., com 99% de pureza), com a finalidade de retirar os voláteis que ainda estivessem dentro da mesma.

4.2.1.2 Respostas dos sensores de gases expostos a balas de goma

A resposta dos sensores de gases aos compostos voláteis das balas de goma aromatizadas artificialmente com três diferentes aromas (maçã, morango e uva), gentilmente cedidos pela empresa Duas Rodas foi avaliada.

As balas de goma foram confeccionadas de acordo com metodologia de Periche et al. (2014). Na confecção da bala, a maior concentração de aroma utilizado foi de 10 ppm, sendo este valor baseado em estudos de Garcia e Penteado (2005) e Pizzoni et al. (2015) e, em testes prévios realizados em laboratório, os quais serviram para adequar a concentração do aroma na bala a ser testada. Primeiramente a gelatina em pó (Synth) foi hidratada em água destilada por ± 10 min, sendo, então, aquecida em banho-maria no fogão até a completa dissolução da gelatina. Após, a sacarose (Gasparin) foi adicionada sob agitação constante até completa dissolução (± 5 min). A massa da bala foi retirada do banho-maria e deixada em repouso até atingir a temperatura de 45 °C, para que, então, fosse adicionado os aromas nas diferentes concentrações (0 ppm, 2,5 ppm, 5 ppm, 7,5 ppm, 10 ppm), sendo cada uma destas concentrações baseada num total de 200 g de massa de bala. Após, a massa da bala foi colocada em moldes de policloreto de polivinila (PVC) em uma quantidade de ± 8 g para cada bala, permanecendo assim por 48 horas para obterem formato e estabilizarem o teor de umidade. As balas foram, então, embaladas em plástico filme de PVC para não liberarem os compostos voláteis para o ambiente para que posteriormente pudessem ser utilizadas nos testes com o nariz eletrônico. Os testes de detecção dos voláteis nas diferentes concentrações contidos nas balas de goma foram realizados no primeiro e vigésimo dia de armazenamento. Porém para a análise no vigésimo dia, somente foi utilizado os sensores de gases com substrato de papel e vidro e filme de Pani depositado pela síntese *in situ*, pois foi o que apresentou melhor resposta quando exposta aos aromas e as balas de goma aromatizadas artificialmente.

O procedimento para a detecção dos compostos voláteis das balas de goma aromatizadas artificialmente foi o seguinte:

a). Obtenção de uma linha de base para cada um dos sensores, tanto os confeccionados com substrato de papel como de vidro, em ar de laboratório, por meio da medição dos valores de tensão a cada 5 s durante 5 min.

b). Após a obtenção da linha base, foi avaliada a resposta em tensão dos sensores de gases aos compostos voláteis das balas de goma aromatizadas artificialmente com diferentes

aromas (maçã, morango e uva). As balas foram inseridas dentro de um suporte na câmara de medida e, então, submetidas à agitação mecânica (Fisatom, modelo 714) para promover a liberação dos compostos voláteis das balas. Para aquisição dos valores de tensão, as balas foram inseridas uma de cada vez e, em ordem crescente de concentração de aromas. A tensão foi coletada a cada 5 s durante 10 min. Um sensor comercial de monitoramento de temperatura e de umidade relativa foi utilizado no interior da câmara durante os experimentos.

Este procedimento para avaliar a resposta foi realizado em triplicata com cada sensor, isto é, a tensão de cada um dos sensores foi medida alternadamente em ar de laboratório (até alcançar o valor de linha de base inicial) e, nos compostos voláteis dos diferentes aromas contidos nas balas, sendo repetido este ciclo por três vezes.

A câmara do sistema de nariz eletrônico era limpa antes de cada ciclo de medição com água e seca em fluxo de nitrogênio, com a finalidade de retirar os voláteis que ainda estivessem dentro da mesma.

4.2.2 Sensibilidade

A sensibilidade demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito e é expressa pelo coeficiente angular da curva analítica (PASCHOAL et al., 2008). A sensibilidade linear é portanto, a razão entre a inclinação da curva de calibração e o desvio padrão do sinal analítico a uma dada concentração do analito, é geralmente, fortemente dependente da concentração (SKOOG et al., 2005).

4.2.3 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) foi calculado segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2003) e Skoog et al. (2005), ele pode ser entendido como a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. A partir da curva de calibração, o limite de detecção é definido como a concentração analítica que gera uma resposta com um fator de confiança k superior ao desvio padrão do branco (S_b), de acordo com a Equação 2.

$$LD = \frac{KS_b}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: S_b é o desvio padrão do branco, m é sensibilidade da calibração, k : é o fator que corresponde ao nível de confiança, um valor de k de 2 corresponde a um nível de confiança de 92,1 %, enquanto um valor de 3 corresponde a um nível de confiança de 98 %, sendo utilizado neste estudo uma confiança de 98 %.

4.2.4 Reversibilidade

A reversibilidade (η) é a capacidade dos sensores em voltar em à sua condição inicial depois de cessada a interação com a espécie química desejada (JANATA, 2009). A reversibilidade pode ser calculada por meio da Equação 3 (STEFFENS et al., 2009a).

$$\eta(\%) = \frac{T - T_f}{T - T_0} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde: T_0 é a tensão inicial do sensor; T é valor de tensão após exposição ao aroma e T_f é a tensão final do sensor.

4.2.5 Análise de componentes principais (PCA)

Os dados obtidos na detecção dos voláteis no aroma puro e na bala de goma foram submetidos a técnica de reconhecimento de padrões, sendo utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA) através do programa OriginPro9.0 (© OriginLab Corporation). Este é um método de projeção que permite a fácil visualização de todas as informações contidas em um conjunto de dados, auxilia na descoberta de qual amostra é diferente das outras e quais as variáveis que mais contribuem para essa diferença (YU et al., 2009).

As respostas dos sensores são geralmente apresentadas fazendo uso da PCA, a qual transforma os sinais do sensor em variáveis originais (combinações lineares dos sinais originais). Estas variáveis, chamadas pontuações, podem ser representadas em um plano bidimensional. As parcelas de pontuações da PCA são então interpretadas assumindo que a distância no plano é uma medida da semelhança entre as amostras, como consequência aglomerados nas parcelas de pontuação, que são interpretados como classes de amostras semelhantes (SANTONICO et al., 2008). A análise multivariada foi realizada por meio da PCA para avaliar a discriminação entre os diferentes tipos de aromas puros (maçã, morango e

uva) e em balas de goma aromatizadas artificialmente com diferentes aromas (maçã, morango e uva) em relação aos diferentes tipos de substratos, formas de síntese e metodologias de deposição da Pani.

4.2.6 Análise estatística

Os valores de tensão máximas obtidas através das respostas dos sensores (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) sobre substratos de papel vegetal e vidro aplicados na detecção dos compostos voláteis de aromas (maçã, morango e uva) e destes aplicados em balas de goma foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e as médias comparadas pelo teste de Tukey, a nível de 95% de confiança, utilizando o *software Statistica 8.0*.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS E DOS FILMES DE PANI SOBRE OS SENSORES COM DIFERENTES SUBSTRATOS (PAPEL VEGETAL E VIDRO)

Os eletrodos com substratos de papel vegetal e vidro foram caracterizados em relação a morfologia e rugosidade utilizando AFM. Os sensores com filme de Pani obtido por diferentes sínteses e deposições (LbL *in situ*, LbL interfacial e polimerização *in situ*) foram caracterizados por meio da análise de FTIR-ATR, sendo suas morfologias e rugosidades avaliadas por meio da técnica de AFM, as morfologias foram também caracterizadas por meio da técnica FEG-MEV. O acompanhamento da deposição da bicamada Pani/PSS pela técnica LbL (*in situ* e interfacial) foi realizado com a técnica de UV-Vis.

4.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica com base na vibração dos átomos e dos grupos funcionais de uma molécula. Um espectro de infravermelhos é normalmente obtido incidindo radiação infravermelha através de uma amostra e determinando qual a fração da radiação incidente é absorvido com uma energia particular (TRCHOVÁ; STEJSKAL, 2011; STUART, 2004).

A espectroscopia de FTIR foi realizada com um espectrômetro de infravermelho médio com transformada de Fourier, na Embrapa Instrumentação - São Carlos, o espectrômetro utilizado foi o do modelo Vertex 70, marca Bruker (Germany). Utilizou-se o

acessório para medida de reflectância total atenuada (ATR - Attenuated Total Reflectance), com cristal de diamante.

A espectroscopia foi feita na região espectral entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro. Esta técnica foi utilizada para caracterizar os filmes de Pani obtidos por diferentes sínteses e deposições (LbL *in situ*, LbL interfacial e polimerização *in situ*), sobre eletrodos com substratos de papel vegetal e vidro.

4.5.2 Caracterização por espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis) das bicamadas dos filmes de Pani/PSS

A investigação do crescimento do filme LbL da Pani/PSS (*in situ* e interfacial) foi feita por meio de medida de absorção no ultravioleta-visível do filme a cada bicamada depositada (Pani/PSS), acompanhando-se o crescimento da banda de absorção em 227 nm, para a síntese *in situ*, a qual é característica da ligação da Pani/PSS e a banda de absorção em 274 nm para a síntese interfacial, característica de anéis aromáticos tanto da Pani como do PSS. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de UV-Vis da Agilent, modelo 8453E e um substrato de quartzo onde foram depositados os filmes de Pani (HOPKINS; RASMUSSEN; BASHEER, 1996).

4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)

A morfologia dos sensores com filme de Pani (LbL *in situ*, LbL interfacial e polimerização *in situ*) foi observada em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV) da JEOL-JSM 6701F, utilizando uma magnificação de 30000 vezes, a qual foi realizada na Embrapa Instrumentação de São Carlos.

4.5.4. Microscopia de força atômica (AFM)

As caracterizações de morfologia e rugosidades dos eletrodos interdigitados de grafite (substrato de papel) e ouro (substrato de vidro) e dos sensores com filme de Pani (LbL *in situ*, LbL interfacial e polimerização *in situ*) sobre substratos de papel vegetal e vidro, foram realizadas por meio da técnica de AFM na Embrapa Instrumentação de São Carlos. As análises foram realizadas em AFM da marca Nano Surf, utilizando pontas de silício anexadas

a um microcantilever de constante de mola 48 N.m^{-1} e frequência de ressonância de 190 KHz. Todas as imagens foram obtidas em modo *tapping*TM com velocidade de varredura de 0,5 Hz. A raiz quadrada da média da rugosidade (Rms) foi calculada usando o software Gwyddion (Versão 2.18). A Rms é uma função da média do desvio dos picos e vales no perfil da superfície do material (LEITE et al., 2005).

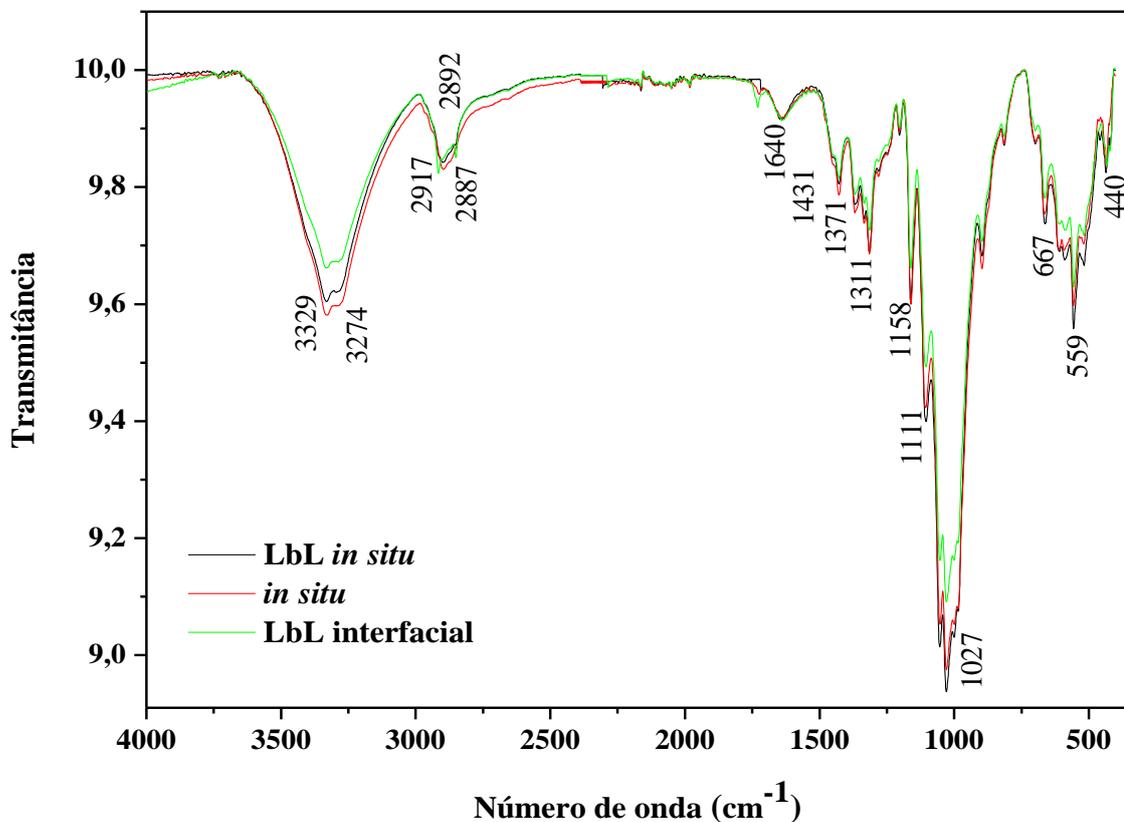
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS E DOS FILMES DE PANI SOBRE OS SENSORES COM DIFERENTES SUBSTRATOS (PAPEL VEGETAL E VIDRO)

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com medida de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A análise por FTIR-ATR permitiu identificar os diferentes grupos funcionais, o grau de dopagem e a composição do filme polimérico. Os espectros da Pani/PSS, obtida por meio das técnicas LbL *in situ*, LbL interfacial e de Pani *in situ*, sobre substratos de papel vegetal está apresentado na Figura 14.

Figura 14: Espectros de infravermelho do filme de Pani obtidos com as técnicas: (—) LbL *in situ*, (—) LbL interfacial e polimerização (—) (*in situ*) sobre substrato de papel vegetal.

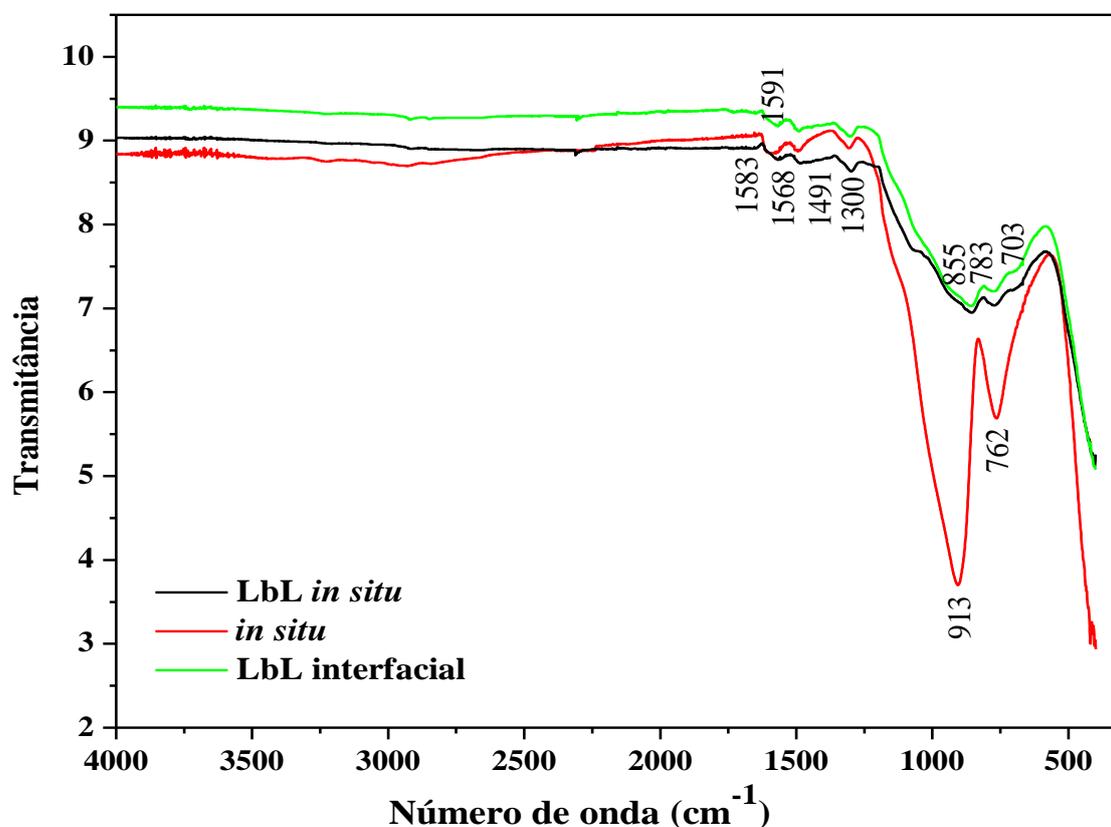


Fonte: O autor

Nos espectros de FTIR-ATR, na Figura 14, todas as sínteses, assim como o tipo de deposição apresentaram o mesmo comportamento de bandas. Nos espectros, as bandas entre 3500- 3100 cm^{-1} correspondem a região do estiramento N-H (TANG et al., 1988), mais especificamente na região 3329 cm^{-1} aparecem bandas alargadas que são atribuídas a vibração *stretching* de NH_2 (H) (ATASSI; TALLY; ISMAIL, 2008). As bandas que aparecem nos número de onda 2917 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H da celulose (MO et al., 2009; YUEN et al., 2008) . A banda em 1373 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N na vizinhança do anel quinóide e benzenóide (SILVA et al., 2012). Os picos de absorção em 1311 cm^{-1} devem-se ao estiramento C-N das aminas aromáticas, sendo que está região ($\sim 1300\text{cm}^{-1}$) indica que a Pani encontra-se no seu estado dopado, sal esmeraldina (GADE et al., 2006). Encontra-se também no número de onda de 1158 cm^{-1} , o modo vibracional das aminas protonadas, indicando que o N-imina da Pani/HCl está protonado (KONDAWAR et al., 2012; MOGHADAM; AZARIYAN; SHARIFIAN, 2011). Os picos de absorção em 1111 cm^{-1} da Pani dopada com HCl são referentes a vibração do estiramento $\text{C}=\text{N}^+$ característica dos pólarons atribuída a ligação dos anéis benzóides- NH^+ e quinóides $=\text{NH}^+$ e a vibração de estiramento do $\text{C}-\text{NH}^+$ referente à dopagem de Pani, assim como são referentes ao estiramento do grupamento C-N da Pani totalmente dopada (ligação entre o anel benzênico e a imina (MELAD; ALHENDAWI; FAYYAD, 2014; MOGHADAM; AZARIYAN; SHARIFIAN, 2011; ZHANG et al., 2014a). As vibrações no plano C-H são atribuídas ao pico 1027 cm^{-1} . A região entre 900-700 cm^{-1} corresponde a deformação do anel aromático e as vibrações C - H fora do plano do anel. A região entre 900-700 cm^{-1} corresponde a deformação do anel aromático e as ligações de vibração C - H fora do plano do anel (GOMES; OLIVEIRA, 2012).

Os espectros dos filmes de Pani, obtidos por meio das técnicas LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ* sobre substratos de vidro são apresentados nas Figura 15, sendo estes realizados na região espectral entre 4000 e 500 cm^{-1} .

Figura 15: Espectros de infravermelho dos filmes de Pani obtidos com as técnicas: (—) LbL *in situ*, (—) LbL interfacial e polimerização (—) (*in situ*) sobre substrato de vidro.



Fonte: O autor

O comportamento do substrato do vidro incorporou a absorção em diferentes comprimentos de onda (703 – 1588 nm). Pode se observar que os picos da Pani obtida por polimerização *in situ* diferiu da obtida com a técnica LbL *in situ* e interfacial. A formação de PANi foi confirmada pelas bandas predominantes dos espectros em um comprimento de onda de 1583; 1591 e 1568 cm^{-1} , correspondente ao anel quinóide $\text{C} = \text{C}$ (CHAUHAN et al., 2011; PEREIRA; SALES; CESCHIN, 2012; ZEGHIOUD et al., 2015). A banda em 1491cm^{-1} é característica da forma benzenóide (CORDOVA et al., 2014). A ligação de estiramento das aminas secundárias da unidade benzenóide, ligadas a grupos aromáticos, indicam que a Pani se encontra no estado dopado (banda 1300 cm^{-1}). O pico 913 é característico da vibração O-H (WANG et al., 2013). As bandas menores que 1000 cm^{-1} (na região entre $800\text{ e }500\text{ cm}^{-1}$) são características de anéis benzênicos com substituições dentro e fora do plano, sendo um indicativo que o polímero apresentou um crescimento predominantemente linear das cadeias.

As bandas, observadas no espectro do filme de Pani formado por polimerização *in situ* estão deslocadas para mais baixo número de onda comparando-se ao espectro do filme LbL de Pani/PSS. Estas mudanças observadas no espectro de FTIR-ATR para o filme LbL são atribuídas às interações eletrostáticas entre a Pani/HCl e o PSS, provavelmente por meio dos grupos quinóides da Pani (CHU et al., 2005), sendo este fato observado tanto para o substrato de papel como para o substrato de vidro

5.1.2 Caracterização por espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis) das bicamadas dos filmes de Pani/PSS

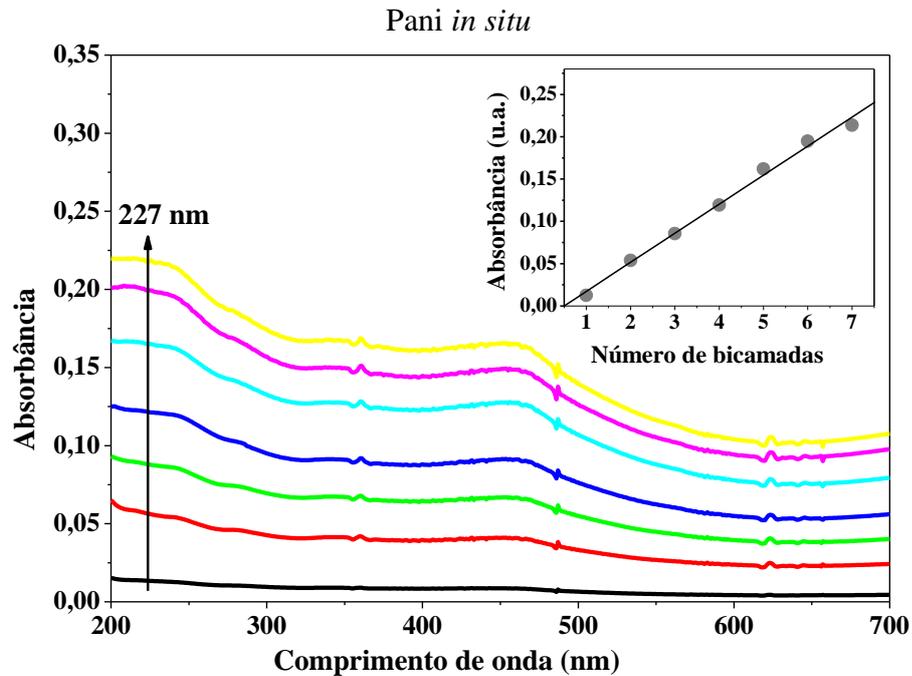
O monitoramento da formação das bicamadas dos filmes de Pani/PSS com a técnica de LbL foi realizado por meio da medida de absorção dos picos característicos no UV-Vis a cada bicamada depositada. Foram confeccionados filmes LbL de Pani/PSS tanto com o polímero obtido da síntese *in situ* como da síntese interfacial.

A Figura 16 (a) e (b) mostra o espectro de absorção dos filmes de Pani/PSS a cada bicamada formada, até a formação de 7 bicamadas utilizando um comprimento de onda de 200 a 700 nm, sendo que se monitorou em especial o pico de absorção em 227 nm para a Pani *in situ* e, em 274 nm para a Pani interfacial. O pico de absorção em 227 nm é característico da ligação Pani/PSS (AHAMAD; AL-AMIN; IANOUL, 2014), não sendo observado este pico no espectro do filme de Pani interfacial, fato este que se deve provavelmente as diferenças na síntese da Pani, monitorou-se portanto o pico na banda de absorção 274 nm a qual é característica dos anéis aromáticos tanto da Pani como do PSS (HABA et al., 1999; HOPKINS; RASMUSSEN; BASHEER, 1996).

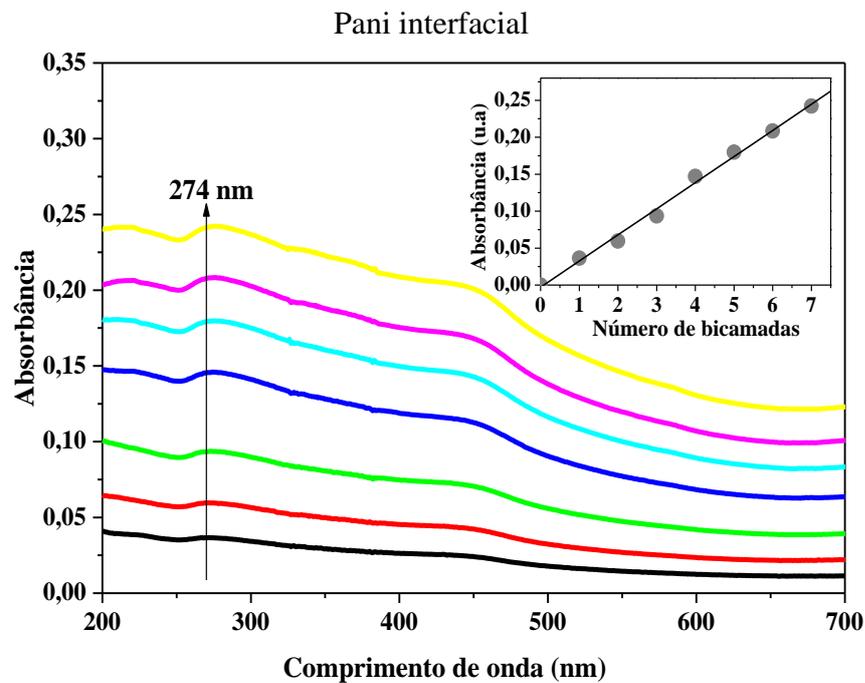
Pode-se verificar também uma banda de absorção entre 400 nm e 500 nm, em ambos os espectros de absorção, referente à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzênicos característicos da Pani (LI et al., 2012).

Os picos de absorção para cada síntese (*in situ* e interfacial) foram diferentes, ou seja, houve um deslocamento das bandas, atribuídos aos diferentes graus de protonação do polímero, pelo modo como a Pani foi adsorvida no substrato ou devido algumas diferenças na conformação molecular.

Figura 16: Espectros de absorção no UV-Vis do crescimento dos filmes LbL de Pani/PSS sobre o substrato de quartzo, sendo a Pani sintetizada pelas técnicas *in situ* (a) e interfacial (b). Os gráficos inseridos mostram a absorção (considerando o pico a 227 nm para a síntese da Pani *in situ* e o pico a 274 nm para a síntese interfacial) como uma função do número de bicamadas depositadas, mostrando a dependência linear.



(a)



(b)

Fonte: O autor

Pode observar uma dependência linear da absorvância com o número de bicamadas depositadas ($R^2 = 0,996$ para a síntese *in situ* e $R^2 = 0,997$ para a síntese interfacial), indicando que cada bicamada depositada contribuiu com uma quantidade de material praticamente igual na formação do filme (PATERNO; MATTOSO, 2002).

Uma das condições fundamentais para o crescimento linear das bicamadas é a não neutralidade das cargas sendo que, neste estudo, esta condição foi garantida por meio do ajuste do pH para 3 das soluções poliméricas e da água de lavagem de cada camada (RUBNER, 2003).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)

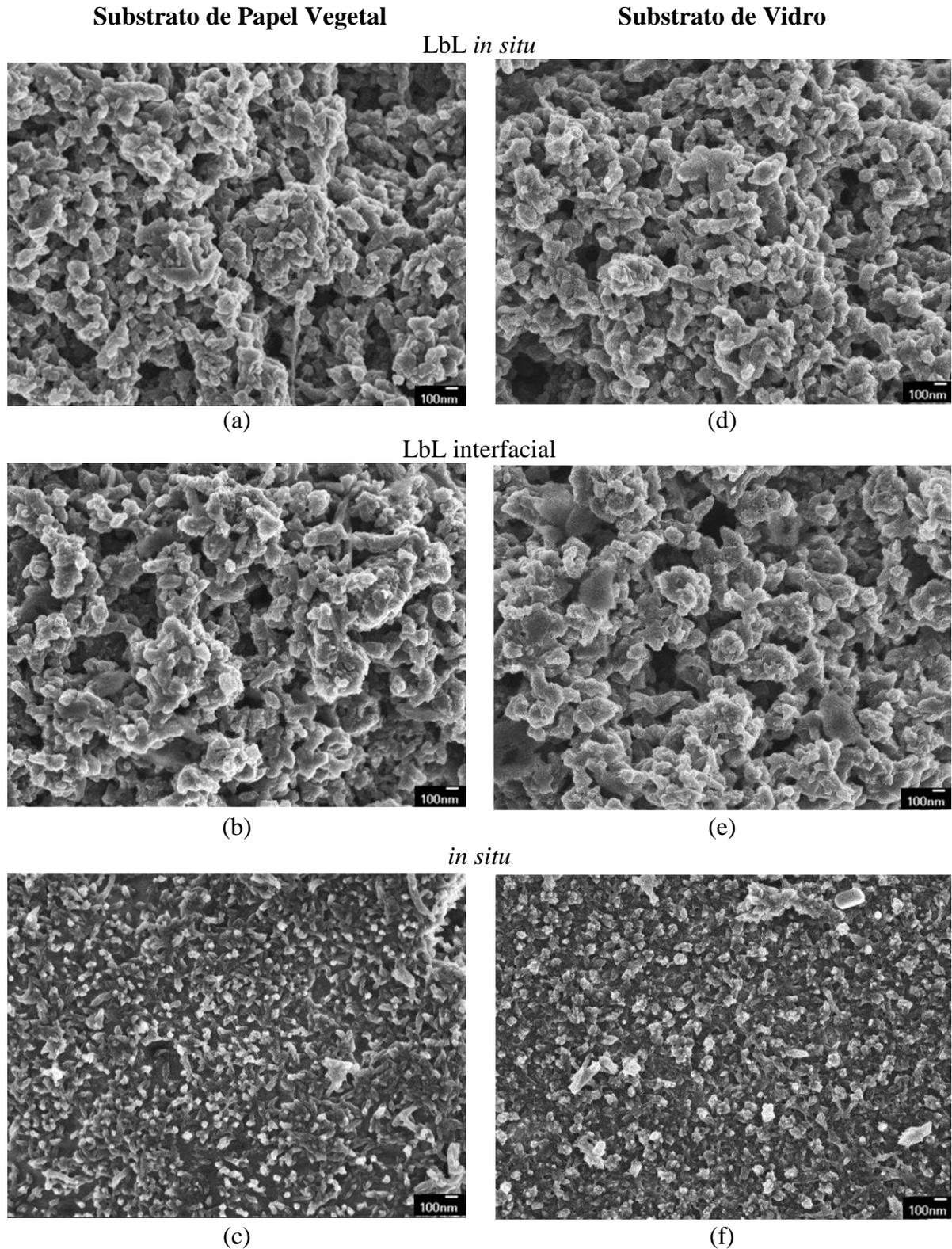
As micrografias de FEG-MEV foram utilizadas para investigar a morfologia da superfície dos sensores com filme de Pani dopado com HCl, depositado em dois diferentes eletrodos com substratos de papel e vidro.

A Figura 17 mostra as imagens micrográficas obtidas com a técnica de FEG-MEV da camada sensora depositada sobre a superfície dos sensores de gases com as técnicas: LbL *in situ* (a, d), LbL interfacial (b, e) e *in situ* (c, f), sendo estes confeccionados sobre (a, b, c) papel vegetal e (d, e, f) vidro.

As imagens de FEG-MEV das camadas sensoras LbL *in situ* (Figura 17 (a, d)) e LbL interfacial (Figura 17 (b, e)), formadas por 7 bicamadas de Pani/PSS, independentemente do substrato e do tipo de síntese, apresentaram a formação de filmes compostos de agregados granulares de partículas de Pani.

As imagens de FEG-MEV das camadas sensoras de Pani obtidas por polimerização *in situ* sobre substrato de papel (Figura 17 (c)) e vidro (Figura 17 (f)), mostraram a formação de um filme com nanopartículas de Pani na ordem de 70 a 150 nm. Estruturas semelhantes foram obtidas por Xing et al. (2006) e Paschoalin et al. (2012) na ordem de escala de 30-70 nm. A Pani e seus derivados são conhecidos por exibirem uma variedade de morfologias, tais como nanotubos, nanofios, nanofibras e microesferas (KONYUSHENKO et al., 2008). Segundo Mattoso (1996) esta variedade de morfologias é resultante das diversas sínteses, dopantes e tipos de deposição dos filmes poliméricos existentes.

Figura 17: Micrografias da superfície do filme de Pani obtida por: LbL *in situ* (a), LbL interfacial (b), *in situ* (c) sobre substrato de papel e LbL *in situ* (d), LbL interfacial (e), *in situ* (f) sobre substratos de vidro, utilizando uma magnificação de 30000 vezes.



Fonte: O autor

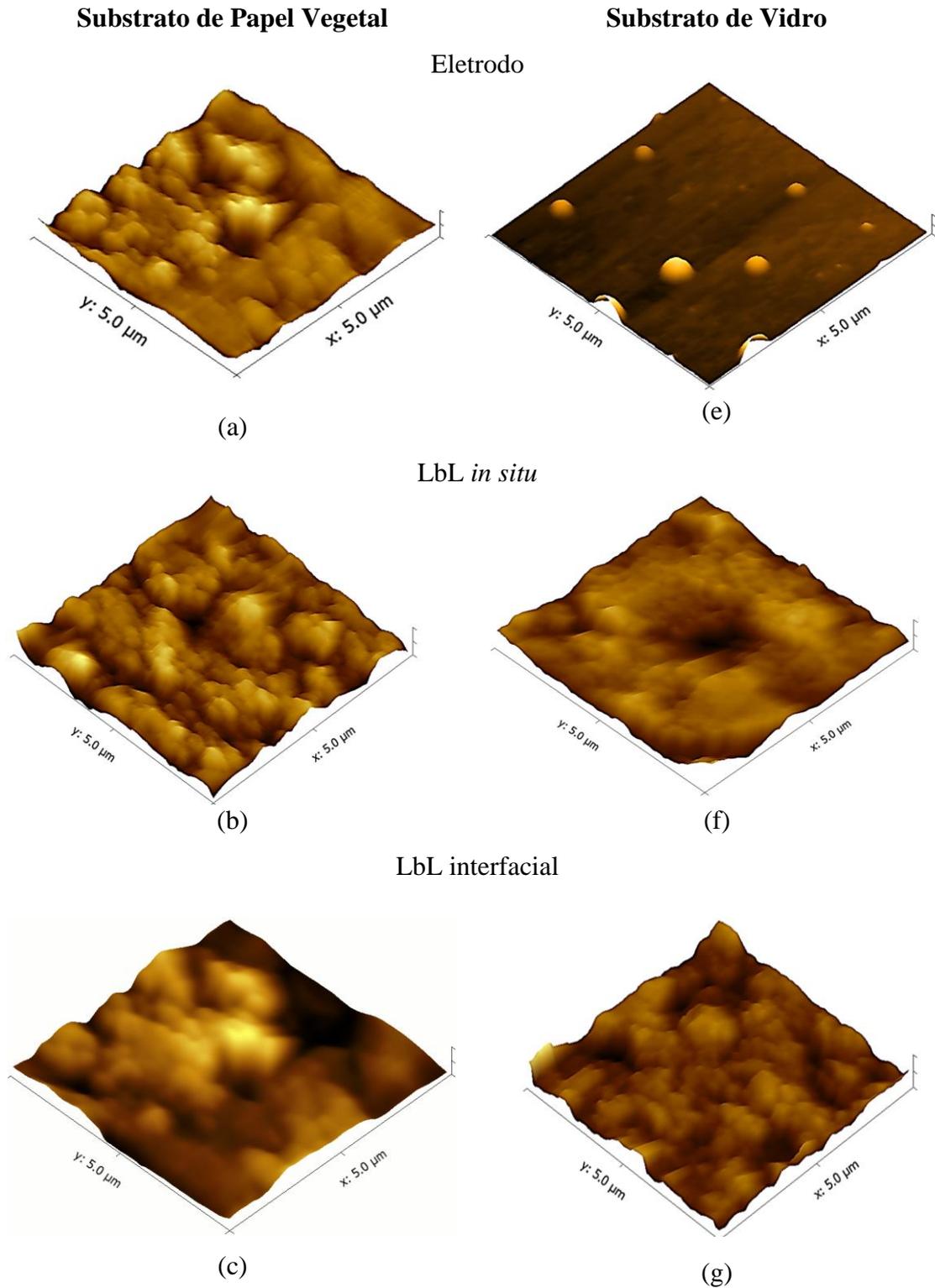
De acordo com Paterno; Mattoso; Oliveira Jr. (2001), os filmes de Pani obtidos com a técnica LbL apresentam uma morfologia tipicamente granular. Portanto, o método de deposição do filme de Pani foi o fator determinante na formação da estrutura morfológica e, não o tipo de síntese, uma vez que a estrutura típica da síntese interfacial, segundo Abdolahi et al., (2012), são de nanofibras. Na síntese interfacial, a polimerização ocorre na interface entre a fase aquosa (oxidante) e a fase orgânica (monômero), formando nanofibras de Pani dopadas. Estas, devido ao caráter hidrofílico, movem-se rapidamente para a fase aquosa, permitindo o crescimento de outras nanofibras na interface, evitando, assim, o crescimento secundário com a formação de aglomerados granulares (ABDOLAHY et al., 2012; HUANG; KANER, 2004).

5.1.4 Microscopia de força atômica (AFM)

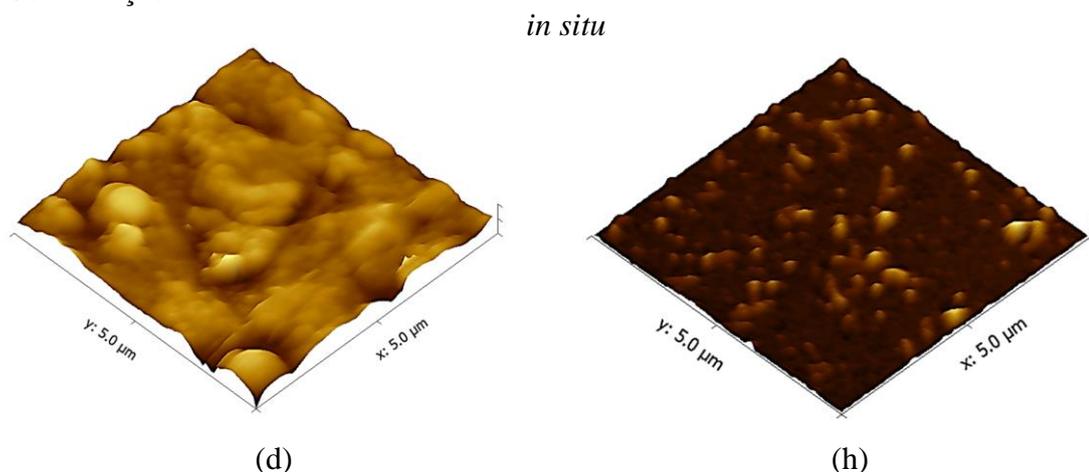
A Figura 18 e a Tabela 3 apresentam, respectivamente, as imagens de AFM em 3D e os valores de rugosidade da superfície dos sensores com filmes de Pani/HCl depositados por LbL e por polimerização *in situ* e, também dos eletrodos de papel vegetal e vidro.

As imagens topográficas em 3D dos substratos de papel vegetal e vidro foram obtidas após a confecção dos eletrodos interdigitados, na região entre as trilhas dos interdigitados. Salienta-se que as morfologias das superfícies dos substratos de papel vegetal (fibrilar) e de vidro (lisa com imperfeições do tipo aranhões e pequenos nódulos), sem filme de Pani depositado, são semelhantes às descritas na literatura (HENKE; NAGY; KRULL, 2002; STEFFENS et al., 2013).

Figura 18: Imagens de AFM em 3D dos eletrodos de (a) grafite e (e) ouro, dos filmes de Pani/PSS obtidos com as técnicas LbL *in situ* (b, f), LbL interfacial (c, g) e do filme de Pani/HCl obtido por polimerização *in situ* (d, h). As imagens do lado esquerdo são sobre substrato de papel vegetal e do lado direito sobre substrato de vidro (área $25 \mu^2$).



Continuação



Fonte: O autor

Em relação aos valores de rugosidade (Tabela 3) foram obtidos para os eletrodos sobre substrato de papel 111 nm e no vidro 9 nm, sendo que a grande discrepância entre os valores encontrados se deve à morfologia fibrilar do substrato de papel vegetal, a qual é característica da celulose, sua matéria prima e da superfície lisa do vidro.

Tabela 3: A raiz quadrada da média da rugosidade (R_{rms}) dos eletrodos de papel vegetal e de vidro e dos filmes LbL de Pani/PSS obtidos com as técnicas LbL *in situ*, LbL interfacial e do filme de Pani/HCl obtido por polimerização *in situ*, sobre ambos os eletrodos substrato de papel vegetal e de vidro.

Superfícies	R_{rms} (nm)	
	Papel	Vidro
Eletrodo	111 (± 3)	9 (± 4)
LbL <i>in situ</i>	311 (± 2)	206 (± 3)
LbL interfacial	160 (± 2)	169 (± 3)
<i>in situ</i>	81 (± 3)	37 (± 2)

Por meio da Figura 18, foi possível observar um recobrimento uniforme e morfologia granular típica das Pani (MATTOSO, 1996) para todos os filmes de Pani, em ambos os eletrodos (papel e vidro). De acordo com a Tabela 3, os filmes de Pani/PSS obtidos com a técnica LbL apresentaram maiores valores de rugosidade do que o filme de Pani/HCl, obtido por polimerização *in situ*, o que é atribuído ao crescimento de núcleos já formados com o aumento do número de bicamadas LbL. A formação de aglomerados maiores nos filmes

LbL, com conseqüente aumento em rugosidade, pode ser observada nas imagens de FEG-MEV da Figura 17 (b, c, f, g).

Dentre as técnicas de deposição LbL interfacial e LbL *in situ*, a última se destacou por formar filmes mais rugosos, sendo observado um incremento de aproximadamente três vezes quando depositado sobre o substrato de papel e de vinte e três vezes quando depositado sobre o substrato de vidro. O maior valor de rugosidade obtido com a técnica LbL *in situ* pode ser atribuído ao método de síntese da Pani, pois na síntese interfacial há a formação de nanopartículas durante o processo (ABDOLAHY et al., 2012; DETSRI; DUBAS, 2013) e, com a síntese *in situ*, há a formação de grânulos que servem como núcleos de crescimento, formando aglomerados maiores. O menor valor de incremento da rugosidade obtido para o substrato de papel vegetal com a técnica LbL *in situ*, quando comparado ao substrato de vidro pode ser atribuído a sua maior porosidade. Os poros do papel após a síntese são preenchidos com o filme do polímero, formando uma superfície mais lisa, quando comparado a superfície do filme obtida sobre o substrato de vidro.

Já, no filme de Pani/HCl obtido com a técnica de polimerização *in situ*, cuja morfologia é descrita por meio da formação de nanopartículas de Pani na ordem de 50 a 150 nm (Figura 18 (d, h)), foram observados os menores valores de rugosidade. Entretanto, neste caso, a morfologia do substrato afetou diretamente a morfologia do filme, sendo observado no filme de Pani depositado sobre substrato de vidro um incremento de aproximadamente quatro vezes o valor inicial da rugosidade deste substrato, o que é devido à formação de um filme com nanopartículas sobre a superfície.

O valor de rugosidade para o filme de Pani *in situ* obtido no substrato de papel (~ 81 nm) foi maior do que o obtido no substrato de vidro (~37 nm). Entretanto, quando se compara o valor de rugosidade do substrato de papel com e sem filme de Pani/HCl *in situ*, observa-se uma diminuição de ~27%, conforme pode ser visto na Figura 18 (d) uma distribuição uniforme com poucos aglomerados é observado. Esta queda no valor de rugosidade para o filme de Pani/HCl *in situ* depositado sobre o substrato de papel pode ser atribuída ao preenchimento dos espaços (poros) do substrato de papel com o filme polimérico, formando uma superfície menos rugosa.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES

5.2.1 Resposta dos sensores de gases com filme de Pani

Foi avaliada a resposta dos sensores de gases com filme de Pani/PSS (LbL *in situ*, LbL interfacial) e filme de Pani/HCl (*in situ*), em diferentes concentrações dos aromas artificiais (maçã, morango, uva) e destes aplicados em balas de goma.

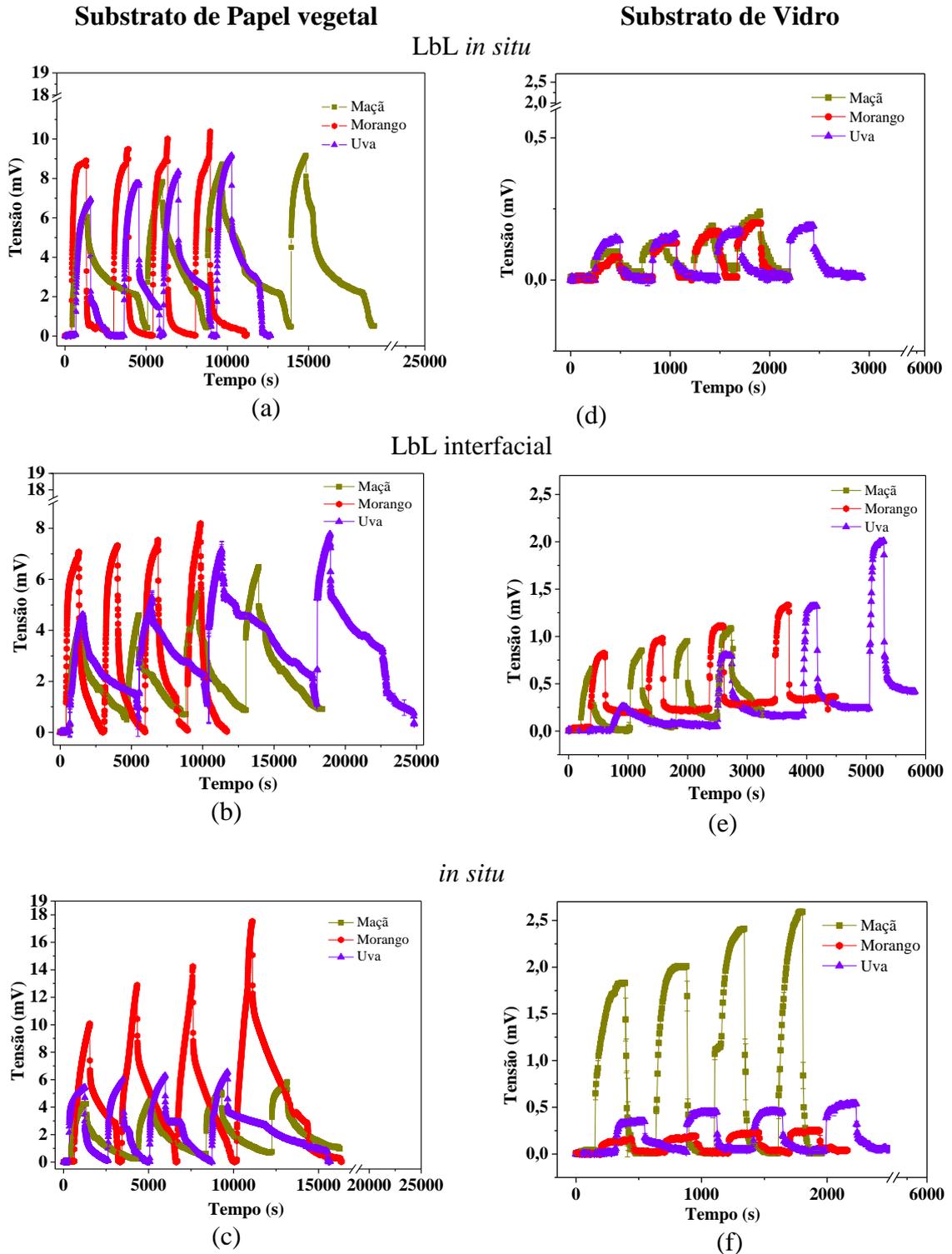
O tempo de resposta dos sensores foi determinado com ajuste de uma equação exponencial de 1° ordem, sendo que foi possível observar tempos de resposta do substrato de papel da ordem de centenas de segundos e, para o substrato de vidro na ordem de dezenas de segundos. Foram utilizados os valores de tensão referentes à exposição aos voláteis dos aromas em função do tempo.

5.2.1.1 Respostas dos sensores de gases à diferentes concentrações de aromas artificiais puros

A fim de avaliar a resposta dos sensores de gases, os quais diferem no tipo de deposição da camada sensora, na síntese de Pani e no substrato do eletrodo, diferentes concentrações de aromas foram estudadas. Os sensores de gases com filme de Pani/PSS obtidos pela técnica LbL *in situ* (Figura 19 (a, d)), LbL interfacial (Figura 19(b, e)) e com filme de Pani/HCl obtido por polimerização *in situ* (Figura 19 (c, f)) foram expostos a concentrações de aromas de 1000, 2000, 3000 e 4000 ppm utilizando o eletrodo com substrato de papel e 500, 1000, 1500, 2000 ppm para o eletrodo com substrato de vidro. Todos experimentos foram realizados a uma temperatura de 25 °C (± 5) e umidade relativa de 71 % (± 4).

Na Figura 19 as concentrações dos aromas são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita, onde cada pico representa uma concentração, ou seja, o primeiro pico dos aromas de maçã, morango e uva para o substrato de papel correspondem a concentração de 1000 ppm e para o substrato de vidro de 500 ppm, e assim sucessivamente para outros picos.

Figura 19: Resposta dos sensores de gases com filme de Pani/PSS, LbL *in situ* (a, d), LbL interfacial (b, e) e filme de Pani/HCl *in situ* (c, f) com substratos de papel e vidro expostos a diferentes concentrações de aromas comerciais de maçã, morango e uva. Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo.



Fonte: O Autor

Na Figura 19 verifica-se que todos os sensores de gases distinguiram as diferentes concentrações de aromas artificiais de maçã, morango e uva, sendo observado um aumento no valor da tensão com o aumento da concentração dos mesmos, sendo que os valores de tensão aumentaram até a saturação da resposta dos sensores. Após a saturação, o sensor era retirado da câmara e pode se observar uma diminuição da tensão, a qual retornava com o valor próximo ao da linha de base, quando, então, os sensores eram novamente expostos aos voláteis do aroma.

Os sensores de gases com substrato de papel vegetal foram os que apresentaram uma resposta mais alta de tensão, após exposição aos voláteis dos aromas, o que pode estar relacionado a morfologia da superfície dos filmes depositados, como também do próprio substrato. Filmes com compostos agregados granulares de Pani e filmes com nanopartículas de Pani podem ser responsáveis por tal comportamento no substrato de papel vegetal, este fato foi confirmado pela análise de FEG-MEV.

Segundo Song et al. (2004) e Sadek et al. (2007), os voláteis dos aromas difundem mais facilmente em filmes nanoestruturados, o que resulta em sensores com respostas mais rápidas. Assim, o desempenho dos sensores com filmes nanoestruturados é esperado ser melhor do que com filme de morfologia globular, o que pode ser confirmado para o aroma de maçã para o substrato de vidro e para o aroma de morango no substrato de papel, utilizando filme polimérico nanoestruturado *in situ*. Entretanto, na Figura 19 não foi observada uma resposta mais alta para os filmes de Pani *in situ* para os demais aromas, esta resposta deve estar relacionada a composição do aroma que não é conhecida, fazendo com que haja interações que não são explicadas pela morfologia do filme polimérico.

Em concentrações mais elevadas de aroma, em especial para o aroma de uva, foi possível observar que a recuperação completa do sensor não foi atingida no intervalo de tempo medido. Comportamento análogo obtido por Li et al., (2013) ao estudarem a resposta de sensores de gases com filme de Pani/Prata (Ag) para detecção de tolueno. Os autores observaram que em concentrações acima de 1100 ppm o sensor de gás não retornava a sua linha de base inicial, esse fato pode ser um indicativo de que o tolueno poderia estar ficando adsorvido no filme de Pani/Prata não deixando com que o sensor de gás voltasse ao seu valor de linha de base, o que também pode ter ocorrido no presente estudo.

5.2.1.2 Respostas dos sensores de gases expostos à balas de goma aromatizadas artificialmente com diferentes concentrações de aroma

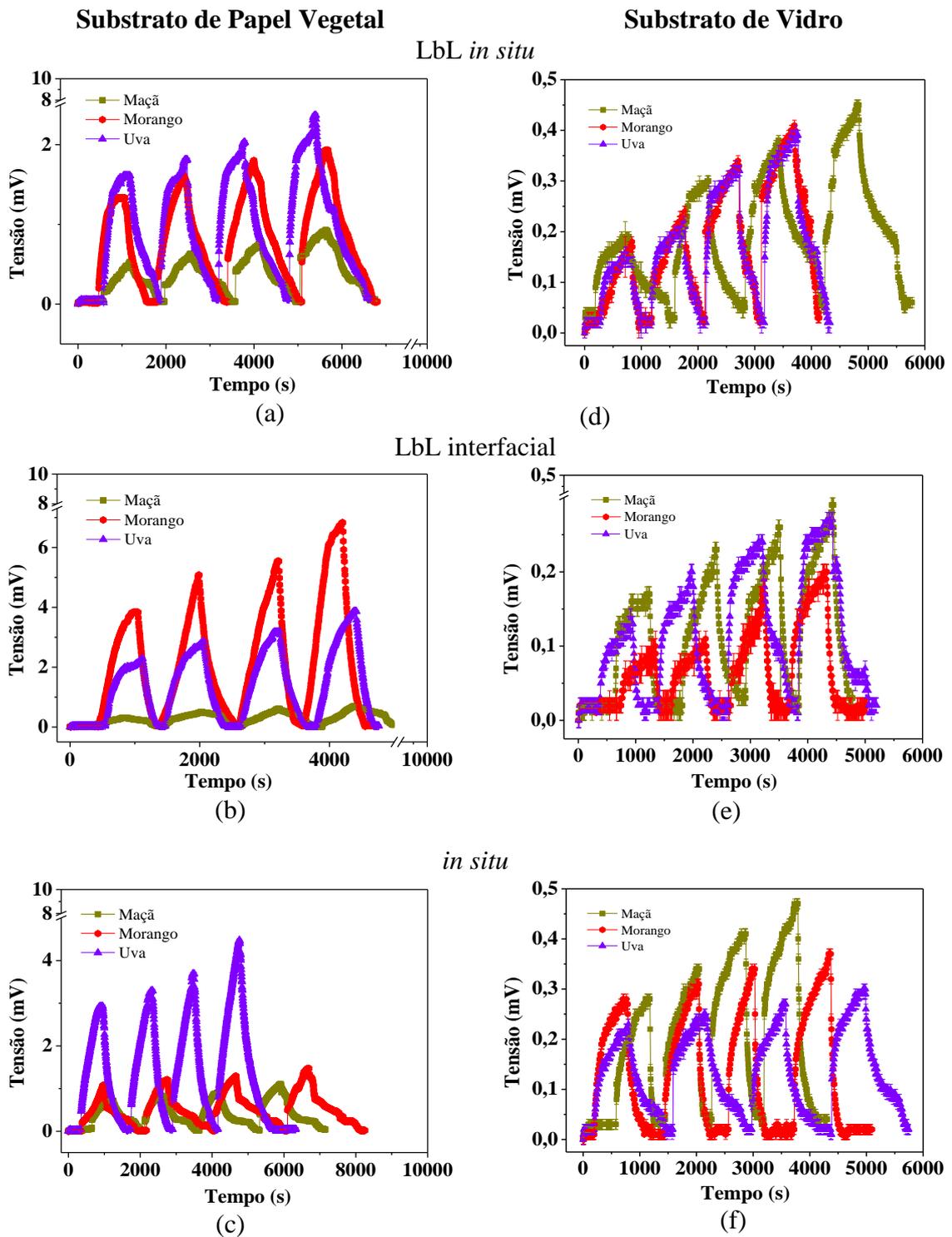
A detecção dos compostos voláteis em balas de goma foi realizada utilizando sensores de gases com filme de Pani/PSS (LbL *in situ*, LbL interfacial) e filme de Pani/HCl (*in situ*) em eletrodos com substratos de papel vegetal e vidro, avaliando três diferentes aromas (maçã, morango e uva) em diferentes concentrações (0; 2,5; 5; 7,5; 10 ppm).

Na Figura 20 é possível observar que a tensão aumentou conseqüentemente com o aumento da concentração para todos os aromas testados, e em ambos os substratos (a, b, c) papel e (d, e, f) vidro. Sensores de gases com substrato de papel vegetal novamente foram os que apresentaram uma resposta mais alta de tensão, após exposição aos voláteis dos aromas das balas de goma, o que pode estar relacionado a morfologia da superfície dos filmes depositados, como também do próprio substrato.

Foi possível também verificar que os sensores de gases com filme de Pani/PSS (a, d) LbL *in situ*, (b, e), LbL interfacial e filme de Pani/HCl obtido por (c, f) polimerização *in situ* foram capazes de discriminar as diferentes concentrações de aromas de maçã, morango e uva, utilizados na formulação de balas de goma.

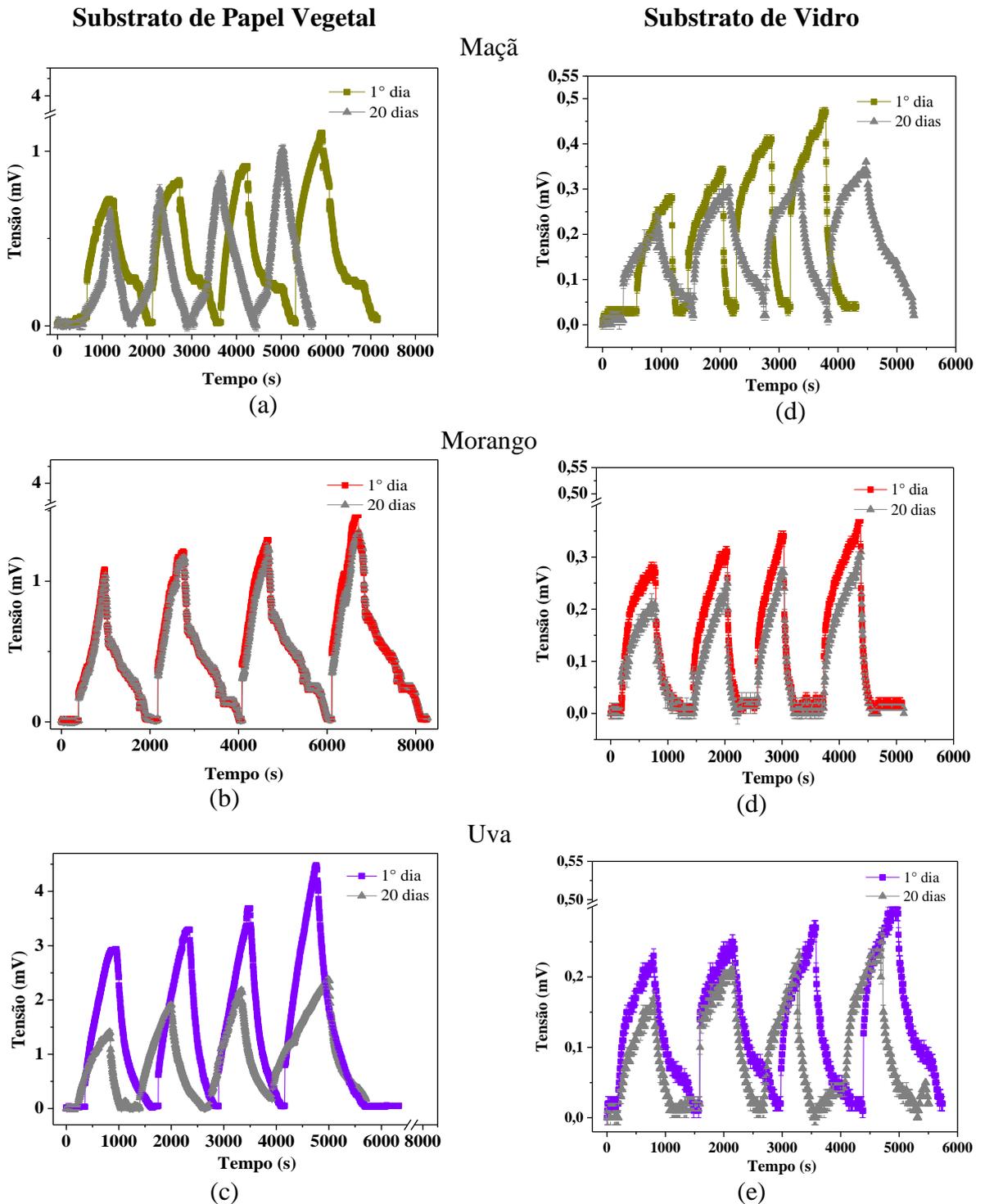
A fim de avaliar a liberação dos compostos voláteis das balas de goma aromatizadas artificialmente (maçã, morango e uva), e armazenadas por um tempo de 1 e 20 dias, utilizou-se um nariz eletrônico composto de sensores de gases com filme de Pani *in situ* sobre substratos de papel vegetal e vidro, onde a resposta é apresentada na Figura 21. A síntese *in situ* foi escolhida devido a mesma apresentar melhor resposta tanto aos aromas quanto as balas de goma. Os experimentos foram realizados em uma câmara a temperatura ambiente 27 °C (± 3) e umidade relativa de 72 % (± 4), onde inicialmente foi obtida a linha de base dos sensores, em seguida expostos as balas sem (0 ppm) aroma e as com os diferentes concentrações 2,5; 5; 7,5; 10 ppm.

Figura 20: Resposta dos sensores de gases com filme de Pani/PSS, LbL *in situ* (a, d), LbL interfacial (b, e) e filme de Pani/HCl obtido por polimerização *in situ* (c, f) com substratos de papel vegetal e vidro expostos aos compostos voláteis das balas aromatizadas com diferentes concentrações de aromas artificiais de maçã, morango e uva. Foi utilizado o valor médio da triplicata, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo.



Fonte: O autor

Figura 21: Resposta dos sensores de gases com filme de Pani (*in situ*), sobre substratos de papel vegetal e vidro, frente a determinadas concentrações de aromas (maçã, morango e uva) em balas de goma armazenadas por um período de 1 e 20 dias. Foi utilizado o valor médio da triplicada, (\top) desvio padrão positivo e (\perp) desvio padrão negativo.



Fonte: O autor

A redução da resposta do sensor frente as diferentes concentrações de compostos voláteis nas balas durante o tempo de armazenamento de 20 dias foram calculadas a fim de se obterem valores desta perda. Pode se verificar na Figura 21 e pela Tabela 4, que com 20 dias de armazenamento houve uma diminuição de no mínimo 4 % (Tabela 4) na resposta dos sensores aos compostos voláteis dos aromas das balas de gomas.

Os sensores com substratos de papel, apresentaram maior resposta de tensão em comparação com o substrato de vidro durante o armazenamento, o que pode estar relacionado à maior rugosidade dos filmes obtidos sobre este substrato, o que aumenta a interação com os voláteis dos aromas, retardando a liberação dos mesmos dos poros.

A Tabela 4 demonstra uma maior porcentagem de liberação de aroma para as balas de uva, principalmente para o sensor com substrato de papel, sendo que os demais aromas não seguiram uma tendência de perda, o que aconteceu também para os sensores com substrato de vidro.

Tabela 4: Valores das reduções da resposta elétrica dos sensores em relação aos compostos voláteis das balas de maçã, morango e uva.

Concentração (ppm)	REDUÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES (%)					
	Substrato de Papel Vegetal			Substrato de Vidro		
	Maçã	Morango	Uva	Maçã	Morango	Uva
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,50	12,50	5,26	52,27	14,29	25,00	26,09
5,00	6,02	4,13	42,61	11,76	19,35	16,00
7,50	6,59	4,65	40,65	19,51	20,59	18,52
10,00	9,09	10,20	47,02	23,40	16,22	13,33

A menor resposta dos sensores no vigésimo dia de armazenamento das balas pode estar relacionada a perda e/ou volatilização dos compostos voláteis da bala. Pizzoni et al. (2015) afirmam que a diminuição da liberação do aroma em alimentos geleificados podem ser atribuídos ao agente espessante, o qual pode formar uma barreira à difusão que afeta a cinética da partição de vapor do volátil ou até impedir o seu transporte de massa, devido a interações entre os compostos de aromas, o espessante e o sensor.

Estudos na literatura relatam a perda de aromas com o armazenamento em balas de goma (PIZZONI et al., 2015; SCHIRLE-KELLER; REINECCIUS; HATCHWELL, 1994; SKIBSTED, 2010). Schirle-Keller; Reineccius; Hatchwell (1994) utilizando aspartame para adoçar gomas de mascar que continham aromatizantes de diferentes compostos carbonílicos

(aldeído cinâmico (canela), benzaldeído (cereja) e t-2-hexanal (tempero verde)), armazenaram as gomas por 110 dias e analisaram a perda dos aromas periodicamente. As maiores perdas encontradas foram para o t-2-hexanal e o benzaldeído, os quais sofreram perdas semelhantes. Já o aspartame foi indetectável após 20 dias de armazenamento. Estes resultados comprovaram que com o armazenamento das gomas ocorreu uma perda dos compostos voláteis dos aromas, confirmando as respostas obtidas pelo nariz eletrônico utilizado neste estudo, onde houve também uma perda dos compostos voláteis nas balas, o que pode estar relacionado a volatilização dos mesmos para o ambiente.

O nariz eletrônico vem se mostrando um instrumento capaz de detectar as variações dos compostos voláteis e monitora-las. A liberação de compostos voláteis nos alimentos é regida por fenômenos cinéticos, termodinâmicos, propriedades intrínsecas da matriz alimentar, fatores extrínsecos (temperatura, pressão, umidade), bem como a própria interação com os demais compostos do alimento (PICCONE; RASTELLI; PITTIA, 2011).

Os resultados obtidos demonstraram que o arranjo eletrônico foi capaz de verificar a diminuição dos compostos voláteis dos aromas das balas durante o tempo de armazenamento, apresentando uma excelente resposta frente a todas as concentrações estudadas (2,5; 5; 7,5; 10 ppm), para ambos os sensores de gases (*in situ* com substrato de papel e *in situ* com substrato de vidro), demonstrando forte potencial de aplicabilidade na indústria alimentícia.

Pizzoni et al. (2015), ao avaliarem a liberação de duas diferentes concentrações (0,15 % e 0,30 %) de aromas de morango (natural e artificial), adicionados às balas de goma com diferentes agentes geleificantes (pectina, goma arábica e gelatina) através de um sistema de nariz eletrônico, utilizando dois arranjos de sensores (cristal da microbalança de quartzo com camada sensora de porfirina e, cristal da microbalança de quartzo com peptídeos), verificaram que o nariz eletrônico foi capaz de diferenciar os dois aromas, assim como suas diferentes concentrações nas balas.

5.2.2 Sensibilidade e limite de detecção

A Tabela 5 apresenta os valores de tensão máximas as quais foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e as médias comparadas pelo teste de Tukey, a nível de 95% de confiança, sensibilidade e o limite de detecção da resposta dos sensores de Pani fabricados sobre eletrodos com substratos de papel vegetal e vidro, expostos aos compostos

voláteis dos aromas de maçã, morango e uva, sendo estes realizados a uma temperatura de 27 °C (± 3) e umidade de 71 % (± 4).

Tabela 5: Valores de tensão máxima, sensibilidade (S) e limite de detecção (LD) obtidos da resposta dos sensores de gases com substrato de papel vegetal e vidro a diferentes concentrações de compostos voláteis dos aromas de maçã, morango e uva.

Concentração (ppm) / Tensão (mV)	Maçã			Morango			Uva		
	LbL <i>in situ</i>	LbL Interfac.	<i>in situ</i>	LbL <i>in situ</i>	LbL interfac.	<i>in situ</i>	LbL <i>in situ</i>	LbL interfac.	<i>in situ</i>
SUBSTRATO DE PAPEL VEGETAL									
Linha de base	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
1000	6,66 ^{aC}	4,38 ^{bC}	4,24 ^{cC}	8,91 ^{bA}	7,06 ^{cA}	10,06 ^{aA}	6,94 ^{aB}	4,62 ^{cB}	5,45 ^{bB}
	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,03$
2000	7,82 ^{aB}	4,58 ^{bC}	4,64 ^{bC}	8,97 ^{bA}	7,32 ^{cA}	12,89 ^{aA}	7,77 ^{aB}	5,32 ^{cB}	6,00 ^{bB}
	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$
3000	8,71 ^{aB}	5,45 ^{bC}	5,07 ^{cC}	10,02 ^{bA}	7,52 ^{cA}	14,23 ^{aA}	8,33 ^{aC}	7,19 ^{bB}	6,29 ^{cB}
	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$
4000	9,17 ^{aA}	6,46 ^{bC}	5,83 ^{cC}	10,08 ^{bA}	8,17 ^{cA}	17,53 ^{aA}	9,18 ^{aA}	7,80 ^{bB}	6,55 ^{cB}
	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
S (mV.ppm⁻¹)	8,0E-4	7,0E-4	5,0E-4	5,0E-4	4,0E-4	2,4E-3	57,0E-4	1,1E-3	4,0E-4
LD (ppm)	37,50	42,86	60,00	60,00	75,00	12,50	42,86	27,27	75,00
SUBSTRATO DE VIDRO									
Linha de base	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}	0,01 ^{aA}
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
500	0,10 ^{cB}	0,66 ^{bB}	1,82 ^{aA}	0,09 ^{cB}	0,82 ^{aA}	0,16 ^{bC}	0,14 ^{cA}	0,26 ^{bC}	0,35 ^{aB}
	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
1000	0,14 ^{cAB}	0,85 ^{bA}	2,00 ^{aA}	0,13 ^{cB}	0,98 ^{aA}	0,19 ^{bC}	0,15 ^{cA}	0,81 ^{aB}	0,43 ^{bB}
	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
1500	0,19 ^{cA}	0,95 ^{bC}	2,40 ^{aA}	0,17 ^{cB}	1,11 ^{aB}	0,22 ^{bC}	0,17 ^{cB}	1,32 ^{aA}	0,46 ^{bB}
	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$
2000	0,24 ^{cA}	1,09 ^{bC}	2,60 ^{aA}	0,20 ^{cB}	1,33 ^{aB}	0,25 ^{bC}	0,18 ^{cC}	2,00 ^{aA}	0,53 ^{bB}
	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
S (mV.ppm⁻¹)	9,0E-5	3,0E-4	5,0E-4	8,0E-5	3,0E-4	6,0E-5	3,0E-5	1,2E-3	1,0E-4
LD (ppm)	333,33	100,00	60,00	375,00	100,00	500,00	1000,00	25,00	300,00

Média (três repetições) \pm Desvio Padrão seguidas de letras iguais minúsculas na linha indicam não haver diferença significativa a nível de 5% (teste de Tukey) entre os diferentes sensores estudados (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) para um mesmo aroma com um mesmo substrato, já letras maiúsculas iguais na linha indicam não haver diferença significativa a nível de 5% (teste de Tukey) para um mesmo sensor com um mesmo tipo de substrato comparando diferentes aromas (maçã, morango e uva).

Segundo Skoog et al. (2005), a sensibilidade pode ser definida como sendo a razão da variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito e o limite de detecção como a menor concentração que pode ser distinguida.

A sensibilidade e o limite de detecção de cada sensor de gás exposto em cada aroma e para cada bala de goma foram calculados, respectivamente, do coeficiente angular da curva de calibração obtida do sinal de tensão máxima *versus* a concentração de aroma, cujos valores estão listados nas Tabelas 5 e 6.

De acordo com os resultados apresentados (Tabela 5), os sensores LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ* utilizados na detecção dos compostos voláteis de um mesmo aroma apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si. O mesmo ocorreu quando comparado um mesmo sensor (mesmo tipo de síntese e deposição) para detecção dos diferentes aromas, ou seja, a maioria dos sensores indicou resultados distintos.

A Tabela 6 apresenta os valores de tensão máxima as quais foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e as médias comparadas pelo teste de Tukey, a nível de 95% de confiança, sensibilidade e o limite de detecção dos sensores de Pani fabricados com substratos de papel vegetal e vidro expostos, aos voláteis das balas aromatizadas com aromas de maçã, morango e uva, sendo que os experimentos foram realizados a uma temperatura de 27 °C (± 3) e umidade relativa de 71 % (± 4).

Os sensores LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ* utilizados na detecção dos compostos voláteis de uma mesma bala aromatizada apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) como pode ser visto na Tabela 6, sendo que quando comparado um mesmo sensor (mesmo tipo de síntese e deposição) para detecção dos diferentes aromas aplicados nas balas, os mesmos também apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) indicando que os resultados obtidos foram distintos.

Tabela 6: Valores de tensão máxima, sensibilidade (S) e limite de detecção (LD), obtidos da resposta dos sensores de gases com substrato de papel e vidro aos compostos voláteis das balas de goma aromatizadas com os aromas de maçã, morango e uva.

Concentração (ppm) / Tensão (mV)	Maçã			Morango			Uva		
	LbL <i>in situ</i>	LbL interfacial	<i>in situ</i>	LbL <i>in situ</i>	LbL interfacial	<i>in situ</i>	LbL <i>in situ</i>	LbL interfacial	<i>in situ</i>
SUBSTRATO DE PAPEL VEGETAL									
Linha de base	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01
2,50	0,53 ^{bC} ±0,01	0,32 ^{cC} ±0,02	0,72 ^{aC} ±0,02	1,33 ^{bB} ±0,03	3,84 ^{aA} ±0,01	1,08 ^{cB} ±0,02	1,61 ^{cA} ±0,02	2,31 ^{bB} ±0,03	2,93 ^{aA} ±0,02
5,00	0,63 ^{bC} ±0,01	0,50 ^{cC} ±0,02	0,83 ^{aC} ±0,02	1,61 ^{bB} ±0,03	5,08 ^{aA} ±0,00	1,21 ^{cB} ±0,02	1,81 ^{cA} ±0,02	2,86 ^{bB} ±0,04	3,29 ^{aA} ±0,02
7,50	0,78 ^{bC} ±0,01	0,60 ^{cC} ±0,02	0,91 ^{aC} ±0,02	1,80 ^{bB} ±0,03	5,54 ^{aA} ±0,01	1,29 ^{cB} ±0,02	2,03 ^{cA} ±0,02	3,18 ^{bB} ±0,03	3,67 ^{aA} ±0,03
10,00	0,93 ^b ±0,01	0,69 ^c ±0,02	1,10 ^a ±0,02	1,93 ^b ±0,03	6,83 ^a ±0,02	1,47 ^c ±0,02	2,37 ^c ±0,02	3,86 ^b ±0,03	4,47 ^a ±0,02
S (mV.ppm⁻¹)	5,4E-2	4,8E-2	4,9E-2	8,0E-2	3,8E-2	5,0E-2	1,0E-2	2,0E-2	2,0E-2
LD (ppm)	0,56	0,62	0,61	0,38	0,08	0,60	0,30	0,15	0,15
SUBSTRATO DE VIDRO									
Linha de base	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01	0,01 ^{aA} ±0,01
2,50	0,19 ^{bA} ±0,02	0,17 ^{bA} ±0,01	0,28 ^{aA} ±0,03	0,18 ^{bA} ±0,01	0,10 ^{cB} ±0,02	0,28 ^{aA} ±0,01	0,15 ^{bA} ±0,02	0,13 ^{bAB} ±0,02	0,23 ^{aA} ±0,01
5,00	0,30 ^{aA} ±0,02	0,23 ^{bA} ±0,01	0,34 ^{aA} ±0,03	0,24 ^{bB} ±0,01	0,11 ^{cB} ±0,02	0,31 ^{aAB} ±0,01	0,21 ^{abB} ±0,02	0,20 ^{bA} ±0,02	0,25 ^{aB} ±0,01
7,50	0,38 ^{aA} ±0,02	0,26 ^{bA} ±0,01	0,41 ^{aA} ±0,03	0,34 ^{aAB} ±0,01	0,17 ^{bB} ±0,02	0,34 ^{aB} ±0,01	0,32 ^{aB} ±0,02	0,24 ^{bA} ±0,02	0,27 ^{abC} ±0,01
10,00	0,45 ^{aA} ±0,02	0,29 ^{bA} ±0,01	0,47 ^{aA} ±0,03	0,41 ^{aAB} ±0,01	0,20 ^{cB} ±0,02	0,37 ^{bB} ±0,01	0,39 ^{aB} ±0,02	0,27 ^{bA} ±0,02	0,30 ^{bC} ±0,01
S(mV.ppm⁻¹)	3,4E-2	1,6E-2	2,6E-2	3,2E-2	1,4E-2	1,2E-2	3,3E-2	1,8E-2	9,2E-3
LD (ppm)	0,87	1,92	1,17	0,95	2,08	2,50	0,90	1,63	3,26

Média (três repetições) ± Desvio Padrão seguidas de letras iguais minúsculas na linha indicam não haver diferença significativa a nível de 5% (teste de Tukey) entre os diferentes sensores estudados (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) para um mesmo aroma com um mesmo substrato, já letras maiúsculas iguais na linha indicam não haver diferença significativa a nível de 5% (teste de Tukey) para um mesmo sensor com um mesmo tipo de substrato comparando diferentes aromas (maçã, morango e uva).

As equações das retas e os valores do coeficiente de correlação (R^2) de cada uma das curvas de calibração dos diferentes sensores com filme de Pani (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) para ambos os substratos papel vegetal e vidro expostos aos diferentes compostos voláteis dos aromas e destes aplicados em balas de goma são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Equações das retas e os valores de R^2 para os sensores de gases com filme de Pani/PSS (LbL *in situ*, LbL interfacial) e filme de Pani/HCl (*in situ*), utilizando como substrato papel vegetal e vidro aplicados na detecção dos compostos voláteis de diferentes aromas (maçã, morango e uva) e destes aplicados em balas de goma.

Aroma - Sensores de gases	Substrato de Papel Vegetal		Substrato de Vidro	
	Equação da reta	R^2	Equação da reta	R^2
Aroma				
Maçã - LbL <i>in situ</i>	$y = 0,0008x + 5,9883$	0,97	$y = 9E-05x + 0,0483$	0,99
Maçã - LbLinterfacial	$y = 0,0007x + 3,435$	0,95	$y = 0,0003x + 0,5383$	0,99
Maçã - <i>in situ</i>	$y = 0,0005x + 3,6483$	0,97	$y = 0,0005x + 1,5217$	0,98
Morango - LbL <i>in situ</i>	$y = 0,0005x + 8,305$	0,87	$y = 8E-05x + 0,0517$	0,99
Morango - LbLinterfacial	$y = 0,0004x + 6,6383$	0,93	$y = 0,0003x + 0,6417$	0,99
Morango - <i>in situ</i>	$y = 0,0024x + 7,7433$	0,98	$y = 6E-05x + 0,1267$	0,99
Uva - LbL <i>in situ</i>	$y = 0,0007x + 6,2383$	0,99	$y = 3E-05x + 0,125$	0,99
Uva- LbLinterfacial	$y = 0,0011x + 3,3833$	0,96	$y = 0,0012x - 0,3417$	0,99
Uva - <i>in situ</i>	$y = 0,0004x + 5,1767$	0,96	$y = 0,0001x + 0,2983$	0,97
Bala de goma				
Maçã - LbL <i>in situ</i>	$y = 0,054x + 0,3833$	0,99	$y = 0,0344x + 0,1117$	0,99
Maçã - LbLinterfacial	$y = 0,0484x + 0,2217$	0,97	$y = 0,0156x + 0,14$	0,96
Maçã - <i>in situ</i>	$y = 0,0488x + 0,585$	0,97	$y = 0,0256x + 0,2117$	0,99
Morango - LbL <i>in situ</i>	$y = 0,0797x + 1,1717$	0,97	$y = 0,0316x + 0,0983$	0,99
Morango - LbLinterfacial	$y = 0,3767x + 2,9683$	0,98	$y = 0,0144x + 0,055$	0,94
Morango - <i>in situ</i>	$y = 0,0504x + 0,9467$	0,98	$y = 0,012x + 0,25$	0,99
Uva - LbL <i>in situ</i>	$y = 0,1000x + 1,3269$	0,98	$y = 0,0332x + 0,0633$	0,98
Uva- LbLinterfacial	$y = 0,1988x + 1,8067$	0,98	$y = 0,0184x + 0,095$	0,96
Uva - <i>in situ</i>	$y = 0,2000x + 2,3443$	0,96	$y = 0,0092x + 0,2083$	0,98

Foi possível observar nas Tabelas 5-7, uma pequena proporcionalidade entre a variação no sinal de tensão máxima e a variação da unidade de concentração dos aromas, sendo esta mais baixa para os filmes depositados sobre o substrato de vidro do que para o substrato de papel vegetal, o que justifica a maior sensibilidade do último. Em relação ao limite de detecção, os filmes depositados sobre o substrato de papel foram os que distinguiram as menores concentrações dos voláteis dos aromas e das balas, ou seja, foram os que apresentaram os menores valores de limites de detecção.

Vale salientar que quanto maiores os valores de sensibilidade, mais sensíveis são os sensores e melhores são suas respostas. Quanto ao limite de detecção, quanto menores os seus valores, menores as concentrações mínimas que o sensor consegue detectar. Portanto,

sensores com maiores sensibilidade e menores limites de detecção são mais adequados para detecção de voláteis (ANVISA, 2003; SKOOG et al., 2005; IUPAC, 2014).

Pode-se observar nas Tabelas 5 e 6 que os sensores obtidos sobre os substratos de papel vegetal apresentaram valores maiores de sensibilidade e menores valores de limites de detecção, tanto para os aromas quanto para as balas, na maioria dos sensores de gases estudados. Estas características estão relacionadas com os elevados valores de rugosidade confirmados através da caracterização por AFM para os filmes depositados sobre o papel vegetal, uma vez que a área superficial aumenta, tornando os sensores mais sensíveis à variação no sinal de resposta (LIU et al., 2014; STEFFENS et al., 2009a).

Por meio dos valores do coeficiente de correlação (R^2) (Tabela 7), foi possível verificar uma ótima correlação ($\geq 0,87$) entre os valores de tensão máxima e as concentrações do aroma. As sensibilidades encontradas neste estudo foram semelhantes as encontradas por outros autores.

Zhang et al., (2014b) utilizando filme de Pani obtida pela técnica *in situ* sobre fibras alinhadas de poli(metil metacrilato), verificaram uma sensibilidade elevada (1,58; 2,19; 2,67; 3,46 Ω .ppm⁻¹) com o aumento da concentração de 2, 4, 5 ou 7 ppm, indicando que os compósitos de fibras alinhadas de Pani/ poli(metil metacrilato) são promissores na detecção de amônia.

Qi et al. (2014) ao utilizar sensores de gases de Pani com síntese *in situ* sobre substrato de tecido poroso, aplicados a uma gama de compostos orgânicos voláteis encontraram sensibilidade semelhantes a este estudo. Os sensores mostraram-se mais sensíveis aos compostos orgânicos voláteis como mostra a sequência a seguir em ordem decrescente de sensibilidade: etanol (0,020 ppm) > clorofórmio (0,017 ppm) > tolueno (0,014 ppm) > acetona (0,0055 ppm) > acetato de etilo (0,00062 ppm). Esta boa sensibilidade encontrada os autores atribuem ao filme de Pani com elevada área superficial e ao substrato têxtil poroso o que permite com que as moléculas de vapor se difundam mais facilmente para dentro e para fora do filme de Pani, fato este que também foi possibilitado neste estudo devido ao uso do substrato de papel vegetal (poroso) e a morfologia do filme de Pani, o que explica a maior sensibilidade encontrada nos sensores com substrato de papel.

A sensibilidade encontrada por Steffens et al. (2014), utilizando filme de Pani sobre substrato de silício do sensor de *cantilever* do AFM, depositado através da técnica *spin-coating* aplicados na detecção do feromônio 2 heptanona foram semelhantes aos deste estudo. As sensibilidades encontradas nas diferentes temperaturas estudadas foram de

0,2 nm.ppm⁻¹ ± 0,01 (10 C); 0,7 nm.ppm⁻¹ ± 0,04 (20 C) e de 0,7 nm.ppm⁻¹ ± 0,03 (30 C). Ao avaliar o limite de detecção pelos sensores de *cantilever* com filme de Pani os autores encontraram valores de 31 ppm (10 e 20 ° C) e 56 ppm (30 ° C).

Pode-se dizer que os limites de detecção encontrados foram, portanto, satisfatórios para a maioria dos ensaios, conseguindo detectar o mínimo dos compostos voláteis presentes nos aromas e nas balas. Valores semelhantes de limite de detecção foram encontrados por outros autores.

Pham; Kim (2016) utilizando sensor de hidrogênio com filme de nanofibras de Pani obtida através da polimerização de anilina em CO₂ comprimido por adição de cloreto de cobalto como um aditivo, encontraram um limite de detecção de 40 ppm de hidrogênio, respectivamente.

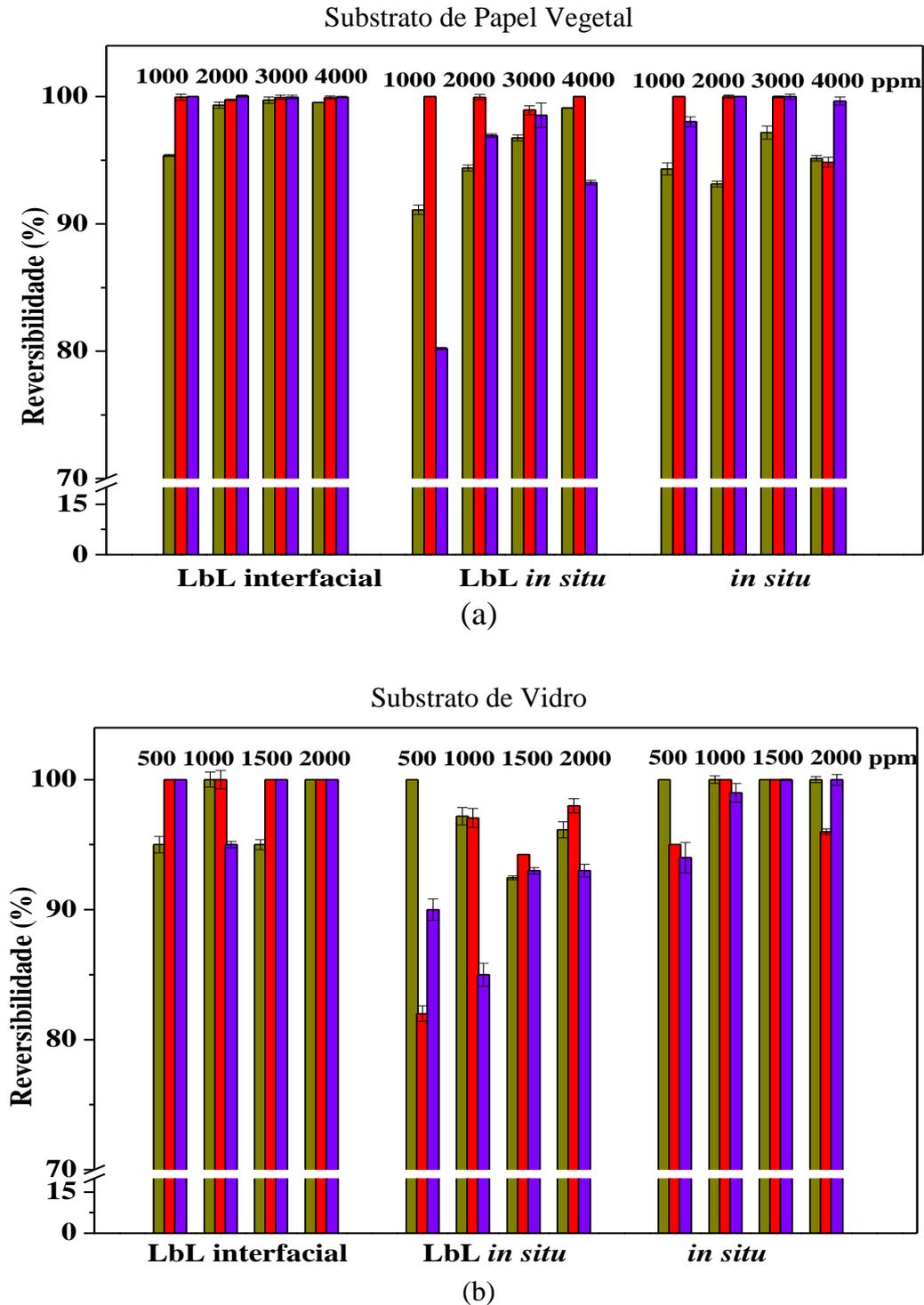
Menegazzo et al. (2012) encontraram um limite de detecção de 23 ppm utilizando sensores com filme de deposição física de Pani/HCl sobre substrato de vidro, aplicados na detecção de NH₃. Os autores consideram este valor de limite de detecção alto e explicam que a magnitude da resposta do sinal foi pequena, o que ocasionou um maior valor no limite de detecção, fato este que também ocorreu neste estudo, especialmente quando utilizado o substrato de vidro.

5.2.3 Reversibilidade

A reversibilidade (η) é a capacidade dos sensores em voltar ao seu estado inicial depois de expostos a um gás particular (STEFFENS et al., 2009a).

A reversibilidade de todos os sensores de gases, confeccionados tanto com substratos de papel vegetal como de vidro, expostos aos compostos voláteis dos aromas de maçã, morango e uva em diferentes concentrações pode ser visualizada na Figura 22. Esta característica foi avaliada através da resposta do sistema de nariz eletrônico por meio do monitoramento da tensão dos sensores em relação aos compostos voláteis dos diferentes aromas.

Figura 22: Reversibilidade dos sensores de gás (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) expostos aos compostos voláteis dos aromas de (■) maçã, (■) morango e (■) uva, utilizando substrato de papel (a) e vidro (b). Foi utilizado o valor médio da triplicata, (⊕) desvio padrão positivo e (⊖) desvio padrão negativo.



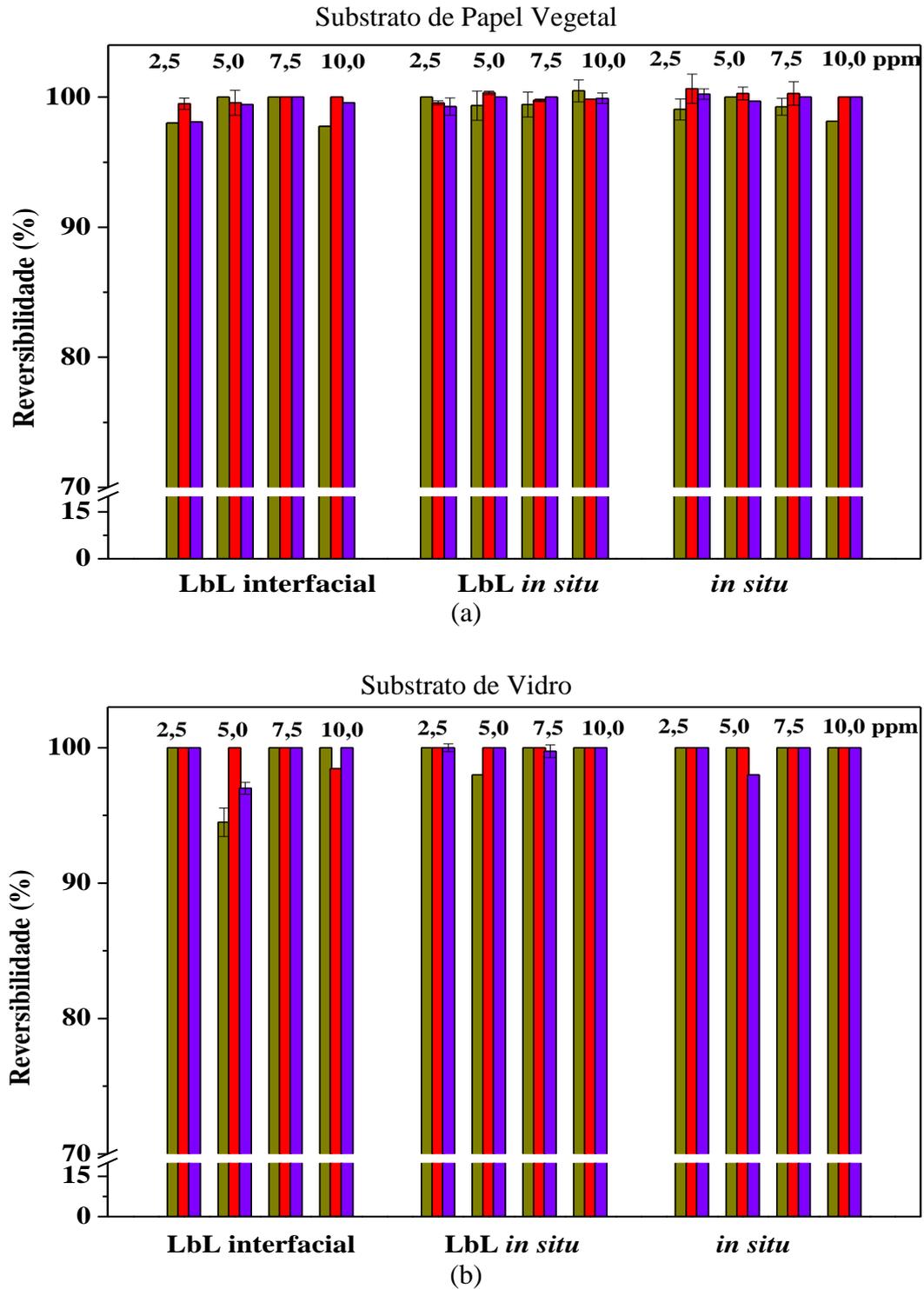
Fonte: O autor

Foi observada também uma excelente reversibilidade dos sensores de gases (LbL *in situ* e LbL interfacial e *in situ*), tanto para o substrato de vidro como para o substrato de papel, expostos aos compostos voláteis dos aromas contidos nas balas de goma (Figura 23).

Por meio da Figura 22 e 23 foi possível verificar que todos os sensores de gases apresentaram uma excelente reversibilidade aos compostos voláteis em todas as concentrações avaliadas, isto é, retornaram à posição inicial de tensão, ou seja, ao valor de linha de base inicial. De um modo geral os valores de reversibilidade foram acima de 97% para todos os sensores testados, sendo este valor considerado alto quando comparado com a média das reversibilidades dos sensores expostos aos aromas puros, uma vez que a quantidade de aroma utilizado nas balas foi bem inferior aos valores utilizados nos experimentos com o aroma puro.

Os sensores com substrato de papel apresentaram valores de reversibilidade menores que os sensores com substrato de vidro. O substrato de papel, devido a seus poros, apresenta uma estrutura rugosa muito maior que a do substrato de vidro (SARFRAZ et al., 2013), esta estrutura aumenta a interação do substrato com os compostos voláteis dos aromas, retardando a liberação dos mesmos dos poros, conseqüentemente, diminuindo a reversibilidade do sensor.

Figura 23: Reversibilidade dos sensores de gás (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) na detecção dos aromas nas balas de: (■) maçã, (■) morango e (■) uva, utilizando substrato de papel (a) e vidro (b). Foi utilizado o valor médio da triplicata, (⊥) desvio padrão positivo e (⊥) desvio padrão negativo.



Fonte: O autor

Valores de reversibilidade semelhantes foram encontrados em estudos de Steffens et al. (2009a), utilizando filmes finos de Pani no estado de oxidação esmeraldina como camada ativa, sendo o polímero sintetizado por duas vias: (a) Pani dopada com ácido dodecilbenzenossulfónico (DBSA) depositada por fluido supercrítico e (b) Pani dopada com ácido clorídrico (HCl) pelo método de polimerização *in situ*, sendo que as reversibilidades encontradas foram de 95,0 e 97,7 %, respectivamente.

As reversibilidades encontradas por Tiggemann et al. (2016) utilizando sensores com filme de Pani *in situ* sobre substrato de papel na detecção de diferentes aromas artificiais de frutas (maçã, uva e morango), foram de $93\% \pm 1,23$, $90\% \pm 1,37$ e $89,5\% \pm 2,03$, respectivamente.

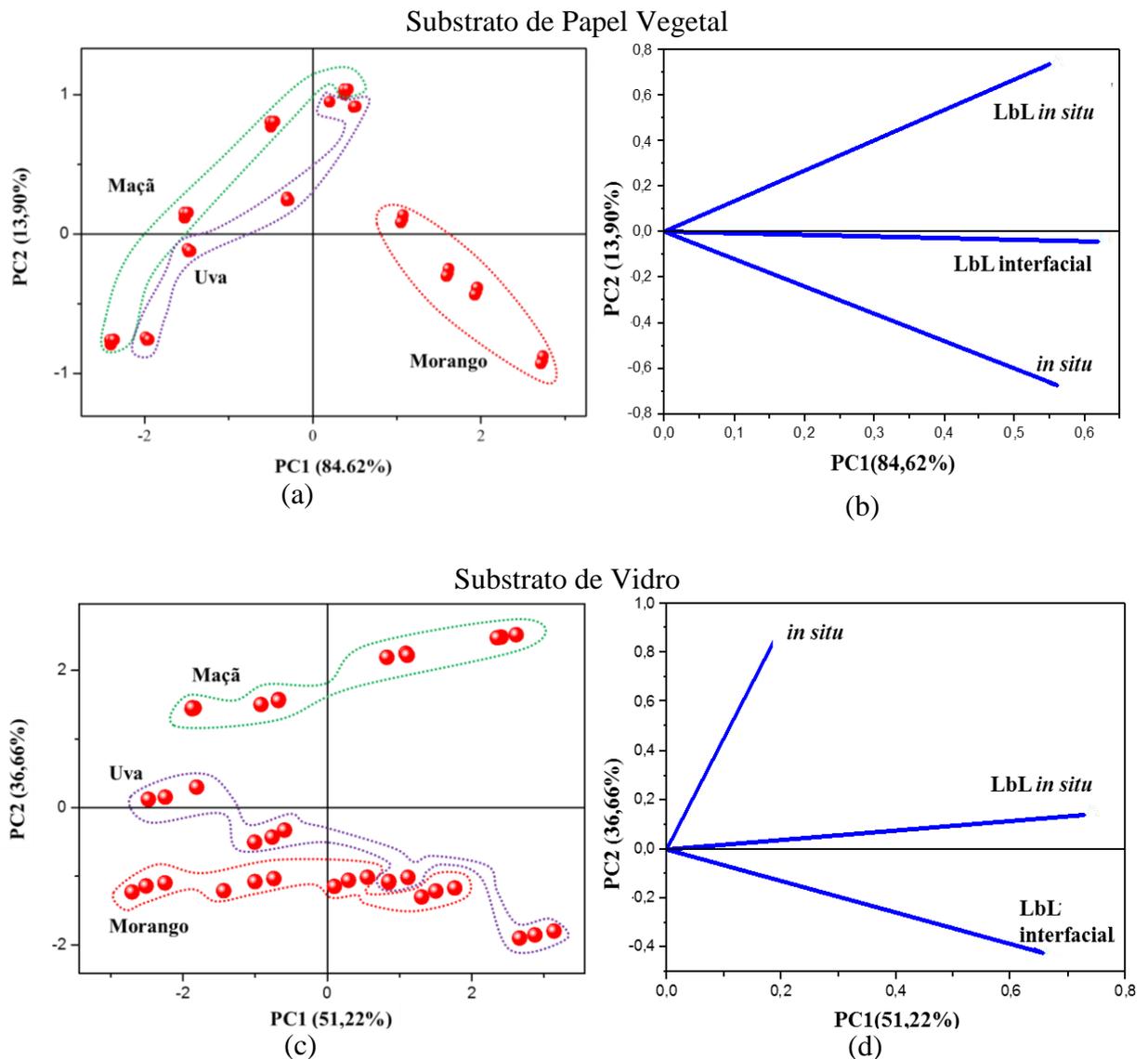
Estes resultados indicam que os sensores desenvolvidos neste trabalho apresentaram reversibilidades bastante satisfatórias, sendo que não houve perdas do sinal elétrico durante os sucessivos ciclos realizados, sendo que as melhores reversibilidades foram obtidas nos sensores com substrato de vidro. Assim, todos os sensores de gases testados (LbL *in situ*, LbL interfacial e *in situ*) na detecção dos compostos voláteis dos aromas de maçã, morango e uva e de balas aromatizadas artificialmente apresentaram boa reversibilidade ou seja, o material de detecção (Pani) sofreu uma mudança física e/ou química reversível (ARSHAK et al., 2004).

5.2.4 Análise de componentes principais (PCA)

As respostas dos sensores poliméricos obtidos no sistema de nariz eletrônico foram analisadas pela técnica estatística de análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), que se trata de uma técnica de reconhecimento de padrões que reduz o número de variáveis com informações redundante e utiliza apenas os dados mais importantes (RAÑOLA; SANTIAGO; SEVILLA, 2016). Os valores máximos de tensão para cada concentração de cada aroma foram utilizados para as análises estatísticas do arranjo com três diferentes unidades sensoriais de Pani/HCl, as quais diferem em relação à síntese do polímero e à forma de deposição da camada sensora (deposição LbL com a síntese interfacial e *in situ*, e deposição por síntese *in situ*). A Figura 24 mostra os gráficos de PCA dos sensores de gás com filme de Pani e substratos de papel vegetal e vidro, para os aromas de maçã, morango e uva em diferentes concentrações. Os filmes que contribuem

para a discriminação dos aromas são determinados pelos gráficos de *Loading Plot* o qual também está demonstrado na figura.

Figura 24: Gráficos de PCA dos sensores de gás com filme de Pani e substratos de (a) de papel (c) vidro, para os aromas de maçã, morango e uva em diferentes concentrações. Os filmes que contribuem para a discriminação dos aromas são determinados pelos gráficos de *Loading Plot* dos eletrodos (b) de papel e (d) de vidro.



Fonte: O autor

As Figuras 24 (a) e 24 (c) apresentaram os gráficos de PCA dos diferentes aromas artificiais (maçã, uva e morango), em diferentes concentrações 1000, 2000, 3000 e 4000 ppm) para os substratos de papel e 500, 1000, 1500, 2000 para o substrato de vidro. O

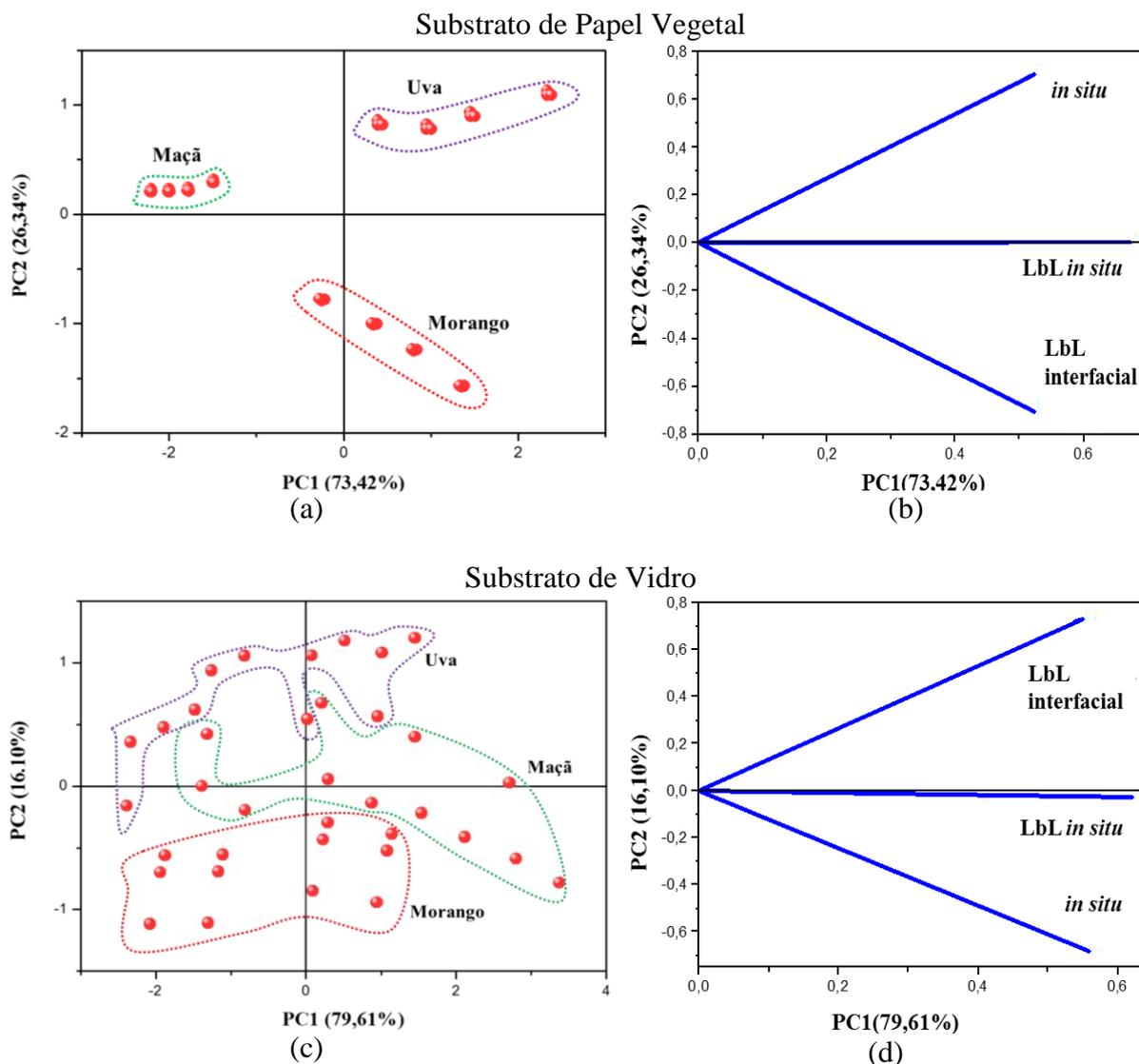
gráfico PCA do eletrodo de papel, Figura 24 (a), obteve-se 98,52% do total das informações coletadas pela matriz em PC1 e PC2. Entretanto neste caso o PC1 possui maior quantidade de informação (84,62%), e, portanto, a análise dos aromas e das concentrações devem ser baseados neste eixo, embora pequena a contribuição da PC2 deve ser considerada para análise, e o que se pode observar na Figura 24 (c) é uma distribuição dos aromas e das concentrações na vertical, sendo que a maçã e a uva embora próximas, são distintas em PC2. Analisando o gráfico de *Loading Plot* da Figura 24 (b), o filme LbL interfacial causa a separação das concentrações baseado no PC1, uma vez que os filmes *in situ* e LbL *in situ* possuem o mesmo *score* e, portanto, não é definida sua contribuição, já para PC2, são esses dois filmes que causam a separação dos aromas.

No caso do sensor com substrato de vidro, Figura 24 (c), a variância dos dados foi contabilizada utilizando as duas primeiras componentes principais (PC1 + PC2), obtendo-se 87,88% do total das informações coletadas pela matriz. Nota-se que a quantidade de informações em PC1 e PC2 são relevantes e, portanto, ambas contribuem para a análise no plano cartesiano, e, portanto, neste caso é possível discriminar tanto os aromas de maçã, uva e morango, quanto as diferentes concentrações de cada aroma. A Figura 24 (b), apresenta o gráfico de *Loading Plot*, que representa a influência de cada variável no mesmo plano do gráfico de componentes principais. Baseado nisso, os sensores que causaram a separação das concentrações baseado no PC1 são os filmes LbL *in situ* e LbL interfacial, enquanto que no PC2, os filmes *in situ* e LbL interfacial contribuem para a separação dos aromas.

Dos resultados mostrados na Figura 24, o conjunto de sensores fabricados em substratos de papel e vidro apresentaram boa resposta, sendo possível discriminar os aromas de maçã, morango e uva em diferentes concentrações. Embora o sensor com substrato de papel tenha mais 10,64% do total das informações coletadas pela matriz em PC1 e PC2 em relação ao sensor com substrato de vidro, a maior parte dessas informações se concentraram em PC1, o que é devido a uma melhor resposta do filme LbL interfacial, enquanto que para os eletrodos de vidro a resposta em PC1 é atribuída aos filmes LbL *in situ* e LbL interfacial. Portanto o filme LbL interfacial é a arquitetura que oferece melhores desempenhos para a construção de sensores para nariz eletrônico.

Análise estatística por PCA também foram realizadas para amostras de balas de goma de aromas de maçã, morango e uva, também em diferentes concentrações conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25: Gráficos de PCA dos eletrodos (a) de papel e (c) vidro, para as balas de maçã, morango e uva com diferentes concentrações de aroma. Os filmes que contribuem para a discriminação das balas são determinados pelos gráficos de *Loading Plot* dos eletrodos (c) de papel e (d) de vidro.



Fonte: O autor

Pode se destacar o desempenho do eletrodo de papel para a detecção dos compostos voláteis dos aromas artificiais aplicados em balas de goma. A Figura 25 (a) apresenta o gráfico PCA, e se pode observar que cada bala está representado em quadrantes distintos do gráfico, o que indica que cada bala é tão distinta uma da outra que a resposta é dividida por quadrantes. Além disso contabilizando as variâncias das duas primeiras componentes principais obtém-se 99,76% do total das informações coletadas pela matriz, sendo o maior

valor obtido de todas as análises. Do gráfico de *Loading Plot* da Figura 25 (b) destaca-se novamente o filme LbL *in situ* como responsável pela separação em PC1, e os filmes *in situ* e LbL interfacial para a separação em PC2.

Apesar da distribuição dos dados da Figura 25 (c), o que pode ser devido à variação obtidas nas medidas elétricas do nariz eletrônico, tanto os aromas das balas quanto a concentração são discriminadas no gráfico de PCA, que contabiliza 95,71% do total das informações de PC1+PC2. A Figura 25 (d) apresenta o gráfico de *Loading Plot*, e o filme que causa a separação em PC1 é o LbL *in situ*, uma vez que os outros dois filmes possuem o mesmo *score* e, portanto, não é possível definir sua contribuição, já para PC2 os filmes *in situ* e LbL interfacial são os responsáveis pela separação da componente principal 2.

6 CONCLUSÃO

Os sensores de gases com filme de Pani, obtidos por dois diferentes métodos (LbL *in situ*, LbL interfacial e polimerização *in situ*) e com dois tipos de sínteses de Pani (*in situ* e interfacial), foram adequadamente utilizados em sistema de nariz eletrônico, aplicado na detecção de compostos voláteis de aromas artificiais e de balas de goma.

Os filmes de Pani foram caracterizados com as técnicas de FTIR-ATR, UV-Vis, FEG-MEV e AFM, confirmando a sua deposição sobre os substratos de papel vegetal e vidro no estado de oxidação esmeraldina com morfologia globlular para os filmes LbL e de nanoestruturados para os filmes obtidos por polimerização *in situ*.

Foi possível observar a influência do substrato na resposta elétrica dos sensores, sendo obtidos valores de tensão mais elevados e tempos de respostas mais baixos para o substrato de papel, o que pode ser devido à morfologia mais rugosa do mesmo.

O sensor com substrato de papel apresentou melhores valores de sensibilidade e de limite de detecção em relação ao de substrato de vidro para os aromas e balas de goma.

A análise de componente principal feita para diferentes concentrações de aromas artificiais e para balas aromatizadas com diferentes concentrações de aromas, usando um arranjo de sensores de Pani fabricados em substratos de papel e de vidro, mostrou uma boa discriminação dos aromas de maçã, morango e uva em diferentes concentrações. Os filmes LbL interfacial e *in situ* apresentaram um ótimo desempenho na discriminação dos voláteis, respectivamente dos aromas e das balas, mostrando ser potenciais materiais para sensores químicos aplicados na detecção dos voláteis de balas de gomas.

O substrato de papel apresentou uma porcentagem maior das informações coletadas pela matriz em PC1 e PC2 e, portanto, um desempenho melhor na discriminação dos voláteis dos aromas em relação ao sensor com substrato de vidro. Assim, o papel vegetal mostrou-se uma alternativa interessante para ser utilizado como substrato na confecção de sensores por apresentar baixo custo, estabilidade a altas e baixas temperaturas, dentre muitas outras qualidades.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Avaliar concentrações menores de aromas com sistema de nariz eletrônico fabricado neste estudo.
- Realizar GC dos voláteis presentes nos aromas analisados e comparar com os resultados obtidos.
- Analisar o efeito de outros ácidos de dopagem (ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3)).
- Caracterização de sensores de gases com filme de Pani empregando diferentes configurações de eletrodo.
- Analisar possíveis voláteis interferentes da composição da bala na resposta dos sensores.
- Avaliar substratos de menor custo.
- Avaliar a resposta dos sensores em relação a capacitância ao invés de resistência.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLAH, A.; HAMZAH, E.; IBRAHIM, Z.; HASHIM, S. **Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization**. *Materials*, v. 5, n. 12, p. 1487–1494, 22 ago. 2012.
- AHAMAD, N. U.; AL-AMIN, M.; IANOUL, A. **A Simple Approach to Engineer SERS Substrates and Plasmonic Thin Film**. *Journal of Nanoparticles*, v. 2014, p. 1–9, 2014.
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução -RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007 - Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes/Aromas - Brasil**, 2007.
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003**. Brasil, 2003.
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 12, 1978**. Brasil, 1978.
- ARSHAK, K.; MOORE, E.; LYONS, G. M.; HARRIS, J.; CLIFFORD, S. **A review of gas sensors employed in electronic nose applications**. *Sensor Review*, v. 24, n. 2, p. 181–198, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES CACAU AMENDOIM BALAS E DERIVADOS (ABICAB). Balas e Derivados. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/>>. Acesso em: 25 jan. 2016.
- ATASSI, Y.; TALLY, M.; ISMAIL, M. **Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization doping effect on electrical conductivity**. *Arxiv.org*, p. 15, 21 set. 2008.
- BAI, H.; SHI, G. **Gas Sensors Based on Conducting Polymers**. *Sensors*, v. 7, n. 3, p. 267–307, 7 mar. 2007.
- BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. **Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering**. *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014.
- BANERJEE, R.; TUDU, B.; SHAW, L.; JANA, A.; BHATTACHARYYA, N.; BANDYOPADHYAY, R. **Instrumental testing of tea by combining the responses of electronic nose and tongue**. *Journal of Food Engineering*, v. 110, n. 3, p. 356–363, 2012.
- BANICA, F. G. *Materials and Methods in Chemical-Sensor Manufacturing*. In: *Chemical Sensors and Biosensors*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p. 66–100.
- BOEKER, P. **On “Electronic Nose” methodology**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 204, p. 2–17, dez. 2014.

- BRATTOLI, M.; DE GENNARO, G.; DE PINTO, V.; LOIOTILE, A. D.; LOVASCIO, S.; PENZA, M. **Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors**. *Sensors*, v. 11, n. 5, p. 5290–5322, 2011.
- CARANO, M. V.; POLAKOVIC, F. Aqueous carbon composition and method for coating non conductive substrate. PCT/US2000/015328. 1 jun. 2000, USPTO, v. 6, p. 440., 14 dez. 2000.
- CHAUHAN, N. P. S.; AMETA, R.; AMETA, R.; AMETA, S. C. **Thermal and conducting behaviour of emeraldine base (EB) form of polyaniline (PANI)**. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 18, n. 2, p. 118–122, 2011.
- CHEETHAM, P. S. J. **The use of biotransformations for the production of flavours and fragrances**. *Trends in Biotechnology*, v. 11, n. 11, p. 478–488, 1993.
- CHENG, H.; CHEN, J.; CHEN, S.; WU, D.; LIU, D.; YE, X. **Characterization of aromatic volatiles in three Chinese bayberry (*Myrica rubra*) cultivars using GC–MS–olfactometry and an electronic nose combined with principal component analysis**. *Food Research International*, v. 72, p. 8–15, 2015.
- CHU, C.-C.; WANG, Y.-W.; WANG, L.; HO, T.-I. **Synthesis and characterization of novel conductive star polymers containing PSS/PANI arms**. *Synthetic Metals*, v. 153, n. 1-3, p. 321–324, set. 2005.
- CORDEIRO, R. DOS S.; MONTEL, A. L. B. **Estudo da viabilidade para a produção de concretos com adição de resíduos de vidro em substituição ao agregado miúdo na cidade de Palmas-TO**. *DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins*, p. 105–122, nov. 2015.
- CORDOVA, M. G.; VEQUIZO, R. M.; DEL, R. M.; ODARVE, M. K. G.; SAMBO, B. R. B.; BAGSICAN, F. R. G.; LEOPOLDO, G. D. **Preparation , Characterization and NH₃-sensing Test of HCl-doped Polyaniline**. *Thin Films*. v. 12, p. 68–85, 2014.
- DALLAS, P.; GEORGAKILAS, V. **Interfacial polymerization of conductive polymers : Generation of polymeric nanostructures in a 2-D space**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 224, p. 46–61, 2015.
- DANTAS, C. A. R. **Fabricação de microcanais para integração de uma “língua eletrônica” em um sistema lab-on-a-chip**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba, 2009.
- DE OLIVEIRA FARIAS, E. A.; DOS SANTOS, M. C.; DE ARAUJO DIONÍSIO, N.; QUELEMES, P. V; DE SOUZA ALMEIDA LEITE, J. R.; EATON, P.; DA SILVA, D. A.; EIRAS, C. **Layer-by-Layer films based on biopolymers extracted from red seaweeds and polyaniline for applications in electrochemical sensors of chromium**. *Materials Science and Engineering: B*, v. 200, p. 9–21, 2015.
- DECHER, G. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites**. *Science*, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.

- DEISINGH, A. K.; STONE, D. C.; THOMPSON, M. **Applications of electronic noses and tongues in food analysis**. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 587–604, 2004.
- DÉLÉRIS, I.; SAINT-EVE, A.; DAKOWSKI, F.; SÉMON, E.; LE QUÉRÉ, J. L.; GUILLEMIN, H.; SOUCHON, I. **The dynamics of aroma release during consumption of candies of different structures, and relationship with temporal perception**. *Food Chemistry*, v. 127, n. 4, p. 1615–1624, 2011.
- DESHMUKH, S.; BANDYOPADHYAY, R.; BHATTACHARYYA, N.; PANDEY, R. A.; JANA, A. **Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring- an overview**. *Talanta*, v. 144, p. 329–340, 2015.
- DETSRI, E.; DUBAS, S. T. **Interfacial polymerization of polyaniline and its layer-by-layer assembly into polyelectrolytes multilayer thin-films**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 1, p. 558–565, 2013.
- DI FRANCESCO, F.; LAZZERINI, B.; MARCELLONI, F.; PIOGGIA, G. **An electronic nose for odour annoyance assessment**. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 7, p. 1225–1234, 2001.
- ELMORE, J. S. Extraction techniques for analysis of aroma compounds. In: *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages*. Elsevier, 2015a. p. 31–46.
- ELMORE, J. S. Aroma extract analysis. In: *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages*. Elsevier, 2015b. p. 47–61.
- ESCUDEROS, M. E.; GARCÍA, M.; JIMÉNEZ, A.; HERRILLO, M. C. **Edible and non-edible olive oils discrimination by the application of a sensory olfactory system based on tin dioxide sensors**. *Food Chemistry*, v. 136, n. 3-4, p. 1154–1159, 2013.
- ESTEVEZ, C. H. A.; IGLESIAS, B. A.; LI, R. W. C.; OGAWA, T.; ARAKI, K.; GRUBER, J. **New composite porphyrin-conductive polymer gas sensors for application in electronic noses**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 193, p. 136–141, 2014.
- FANI, M. Dossie de aromas. *Food Ingredients Brasil (FBI)*, v. 17, n. 33, p. 30–53, 2015.
- FIRESTEIN, S. **How the olfactory system makes sense of scents**. *Nature*, v. 413, n. 6852, p. 211–218, 13 set. 2001.
- FRATODDI, I.; VENDITTI, I.; CAMETTI, C.; RUSSO, M. V. **Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 220, p. 534–548, 2015.
- GADE, V. K.; SHIRALE, D. J.; GAIKWAD, P. D.; SAVALE, P. A.; KAKDE, K. P.; KHARAT, H. J.; SHIRSAT, M. D. **Immobilization of GOD on electrochemically synthesized Ppy–PVS composite film by cross-linking via glutaraldehyde for determination of glucose**. *Reactive and Functional Polymers*, v. 66, n. 12, p. 1420–1426, 2006.

- GARCIA, T.; PENTEADO, M. D. V. C. **Qualidade de balas de gelatina fortificadas com vitaminas A, C e E.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 4, p. 743–749, 2005.
- GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. **A brief history of electronic noses.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 18, n. 1-3, p. 210–211, 1994.
- GODSHALL, M. A. **Candies and Sweets: Sugar and Chocolate Confectionery.** In: *Encyclopedia of Food and Health*. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 621–627.
- GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. **Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines.** *American Journal of Polymer Science*, v. 2, n. 2, p. 5–13, 9 abr. 2012.
- GONZÁLEZ-TOMÁS, L.; BAYARRI, S.; TAYLOR, A. J.; COSTELL, E. **Flavour release and perception from model dairy custards.** *Food Research International*, v. 40, n. 4, p. 520–528, 2007.
- GUICHARD, E. **Interaction of aroma compounds with food matrices.** In: *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 273–295.
- GÜNEY, S.; ATASOY, A. **Study of fish species discrimination via electronic nose.** *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 119, p. 83–91, nov. 2015.
- GUTIERREZ-OSUNA, R.; NAGLE, H. T.; KERMANI, B.; SCHIFFMAN, S. S. **Signal Conditioning and Preprocessing.** In: PEARCE, T. C. et al. (Eds.). *Handbook of Machine Olfaction*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. p. 105–132.
- HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. ; SIEGMANN, A. **Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion.** *Synthetic Metals*, v. 106, n. 1, p. 59–66, set. 1999.
- HEEGER, A. J. **Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 36, p. 8475–8491, 2001.
- HENKE, L.; NAGY, N.; KRULL, U. J. **An AFM determination of the effects on surface roughness caused by cleaning of fused silica and glass substrates in the process of optical biosensor preparation.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 17, n. 6-7, p. 547–555, jun. 2002.
- HOHNHOLZ, D.; MACDIARMID, A. G. **Line patterning of conducting polymers: New horizons for inexpensive, disposable electronic devices.** *Synthetic Metals*, v. 121, p. 1327–1328, 2001.
- HOPKINS, A. R.; RASMUSSEN, P. G.; BASHEER, R. A. **Characterization of Solution and Solid State Properties of Undoped and Doped Polyanilines Processed from Hexafluoro-2-propanol.** *Macromolecules*, v. 29, n. 24, p. 7838–7846, jan. 1996.

- HUANG, J.; KANER, R. B. **Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 43, p. 5817–5821, 5 nov. 2004.
- ISMAIL, B.; NIELSEN, S. S. **Basic Principles of Chromatography**. In: *Nature*. [s.l: s.n.]. v. 184p. 473–498.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. 2014.
- JACKMAN, R. J.; FLOYD, T. M.; GHODSSI, R.; SCHMIDT, M. A.; JENSEN, K. F. **Microfluidic systems with on-line UV detection fabricated in photodefinable epoxy**. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2001.
- JANATA, J. *Principles of Chemical Sensors*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- KALANTAR-ZADEH, K.; FRY, B. **Sensor Characteristics and Physical Effects**. In: *Nanotechnology-Enabled Sensors*. Boston, MA: Springer US, 2008. p. 13–62.
- KANOUN, O.; MÜLLER, C.; BENCHIROUF, A.; SANLI, A.; DINH, T.; AL-HAMRY, A.; BU, L.; GERLACH, C.; BOUHAMED, A. **Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors**. *Sensors*, v. 14, n. 6, p. 10042–10071, 2014.
- KIANI, S.; MINAEI, S.; GHASEMI-VARNAMKHASTI, M. **Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review**. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, v. 78, n. 3, p. 195–198, jan. 2016.
- KIM, H.; HONG, J.; PARK, Y.-U.; KIM, J.; HWANG, I.; KANG, K. **Sodium Storage Behavior in Natural Graphite using Ether-based Electrolyte Systems**. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 4, p. 534–541, jan. 2015.
- KONDAWAR, S. B.; AGRAWAL, S. P.; NIMKAR, S. H.; SHARMA, H. J.; PATIL, P. T. **Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor**. *Advanced Materials Letters*, v. 3, n. 5, p. 393–398, 2012.
- KONYUSHENKO, E. N.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; BLINOVA, N. V.; HOLLER, P. **Polymerization of aniline in ice**. *Synthetic Metals*, v. 158, n. 21-24, p. 927–933, dez. 2008.
- LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. **Conducting polymers in chemical sensors and arrays**. *Analytica Chimica Acta*, v. 614, n. 1, p. 1–26, 2008.
- LAZZAROTTO, E. **Bala de gelatina com fibras: caracterização e avaliação sensorial**. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 2, n. 1, p. 22–34, 2008.
- LEITE, F. L.; PATERNO, L. G.; BORATO, C. E.; HERRMANN, P. S. P.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. **Study on the adsorption of poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy**. *Polymer*, v. 46, n. 26, p. 12503–12510, dez. 2005.

- LI, L.; FERNG, L.; WEI, Y.; YANG, C.; JI, H.-F. **Effects of acidity on the size of polyaniline-poly(sodium 4-styrenesulfonate) composite particles and the stability of corresponding colloids in water.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 381, n. 1, p. 11–16, set. 2012.
- LI, Z. F.; BLUM, F. D.; BERTINO, M. F.; KIM, C. S. **Understanding the response of nanostructured polyaniline gas sensors.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 183, p. 419–427, 2013.
- LIPPOLIS, V.; FERRARA, M.; CERVELLIERI, S.; DAMASCELLI, A.; EPIFANI, F.; PASCALE, M.; PERRONE, G. **Rapid prediction of ochratoxin A-producing strains of Penicillium on dry-cured meat by MOS-based electronic nose.** *International Journal of Food Microbiology*, v. 218, p. 71–77, 2016.
- LISBOA, H. DE M.; PAGE, T.; GUY, C. **Gestão de odores: fundamentos do Nariz Eletrônico.** *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 9–18, 2009.
- LISBOA, H.; PAGÉ, T.; GUY, C. **Aplicações do nariz eletrônico nas indústrias e na gestão de odores.** *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 5, n. 2, p. 195–211, 2009.
- LIU, L.; SHI, L.; CHU, Z.; PENG, J.; JIN, W. **Prussian blue nanocubes modified graphite electrodes for the electrochemical detection of various analytes with high performance.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 202, p. 820–826, 2014.
- LIU, X.; CHENG, S.; LIU, H.; HU, S.; ZHANG, D.; NING, H. **A Survey on Gas Sensing Technology.** *Sensors*, v. 12, n. 12, p. 9635–9665, 16 jul. 2012.
- LOUTFI, A.; CORADESCHI, S.; MANI, G. K.; SHANKAR, P.; RAYAPPAN, J. B. B. **Electronic noses for food quality: A review.** *Journal of Food Engineering*, v. 144, p. 103–111, 2015.
- LUBBERS, S.; BUTLER, E. **Effects of texture and temperature on the kinetic of aroma release from model dairy custards.** *Food Chemistry*, v. 123, n. 2, p. 345–350, 2010.
- MAMISHEV, A. V.; SUNDARA-RAJAN, K.; YANG, F.; DU, Y.; ZAHN, M. **Interdigital sensors and transducers.** *Proceedings of the IEEE*, v. 92, n. 5, p. 808–844, 2004.
- MANZOLI, A.; DE ALMEIDA, G. F. B.; FILHO, J. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIUL, A.; MENDONCA, C. R.; CORREA, D. S. **Femtosecond laser ablation of gold interdigitated electrodes for electronic tongues.** *Optics & Laser Technology*, v. 69, p. 148–153, jun. 2015.
- MANZOLI, A.; SHIMIZU, F. M.; MERCANTE, L. A.; PARIS, E. C.; OLIVEIRA, O. N.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. **Layer-by-layer fabrication of AgCl-PANI hybrid nanocomposite films for electronic tongues.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, n. 44, p. 24275–24281, 2014.
- MATTOSO, L. H. C. **Polyanilines: Synthesis, structure and properties.** *Quimica Nova*, 1996.

- MELAD, O.; ALHENDAWI, H.; FAYYAD, M. The Influence of Organic Solvents on the Mechanical Properties. *JOURNAL OF CHEMISTRY*, v. 3, n. 4, p. 40–47, 2014.
- MENEGAZZO, N.; BOYNE, D.; BUI, H.; BEEBE, T. P.; BOOKSH, K. S. **DC Magnetron Sputtered Polyaniline-HCl Thin Films for Chemical Sensing Applications**. *Analytical Chemistry*, v. 84, n. 13, p. 5770–5777, 3 jul. 2012.
- MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. **Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma**. *Journal of Chromatography A*, v. 881, n. 1-2, p. 569–581, jun. 2000.
- MO, Z.; ZHAO, Z.; CHEN, H.; NIU, G.; SHI, H. **Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties**. *Carbohydrate Polymers*, v. 75, n. 4, p. 660–664, 2009.
- MOGHADAM, P. N.; AZARIYAN, E.; SHARIFIAN, I. **Conductive and Biodegradable Polyaniline/Starch Blends and Their Composites With Polystyrene**. *Iranian Polymer Journal*, v. 20, n. 4, p. 319–328, 2011.
- NAJIM, T. S.; SALIM, A. J. **Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution**. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
- NAKNEAN, P.; MEENUNE, M. **Factors affecting retention and release of flavour compounds in food carbohydrates**. *International Food Research Journal*, v. 17, n. 1, p. 23–34, 2010.
- PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. DA S.; REYES, F. G. R. **Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos**. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1190–1198, 2008.
- PASCHOALIN, R. T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; PARIS, E. C.; HERRMANN, P. S. P. **PANI Conductivity: A Dependence of the Chemical Synthesis Temperature**. *Macromolecular Symposia*, v. 319, n. 1, p. 48–53, set. 2012.
- PATEL, M.; MALKE, S.; SHIDHAYE, S.; KADAM, V. Electronic evaluation by sensing device. *DER PHARMACIA LETTRE*, v. 2, n. 2, p. 326–334, 2010.
- PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. **Novos materiais poliméricos para sensores de gases**. *Comunicado Técnico Embrapa*, v. 29, p. 1–5, 1998.
- PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. **Influence of different dopants on the adsorption, morphology, and properties of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline)**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 6, p. 1309–1316, 7 fev. 2002.
- PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR., O. N. DE. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações**. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 228–235, abr. 2001.

- PENNAZZA, G.; FANALI, C.; SANTONICO, M.; DUGO, L.; CUCCHIARINI, L.; DACHÀ, M.; D'AMICO, A.; COSTA, R.; DUGO, P.; MONDELLO, L. **Electronic nose and GC-MS analysis of volatile compounds in Tuber magnatum Pico: Evaluation of different storage conditions**. Food Chemistry, v. 136, n. 2, p. 668–674, 2013.
- PEREIRA, M. C.; STEFFENS, R. S.; JABLONSKI, A.; HERTZ, P. F.; DE O. RIOS, A.; VIZZOTTO, M.; FLÔRES, S. H. **Characterization and antioxidant potential of Brazilian fruits from the Myrtaceae family**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 60, n. 12, p. 3061–3067, 2012.
- PEREIRA, N. S.; SALES, M. J. A.; CESCHIN, A. M. **Studies of optical, morphological and electrical properties of POMA/PMMA blends, using two different levels of doping with CSA**. Polímeros, v. 22, n. 4, p. 384–389, 2012.
- PERICHE, A.; HEREDIA, A.; ESCRICHE, I.; ANDRÉS, A.; CASTELLÓ, M. L. **Optical, mechanical and sensory properties of based-isomaltulose gummy confections**. Food Bioscience, v. 7, p. 37–44, 2014.
- PERSAUD, K.; DODD, G. **Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose**. Nature, v. 299, n. 5881, p. 352–355, 23 set. 1982.
- PHAM, Q. M.; KIM, S. **High surface area polyaniline nanofiber synthesized in compressed CO₂ and its application to a hydrogen sensor**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 1, p. 290–298, 18 jan. 2016.
- PICCONE, P.; RASTELLI, S. L.; PITTIA, P. **Aroma release and sensory perception of fruit candies model systems**. Procedia Food Science, 2011.
- PIZZONI, D.; COMPAGNONE, D.; DI NATALE, C.; D'ALESSANDRO, N.; PITTIA, P. **Evaluation of aroma release of gummy candies added with strawberry flavours by gas-chromatography/mass-spectrometry and gas sensors arrays**. Journal of Food Engineering, 2015.
- PLUTOWSKA, B.; WARDENCKI, W. **Aromagrams - Aromatic profiles in the appreciation of food quality**. Food Chemistry, v. 101, n. 2, p. 845–872, 2007.
- PLUTOWSKA, B.; WARDENCKI, W. **Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages - A review**. Food Chemistry, v. 107, n. 1, p. 449–463, 2008.
- QI, J.; XU, X.; LIU, X.; LAU, K. T. **Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 202, p. 732–740, out. 2014.
- RAKIĆ, A. A.; TRIFUNOVIĆ, S.; ĆIRIĆ-MARJANOVIC, G. **Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline**. Synthetic Metals, v. 192, p. 56–65, 2014.
- RAMGIR, N. S. **Electronic Nose Based on Nanomaterials: Issues, Challenges, and Prospects**. ISRN Nanomaterials, v. 2013, p. 1–21, 2013.

- RAÑOLA, R. A. G.; SANTIAGO, K. S.; SEVILLA, F. B. **Use of array of conducting polymers for differentiation of coconut oil products.** *Talanta*, v. 146, p. 75–82, jan. 2016.
- RAPOSO, M.; PONTES, R. S.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, O. N. **Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films.** *Macromolecules*, v. 30, n. 20, p. 6095–6101, out. 1997.
- REINECCIUS, G. Flavor Analysis. In: *Flavor Chemistry and Technology*, Second Edition. CRC Press, 2005. p. 33–72.
- RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; APETREI, C.; GAY, M.; MEDINA-PLAZA, C.; DE SAJA, J. A.; VIDAL, S.; AAGAARD, O.; UGLIANO, M.; WIRTH, J.; CHEYNIER, V. **Evaluation of oxygen exposure levels and polyphenolic content of red wines using an electronic panel formed by an electronic nose and an electronic tongue.** *Food Chemistry*, v. 155, p. 91–97, 2014.
- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M.-A. DE. **Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem.** *Polímeros*, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.
- ROTH, S.; GRAUPNER, W. **Conductive polymers: Evaluation of industrial applications.** *Synthetic Metals*, v. 57, n. 1, p. 3623–3631, 1993.
- RUBNER, M. F. pH-Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayers: Assembly and Applications. In: *Multilayer Thin Films*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p. 133–154.
- SADEK, A. Z.; BAKER, C. O.; POWELL, D. A.; WLODARSKI, W.; KANER, R. B.; KALANTAR-ZADEH, K. **Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors—Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response.** *IEEE Sensors Journal*, v. 7, n. 2, p. 213–218, fev. 2007.
- SANAEIFAR, A.; MOHTASEBI, S. S.; GHASEMI-VARNAMKHASTI, M.; AHMADI, H. **Application of MOS based electronic nose for the prediction of banana quality properties.** *Measurement*, v. 82, p. 105–114, 2016.
- SANTONICO, M.; PITTIA, P.; PENNAZZA, G.; MARTINELLI, E.; BERNABEI, M.; PAOLESSE, R.; D'AMICO, A.; COMPAGNONE, D.; DI NATALE, C. **Study of the aroma of artificially flavoured custards by chemical sensor array fingerprinting.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 133, n. 1, p. 345–351, 2008.
- SANTOS, F. L. **Cheiro como uma nova mídia de sinais digitais.** *Revista de Tecnologia da Informação e Comunicação*, v. 2, n. 2, p. 45–49, 31 dez. 2012.
- SARFRAZ, J.; IHALAINEN, P.; MÄÄTTÄNEN, A.; PELTONEN, J.; LINDÉN, M. **Printed hydrogen sulfide gas sensor on paper substrate based on polyaniline composite.** *Thin Solid Films*, v. 534, p. 621–628, 2013.

- SCHIRLE-KELLER, J. P.; REINECCIUS, G. A.; HATCHWELL, L. C. **Flavor Interactions with Fat Replacers: Effect of Oil Level**. *Journal of Food Science*, v. 59, n. 4, p. 813–815, jul. 1994.
- SCHNABEL, R. M.; BOUMANS, M. L. L.; SMOLINSKA, A.; STOBBERINGH, E. E.; KAUFMANN, R.; ROEKAERTS, P. M. H. J.; BERGMANS, D. C. J. J. **Electronic nose analysis of exhaled breath to diagnose ventilator-associated pneumonia**. *Respiratory Medicine*, v. 109, n. 11, p. 1454–1459, nov. 2015.
- SEUVRE, A. M.; TURCI, C.; VOILLEY, A. **Effect of the temperature on the release of aroma compounds and on the rheological behaviour of model dairy custard**. *Food Chemistry*, v. 108, n. 4, p. 1176–1182, 2008.
- SEUVRE, A. M.; PHILIPPE, E.; ROCHARD, S.; VOILLEY, A. **Retention of aroma compounds in food matrices of similar rheological behaviour and different compositions**. *Food Chemistry*, v. 96, n. 1, p. 104–114, 2006.
- SEUVRE, A.-M.; PHILIPPE, E.; ROCHARD, S.; VOILLEY, A. **Kinetic study of the release of aroma compounds in different model food systems**. *Food Research International*, v. 40, n. 4, p. 480–492, 2007.
- SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, Á. **Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas**. *Polímeros*, v. 22, p. 288–294, 2012.
- SKIBSTED, L. H. Understanding oxidation processes in foods. In: *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 3–35.
- SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de química analítica*. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005.
- SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Estrutura Cristalina e Amorfa nos Materiais. In: *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5. ed. [s.l.: s.n.]. p. 58–95.
- SONG, E.; CHOI, J.-W. **Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing**. *Nanomaterials*, v. 3, n. 3, p. 498–523, 2013.
- SONG, M.-K.; KIM, Y.-T.; KIM, B.-S.; KIM, J.; CHAR, K.; RHEE, H.-W. **Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids**. *Synthetic Metals*, v. 141, n. 3, p. 315–319, mar. 2004.
- STEFFENS, C.; CORAZZA, M. L.; FRANCESCHI, E.; CASTILHOS, F.; HERRMANN, P. S. P.; OLIVEIRA, J. V. **Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 171-172, p. 627–633, 2012.
- STEFFENS, C.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, F. C.; HERRMANN, P. S. P.; OLIVEIRA, J. V. **Gas sensors development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas**. *Journal of Food Engineering*, v. 101, n. 4, p. 365–369, dez. 2010.

- STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; HERRMANN, P. S. P. **Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂**. *Synthetic Metals*, v. 159, n. 21-22, p. 2329–2332, 2009a.
- STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; OLIVEIRA, J. E.; LEITE, F. L.; CORREA, D. S.; HERRMANN, P. S. P. **Bio-inspired sensor for insect pheromone analysis based on polyaniline functionalized AFM cantilever sensor**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2014.
- STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; PASCHOALIN, R. T.; CORRAZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V. DE; HERRMANN, P. S. D. P. **Aplicação de sensores de gases de baixo custo recobertos com filmes de polianilina na observação do amadurecimento de banana prata**. *Embrapa Instrumentação Agropecuária Documentos*, n. 1, p. 1–16, 2009b.
- STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; PASCHOALIN, R. T.; TIGGEMANN, L.; STEFFENS, J.; TEIXEIRA, E.; HERRMANN, P. S. D. P. **Tracing paper substrate used for development of interdigitated graphite electrode and its application as humidity sensor**. *Synthetic Metals*, v. 183, p. 36–39, 2013.
- STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. **Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 857–867, 2002.
- STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- TAKAHASHI, S.; ANZAI, J. **Recent Progress in Ferrocene-Modified Thin Films and Nanoparticles for Biosensors**. *Materials*, v. 6, n. 12, p. 5742–5762, 2013.
- TANG, J.; JING, X.; WANG, B.; WANG, F. **Infrared spectra of soluble polyaniline**. *Synthetic Metals*, v. 24, n. 3, p. 231–238, 1988.
- TEIXEIRA, L. **Análise Sensorial Na Indústria De Alimentos**. *Rev. Inst. Lactic*, “Candido Tostes”, p. 12–21, 2009.
- TEPPER, G.; LEVIT, N. **Polymer deposition from supercritical solutions for sensing applications**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 12, p. 4445–4449, dez. 2000.
- TIGGEMANN, L.; BALLEEN, S.; BOCALON, C.; GRABOSKI, A. M.; MANZOLI, A.; DE PAULA HERRMANN, P. S.; STEFFENS, J.; VALDUGA, E.; STEFFENS, C. **Low-cost gas sensors with polyaniline film for aroma detection**. *Journal of Food Engineering*, v. 70, n. 8, p. 545–554, fev. 2016.
- TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. **Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, n. 10, p. 1803–1817, 2011.

- TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C.; LOPES, L. R. C. **Development of an automated device for fabrication of self-assembled films**. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 661–663, 2004.
- VAGIN, M. Y.; WINQUIST, F. Electronic noses and tongues in food safety assurance. In: *High Throughput Screening for Food Safety Assessment*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 265–283.
- VELOSO, C. M.; RANGEL, M. D. C. **Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial**. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2133–2141, 2009.
- VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; HERRMANN JÚNIOR, P. S. D. P.; MACDIARMID, A. G. **Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, “throw-away” sensors**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 130, n. 2, p. 723–729, 2008.
- VIRJI, S.; HUANG, J. X.; KANER, R. B.; WEILLER, B. H. **Polyaniline nanofiber gas sensors**. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 227, p. U104–U104, 2004.
- WANG, B.; LIU, C.; YIN, Y.; TIAN, X.; YU, S.; CHEN, K.; LIU, P.; LIANG, B. **The electrorheological properties of polyaniline nanofiber/kaolinite hybrid nanocomposite**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, n. 2, p. 1104–1113, 15 out. 2013.
- WEI, Z.; WANG, J.; ZHANG, W. **Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods**. *Food Chemistry*, v. 177, p. 89–96, 2015.
- WILSON, A. .; BAIETTO, M. **Applications and advances in electronic-nose technologies**. *Sensors*, v. 9, n. 7, p. 5099–5148, 2009.
- WYLLIE, S. G. Flavour quality of fruit and vegetables: are we on the brink of major advances In: *Fruit and Vegetable Flavour* Elsevier, 2008. p. 3–10.
- XING, S.; ZHAO, C.; JING, S.; WU, Y.; WANG, Z. **Morphology and gas-sensing behavior of in situ polymerized nanostructured polyaniline films**. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 10, p. 2730–2735, out. 2006.
- YANG, N.; LINFORTH, R. S. T.; WALSH, S.; BROWN, K.; HORT, J.; TAYLOR, A. J. **Feasibility of reformulating flavours between food products using in vivo aroma comparisons**. *Flavour and Fragrance Journal*, v. 26, n. 2, p. 107–115, 2011.
- YANG, W.; YU, J.; PEI, F.; MARIGA, A. M.; MA, N.; FANG, Y.; HU, Q. **Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME–GC–MS and electronic nose**. *Food Chemistry*, v. 196, p. 860–866, abr. 2016.
- YU, H.; WANG, J.; XIAO, H.; LIU, M. **Quality grade identification of green tea using the eigenvalues of PCA based on the E-nose signals**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 140, n. 2, p. 378–382, 2009.

- YINON, J. Peer Reviewed: Detection of Explosives by Electronic Noses. *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 5, p. 98 A–105 A, mar. 2003.
- YUEN, S.-M.; MA, C.-C. M.; CHIANG, C.-L.; TENG, C.-C. **Morphology and Properties of Aminosilane Grafted MWCNT/Polyimide Nanocomposites**. *Journal of Nanomaterials*, v. 2008, p. 1–15, 2008.
- ZEGHIOUD, H.; LAMOURI, S.; SAFIDINE, Z.; BELBACHIR, M. **Chemical synthesis and characterization of highly soluble conducting polyaniline in mixtures of common solvents**. *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 8033513, n. 678, p. 917–931, 2015.
- ZHANG, G.; LI, Z.; ZANG, X.; WANG, C.; WANG, Z. **Solid-phase microextraction with a graphene-composite-coated fiber coupled with GC for the determination of some halogenated aromatic hydrocarbons in water samples**. *Journal of Separation Science*, 2014a.
- ZHANG, H.-D.; TANG, C.-C.; LONG, Y.-Z.; ZHANG, J.-C.; HUANG, R.; LI, J.-J.; GU, C.-Z. **High-sensitivity gas sensors based on arranged polyaniline/PMMA composite fibers**. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 219, p. 123–127, nov. 2014b.
- ZOHORA, S. E.; HUNDEWALE, N. **Chemical Sensors Employed In Electronic Noses : A Review**. *Soft Computing and Engineering*, v. 3, n. 2, p. 405–408, 2013.
- ZOU, H.-Q.; LU, G.; LIU, Y.; BAUER, R.; TAO, O.; GONG, J.-T.; ZHAO, L.-Y.; LI, J.; REN, Z.-Y.; YAN, Y.-H. **Is it possible to rapidly and noninvasively identify different plants from Asteraceae using electronic nose with multiple mathematical algorithms**. *Journal of Food and Drug Analysis*, v. 23, n. 4, p. 788–794, dez. 2015.