



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO CÂMPUS DE
ERECHIM
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

ADRIANA MARCIA GRABOSKI

**DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO APLICADO NA DETECÇÃO DE
ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA (*Eugenia caryophyllata*)**

ERECHIM - RS

2020

ADRIANA MARCIA GRABOSKI

**DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO APLICADO NA DETECÇÃO DE
ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA (*Eugenia caryophyllata*)**

Tese de Doutorado apresentada como requisito para à obtenção do grau de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Orientadoras: Dr^a. Clarice Steffens

Dr^a. Natalia Paroul

ERECHIM – RS 2020

ADRIANA MARCIA GRABOSKI

**DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO APLICADO NA DETECÇÃO DE
ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA (*Eugenia caryophyllata*)**

Tese de Doutorado apresentada como requisito para à obtenção do grau de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Erechim, março de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Clarice Steffens, D. Sc.
(Orientadora)

Juliana Steffens, D. Sc.
URI –Erechim

Natália Paroul, D. Sc.
(Orientadora)

Ilizandra Aparecida Fernandes , D. Sc.
URI –Erechim

Rafaella Takehara Paschoalin, D. Sc.
IFSC-USP –São Carlos

Andrey Coatrini Soares, D. Sc.
Embrapa Instrumentação - São Carlos.

G728d Graboski, Adriana Marcia

Desenvolvimento de nariz eletrônico aplicado na detecção de óleo essencial de cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata*) / Adriana Marcia Graboski. - 2020. 155 f.

Tese (doutorado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2020.

“Orientação: Prof^ª Dra Clarice Steffens, Prf^ª Dra. Natalia Paroul”

1. Sensores 2. Nanotubos de carbono 3. Óxido de grafeno 4. Polianilina
I. Título

C.D.U.: 664

Catálogo na fonte: bibliotecária Sandra Milbrath CRB 10/1278

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, sou muito grata por este presente maravilhoso que é a vida! Agradeço também imensamente pelas pessoas maravilhosas que o Senhor colocou em meu caminho no doutorado. Nesta trajetória de tropeços, vitórias e muitos ensinamentos, fizeram com que eu pudesse evoluir muito em minha vida. Gratidão a Deus!!

Aos meus pais Delcio e Clarisse que sempre estiveram tão presentes em todas etapas de minha, obrigado por nunca medir esforços para me ajudar, apoiar e incentivar. Agradeço assim ao meu irmão Anderson que além de irmão sempre foi um grande companheiro em minha vida. Amo muito vocês!!

Ao meu marido Fabiano, meu companheiro, obrigado pela paciência e por me ajudar cuidar da casa. Amo você!

A minha amiga gêmea Keli, companheira para todas as horas que a o mestrado me deu para a vida. As minhas amigas Aline, Sandra e Karine obrigado pelos momentos de descontração, companheirismo e por todos conselhos, vou levar vocês para sempre em minha vida! Assim agradeço também a Ale que mesmo de longe sempre esteve presente. Obrigado por tudo meninas, obrigado por existirem em minha vida!

As minhas professoras orientadoras Clarice Steffens e Natália Paroul pela ajuda prestada, pelo incentivo nos momentos difíceis, pelo companheirismo. Gratidão por todos os ensinamentos repassados e pela paciência de sempre. Vou leva-lás para sempre comigo!

A Elisiane pela ajuda nos trabalhos de laboratório, muito obrigado!

Ao professor Claudio Augusto Zakrzewski, por toda ajuda na construção do nariz. Passamos tantos e tantos dias fazendo e refazendo o sistema e o professor sempre disposto, encorajado a resolver os problemas, nunca desistiu e enfim deu tudo certo. Não tenho palavras para agradecer. Imensa gratidão ao professor!

Meu obrigado também a prof Juli pela parceria desde o mestrado, conquistamos muitos artigos juntas, me aconselhando também durante o doutorado, que nossa parceria continue assim, rendendo muitos frutos. A Sandi por toda ajuda durante o mestrado e doutorado, e pelo começo de tudo, desde a graduação, muito obrigado por todo zelo e dedicação que tens com todos. A Sandra, Janine e Aline pela ajuda na elaboração das imagens de AFM, por todas conversas, discussão de resultados e esclarecimento de dúvidas que sempre enriqueceram nossos trabalhos. A Anne Luize Lupatini Menegotto e a Jocelei Duarte, do Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais da UCS pelas análises de FTIR, ao Jasan da URI pelas análises de GC-MS e XRD.

Obrigado ao Flávio Makoto por toda ajuda prestada, pelo esclarecimento das dúvidas, pela parceria, pela disposição de sempre e também por nos ceder o óxido de grafeno, assim como ao professor Welber Gianini Quirino e o pós doutorando Alessandro Lima do Grupo de Nanociências e Nanotecnologia (Nano) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) que também nos cederam o óxido de grafeno. A Alexandra Nava e ao professor Sergio Mortari por disponibilizar os nanotubos de carbono.

A Rafaella Takehara Paschoalin e o Andrey Coatrini pelas análises realizadas, pela ajuda na discussão dos resultados, pelas ótimas conversas no Skype que enriquecerem muito o trabalho. Muito obrigado pela parceria que se inicia e por tudo que fizeram, que assim continue, certamente renderá muitos frutos!

À CAPES pela concessão da bolsa que permitiu a realização dos estudos, CNPQ, FINEP e FAPERGS.

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões de Erechim pela infraestrutura, assim como aos colegas mestrandos, doutorandos, pós-doutorandos, professores, coordenação e ao pessoal da central de materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Erechim.

À banca avaliadora, pelas sugestões e disponibilidade em fazer parte deste trabalho.

Muito obrigado a todos!

*“Nunca diga “Eu não posso”, sobreponha-se ao medo pensando o seguinte: Eu posso fazer todas as coisas através do poder da minha mente subconsciente”*JOSEPH MURPHY

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

**DESENVOLVIMENTO DE NARIZ ELETRÔNICO APLICADO NA
DETECÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA (*Eugenia
caryophyllata*)**

Adriana Marcia Graboski

Março/2020

Orientadores: Prof. Dr^a. Clarice Steffens

Prof. Dr^a. Natália Paroul

Com o crescimento do mercado dos óleos essenciais, o seu controle de qualidade teve que se intensificar. As análises tradicionais de controle de qualidade como as físico-químicas e a cromatografia são metodologias que demandam bastante tempo, reagentes, equipamentos e pessoas qualificadas, assim o nariz eletrônico surgiu como uma alternativa a estes métodos, pois é considerada uma técnica barata e de resposta rápida. Deste modo, o objetivo desse estudo foi desenvolver um nariz eletrônico com um arranjo de sensores de nanocompósitos poliméricos com diferentes camadas sensitivas (PANI/MWCNT_COOH-HCl, PANI/GO-HCl, PANI/MWCNT_COOH-CSA, PANI/GO-CSA, PANI/MWCNT_COOH-DBSA, PANI/GO-DBSA), para detecção de óleo essencial de cravo-da-Índia (OEC), eugenol (EUG) e acetato de eugenila (ACET.EUG) e OEC adulterado com vaselina, sendo que o OEC foi também analisado quanto a densidade, índice de refração e a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. As camadas sensitivas e os sensores foram caracterizados para a identificação de grupos funcionais dos materiais, identificar o grau de cristalinidade, comportamento térmico, determinação de área superficial, tamanho e volume de poro, caracterização de morfologia, rugosidade e espessura dos 6 filmes sensitivos. A resposta dos sensores do nariz eletrônico foi caracterizada em relação a sensibilidade linear, limite de detecção, reversibilidade, tempo de resposta, tempo de retorno e histerese. Os resultados

obtidos permitiram confirmar a presença de grupos característicos da PANI dopada, dos nanomateriais, dos dopantes e estrutura semicristalina para os todos os nanocompósitos . O filme que apresentou os maiores tamanhos de poro foram os de PANI/GO, sendo que a maior área superficial encontrada foi para a PANI/MWCNT-COOH. Quanto a estabilidade térmica, as curvas de TGA demonstraram que o filme com menor estabilidade foram os que utilizaram o dopante DBSA. Em relação as caracterizações morfológicas os sensores apresentaram morfologia globular da PANI e também com características tubulares para os de PANI/MWCNT-COOH e plana para os de PANI/GO. O arranjo de sensores foi capaz de detectar as diferentes concentrações de OEC, EUG, ACET.EUG, com alto limite de detecção (menores que 2,5 nL/L) e sensibilidade (64,04 mV/ppm), baixa histerese (máximo de 1,07 %), boa reversibilidade (acima de 99 %), tempo de resposta e tempo de retorno em segundos. A composição do OEC realizada pela análise de GC-MS demonstrou ser um óleo composto em sua maioria por eugenol (68 %), β - cariofileno (22,9 %), acetato de eugenila (6,0 %) e α -humuleno (2,3 %). As técnicas de PCA e IDMAP demonstraram que o nariz eletrônico foi capaz de discriminar as diferentes concentrações, os diferentes constituintes e também as diferentes porcentagens de adulterante. Sendo assim o resultados obtidos demonstram que,o nariz eletrônico construído mostrou-se como uma ferramenta promissora para análise do OEC, seus constituintes e OEC adulterado, comprovando potencial aplicação na indústria por ser uma ferramenta de resposta rápida, econômica e de alto desempenho.

Palavras-chave: Sensores. Polianilina. Nanotubos de Carbono. Óxido de Grafeno. Dopantes. Adulteração.

Abstract of Thesis presented to Food Engineering as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor in Food Engineering.

DEVELOPMENT OF ELECTRONIC NOSE APPLIED IN THE DETECTION OF ESSENTIAL OIL FROM THE INDIAN CLOVE (*Eugenia caryophyllata*)

Adriana Marcia Graboski

Março/2020

Advisors: Prof. Dr^a. Clarice Steffens

Prof. Dr^a. Natália Paroul

With the growth of the essential oils market, its quality control had to be intensified. Traditional quality control analyzes such as physical chemistry and chromatography are time-consuming methodologies, reagents, equipment and qualified people, so the electronic nose has emerged as an alternative to these methods, as it is considered a cheap and responsive technique fast. Thus, the objective of this study was to develop an electronic nose with an array of polymeric nanocomposite sensors with different sensitive layers (PANI/MWCNT_COOH-HCl, PANI/GO-HCl, PANI/MWCNT_COOH-CSA, PANI/GO-CSA, PANI/MWCNT_COOH-DBSA, PANI/GO-DBSA), for detecting clove essential oil (OEC), eugenol (EUG) and eugenyl acetate (ACET.EUG) and OEC adulterated with petroleum jelly, the OEC was also analyzed for density, refractive index and gas chromatography coupled to the mass spectrometer. The sensitive layers and sensors were characterized for the identification of functional groups of the materials, to identify the degree of crystallinity, thermal behavior, determination of surface area, pore size and volume, characterization of morphology, roughness and thickness of the 6 sensitive films. The response of the electronic nose sensors was characterized in relation to linear sensitivity, detection limit, reversibility, response time, return time and hysteresis. The results obtained allowed to confirm the presence of groups characteristic of doped PANI, of nanomaterials, of dopants and semicrystalline structure for all nanocomposites. The film that presented the largest pore sizes were those of PANI/GO, with the largest surface area found being for PANI/MWCNT_COOH. As for thermal stability, the TGA curves showed that the film with the least stability was the one that used the DBSA dopant. In relation to the morphological characterizations, the sensors presented globular morphology of PANI and also with tubular characteristics for PANI / MWCNT_COOH and flat for PANI / GO. The array of sensors was able to detect different concentrations of OEC, EUG, ACET.EUG, with a high detection limit (less than 2.5 nL / L) and sensitivity (64.04 mV / ppm), low hysteresis (maximum 1.07%), good reversibility (above 99%), response time and return time in seconds. The composition of the OEC performed by GC-MS analysis proved to be an oil composed mostly of eugenol (68%), β - karyophyllene (22.9%), eugenyl acetate (6.0%) and α -humulene (2.3%). The PCA

and IDMAP techniques demonstrated that the electronic nose was able to discriminate the different concentrations, the different constituents and also the different percentages of adulterant. Thus, the results obtained demonstrate that the built electronic nose proved to be a promising tool for analyzing the OEC, its constituents and adulterated OEC, proving potential application in the industry as it is a fast, economical and high performance tool.

Keywords: Sensors. Polyaniline. Carbon nanotubes. Graphene oxide. Dopants. Adulteration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Árvore (a), folhas (b), frutos (c) e botões florais secos (d) do cravo-da-índia.....	24
Figura 2 - Semelhança entre o sistema biológico olfativo e um nariz eletrônico.....	30
Figura 3 - Um esquema simplificado de uma estrutura conjugada: uma cadeia que contém ligações simples e duplas alternadas.	35
Figura 4 - Possíveis interações de uma molécula de gás com um polímero condutor, sendo “X” o analito e C ⁻ o contraíão do dopante.	36
Figura 5 - Esquema da base esmeraldina reagindo com um ácido (HA), transformando-se em sal esmeraldina.	38
Figura 6 - Representação esquemática das principais formas de estrutura dos MWCNT.	40
Figura 7 - Estrutura hexagonal do grafeno em forma de “colméia de abelha”.	42
Figura 8 – Esquema das etapas realizadas no estudo de detecção dos compostos voláteis do OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado, utilizando nariz eletrônico <i>versus</i> técnicas tradicionais de análise.....	46
Figura 9 - Esquema da elaboração dos eletrodos interdigitados de grafite sobre substrato de papel vegetal.....	51
Figura 10 - Representação esquemática do sistema de nariz eletrônico.....	55
Figura 11 - Esquema da ponte de <i>Wheatstone</i> utilizada no sistema de nariz eletrônico.	56
Figura 12 - Cromatogramas obtidos para o (a) OEC, (b) ACET.EUG e (c) EUG utilizando a GC-MS.	67
Figura 13 - Espectros de absorção no UV-Vis dos MWCNT_COOH.....	71
Figura 14 - Espectros de absorção no UV-Vis dos filme de PANI/MWCNT_COOH (a) desdopado e dopado com (a) HCl, (b) CSA e (d) DBSA.....	72
Figura 15 - Espectro de absorção no UV-Vis da solução do GO.....	73
Figura 16 - Espectros de absorção no UV-Vis dos filme de PANI/GO (a) desdopado e dopado com (a) HCl, (b) CSA e (d) DBSA.....	74
Figura 17 - Espectros de infravermelho do EIG e dos diferentes sensores de gases utilizados no arranjo sensor do nariz eletrônico.....	75
Figura 18 - Espectros de PM-IRRAS dos filmes de (a) PANI/MWCNT_COOH e (b) PANI/GO dopados com HCl, CSA, DBSA.....	81
Figura 19 – Difractogramas dos (a) MWCNT_COOH e dos filmes de PANI/MWCNT_COOH dopados com (b) HCl; (c) CSA e (d) DBSA.	82

Figura 20 - Difratoogramas do (a) GO e dos filmes de PANI/GO dopados com (b) HCl, (c) CSA e (d) DBSA.	85
Figura 21 - Curva de TGA/DTG das sínteses dos nanocompósitos de (a)/(b) PANI/MWCNT_COOH e (c)/(d) PANI/GO utilizando os dopantes HCl, CSA, DBSA.	87
Figura 22 - Imagens topográficas de AFM em 3D e Rms dos filmes de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopados com HCl, CSA e DBSA utilizados no arranjo sensitivo do nariz eletrônico, elaborados sobre EIG (área 10 μm^2).	90
Figura 23 - Imagens topográficas de AFM em 3D da interface entre os EIG e os filmes sensitivos do arranjo de sensores do nariz eletrônico, obtidas para cálculo de espessura (área 40 μm^2).	92
Figura 24 - Micrografias dos 6 filmes sensitivos de PANI/MWCNT_COOH (S1, S3, S5) e PANI/GO (S2, S4, S6) obtidas por FEG-SEM com diferentes magnificações.	94
Figura 25 - Resposta do arranjo dos sensores de gases expostos a diferentes concentrações (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm) de (a) OEC, (b) EUG e (c) ACET.EUG.	97
Figura 26 - Valores de (a) sensitividades lineares e (b) limites de detecção dos 6 sensores de nanocompósitos poliméricos na detecção de OEC, EUG e ACET.EUG. Foi utilizado o valor médio da triplicata, (\top) desvio padrão positivo e (\perp) desvio padrão negativo.	99
Figura 27 - Reversibilidade dos sensores de gases expostos ao (a) OEC, (b) EUG, (c) ACET.EUG.	101
Figura 28 – Resposta da histerese (a) curvas em fluxo ascendente e descendentes e (b) valores médios de histerese para os 6 sensores utilizados na detecção do OEC.	105
Figura 29 - Resposta do arranjo de sensores de gases do nariz eletrônico expostos a diferentes concentrações de OEC adulterado.	106
Figura 30 - (a) IDMAP e (b) PCA das respostas de tensão dos 6 sensores na detecção das diferentes porcentagens de OEC, EUG e ACET. EUG e (c) construção da curva analítica com o primeiro componente principal.	108
Figura 31 - (a) IDMAP e (b) PCA das respostas de tensão dos 6 sensores na detecção das diferentes porcentagens de adulteração do OEC.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os 18 principais óleos essenciais do mercado mundial.	23
Tabela 2 - Principais propriedades dos componentes do OEC.....	26
Tabela 3 - Comparação das técnicas utilizadas na avaliação da qualidade dos OEs.....	28
Tabela 4 - Composição química do OEC obtida por GC-MS e dados fornecidos pela ficha técnica do fornecedor.....	68
Tabela 5 - Densidade e índice de refração a 20 °C, do OEC, OEC adulterado com diferentes porcentagens de vaselina, da vaselina e dos padrões de EUG, ACET.EUG.	69
Tabela 6 - Principais bandas encontradas na análise de FTIR-ATR para os diferentes filmes de PANI depositados sobre substrato de papel vegetal.....	76
Tabela 7 - Valores de área superficial, volume e tamanho de poros para os pós das sínteses de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopadas com diferentes dopantes (HCl, CSA, DBSA).88	
Tabela 8 - Tempo de resposta (T.Resp) e tempo de retorno (T.Ret) dos diferentes sensores de gases na detecção de 4,0 ppm de OEC, EUG e ACET.EUG.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACET.EUG – Acetato de eugenila

AFM – Microscopia de força atômica (do inglês, *atomic force microscope*)

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATR-FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (do inglês, *attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*)

CNTs - Nanotubos de carbono (do inglês, *carbon nanotubes*)

CSA - Ácido clorosulfônico

DBSA - Ácido dodecilbenzenossulfônico

EIG - Eletrodos interdigitados de grafite

EUG – Eugenol

FDA - Food and Drug Administration

FEG-SEM - Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por camp (do inglês, *Field emission gun scanning electron microscope*)

GC-MS - Cromatografia gasosa. acoplada a espectrometria de massa (do inglês, *gas chromatography coupled with mass spectrometry*)

GO - óxido de grafeno (do inglês *Graphene Oxide*)

HCl - Ácido clorídrico

IDMAP - Mapas de documentos interativos (do inglês, *Interactive Document Mapping*)

LbL - *Layer by Layer*

MWCNT - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês, *multi-walled carbon nanotube*)

MWCNT-COOH - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados (do inglês, *multi-walled carbon nanotube supports functionalized with carboxylic acid group*)

OE - Óleo essencial

OEC - Óleo essencial de cravo-da-índia

OEs - Óleos essenciais

OMS - Organização mundial da saúde

PANI - Polianilina

PCA - Análise de componentes principais (do inglês, *principal components analysis*)

PCs - Componentes principais (do inglês, *principal componentes*)

PM-IRRAS - Espectroscopia de infravermelho de reflexão e absorção de modulação por polarização (do inglês, *polarization-modulated infrared reflection absorption spectroscopy*)

Rms - Raiz quadrada da média da rugosidade (do inglês, *root mean square*)

S1- Sensor 1

S2- Sensor 2

S3- Sensor 3

S4- Sensor 4

S5- Sensor 5

S6- Sensor 6

TGA - Análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)

UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta – visível (do inglês, *ultraviolet-visible spectroscopy*)

XRD – Difractometria de raios X (do inglês, *X-ray Diffraction*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVO	20
2.1 Objetivos específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Óleos essenciais (OEs)	22
3.1.1 Definição	22
3.1.2 Óleo essencial de cravo-da-índia (OEC)	24
3.1.3 Técnicas utilizadas para o controle de qualidade de óleos essenciais	27
3.2 Narizes eletrônicos	29
3.2.1 Sensores de gases	32
3.2.1.1 Polímeros condutores	34
3.2.1.1.1 Polianilina (PANI).....	37
3.2.1.3 Nanocompósitos poliméricos	39
4 MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1 Amostras de óleo essencial de cravo-da-índia (OEC) e padrões de eugenol (EUG) e acetato de eugenila (ACET.EUG)	47
4.1.1 Adulteração do OEC.....	48
4.2 Análises físico-químicas realizadas no OEC, EUG, ACET.EUG, OEC adulterado e vaselina	48
4.2.1 Índice de refração	49
4.2.2 Densidade relativa	49
4.3 Avaliação da composição química do OEC.....	49
4.4 Nariz eletrônico.....	50
4.4.1 Construção dos sensores.....	50
4.4.1.1 Desenvolvimento dos eletrodos interdigitados de grafite (EIG)	50
4.4.1.2 Desenvolvimento das camadas sensitivas de nanocompósitos poliméricos.....	52
4.4.1.2.1 Nanocompósitos PANI/MWCNT_COOH	52
4.4.1.2.2 Nanocompósitos PANI/GO	53
4.4.1.2.3 Dopagem dos filmes de nanocompósitos poliméricos	54
4.4.1.3 Sensores de gases	54

4.4.2 Protótipo do nariz eletrônico desenvolvido	55
4.4.3 Obtenção da resposta de detecção das diferentes amostras utilizando o nariz eletrônico	57
4.5 Caracterização dos materiais e filmes sensitivos utilizados na elaboração dos sensores de gases	58
4.5.1 Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis).....	58
4.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (ATR-FTIR).....	59
4.5.3 Espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS).....	59
4.5.4 Difractometria de raios X (XRD).....	60
4.5.5 Análise térmica – Termogravimetria (TGA).....	60
4.5.6 Determinação de área específica com o método BET (Brunauer, Emmett, Teller)	61
4.5.7 Microscopia de força atômica (AFM)	61
4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-SEM)..	62
4.6 Caracterização das respostas obtidas com o uso do nariz eletrônico	62
4.6.1 Sensitividade linear	62
4.6.2 Limite de detecção.....	63
4.6.3 Reversibilidade	63
4.6.4 Tempo de resposta e tempo de retorno.....	64
4.6.5 Histerese	64
4.7 Visualização de informação multivariada	65
4.7.1 Análise de componentes principais (PCA).....	65
4.7.2 Mapas de documentos interativos (IDMAP).....	66
5 RESULTADOS	67
5.1 Caracterização do OEC	67
5.1.1 Caracterização química do OEC utilizando GC-MS	67
5.1.2 Caracterização físico-químicas do OEC, OEC adulterado, vaselina e padrões de EUG e ACET.EUG	68
5.2 Caracterização dos materiais e filmes utilizados na elaboração dos sensores de gases	70
5.2.1 Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis).....	70
5.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (ATR-FTIR).....	75

5.2.3 Espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS).....	81
5.2.4 Difractometria de raios X (XRD).....	82
5.2.6 Análise Térmica – Termogravimetria (TGA).....	86
5.2.7 Determinação de área específica por método BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	88
5.2.8 Microscopia de força atômica (AFM)	89
5.2.9 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM)	93
5.3 Aplicação do nariz eletrônico na detecção de OEC, EUG e ACET.EUG.....	96
5.3.1 Respostas de detecção do nariz eletrônico a diferentes concentrações de OEC, EUG e ACET.EUG	97
5.3.2 Sensitividade linear e limite de detecção.....	98
5.3.3 Reversibilidade	101
5.3.4 Tempo de resposta e tempo de retorno	102
5.3.5 Histerese	104
5.3.6 Adulteração do OEC.....	105
5.4 Discriminação da resposta para OEC, EUG e ACET.EUG	107
5.5 Discriminação da resposta para OEC e OEC adulterado	109
6 CONCLUSÕES.....	111
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE A – Curvas de calibração da concentração versus tensão e equações lineares dos 6 sensores na resposta de detecção de OEC, EUG e ACET.EUG.	151
ANEXO A – Ficha técnica do OEC da marca Ferquima	153

1 INTRODUÇÃO

O uso de plantas medicinais e aromáticas em indústrias alimentícias, cosméticas e medicinais tem aumentado consideravelmente. O mercado mundial destas plantas aumentou o seu valor de 355 milhões de dólares em 1976 para 5,51 bilhões de dólares em 2002. As previsões indicam que este mercado pode alcançar um valor de 5000 bilhões de dólares em 2050 (GORJI-CHAKESPARI et al., 2017).

Os óleos essenciais (OEs) são aprovados pela Food and Drug Administration (FDA) para uso alimentar, reconhecidos como seguros (ARFAT et al., 2018), considerados como compostos concentrados e hidrofóbicos, contendo misturas complexas de compostos aromáticos como terpenos, terpenóides, fenilpropanóides dentre outros compostos e se encontram no estado líquido (PRAKASH et al., 2018). Podem ser extraídos de uma grande variedade de plantas e ervas e têm sido tradicionalmente empregados na fabricação de produtos alimentícios, cosméticos, de limpeza, fragrâncias, herbicidas, inseticidas e na aromaterapia. Além disso, estudos científicos têm relacionado muitas propriedades biológicas (antioxidantes, anti-inflamatórias, antivirais, antibacterianas, estimulantes do sistema nervoso central, etc.) de diversas plantas e ervas a alguns dos compostos presentes nestes óleos (FORNARI et al., 2012).

Um destes OE, é o do cravo-da-índia (OEC) (*Eugenia caryophyllata*), gênero *Syzygium aromaticum* (família *Myrtaceae*), pode ser extraído das folhas, brotos ou caule, apresentando composições distintas, sendo na sua maior parte constituído por eugenol, acetato de eugenila, β -cariofileno e α -humuleno. O eugenol (4-alil-2-metoxifenol) é o constituinte que se apresenta em maior quantidade neste óleo (KAPADIYA; PARIKH; DESAI, 2018), sendo conhecido por apresentar excelente atividades antibacterianas, antioxidantes, antifúngicas, antimicóticas antimicrobianas, antiinflamatórias, anestésicas, anti-sépticas, alelopáticas e repelentes (ARFAT et al., 2018). A porcentagem destes compostos no OEC pode ser considerado como parâmetro para qualificar essa matéria como de boa ou má qualidade (OLIVEIRA et al., 2009). Com o crescimento do mercado dos OEs, houve um aumento do número de adulterações, seja pelo uso de soluções diluídas de óleos naturais, pela adição de produtos sintéticos ou compostos mais baratos. Esses métodos de adulteração podem degradar a qualidade do óleo e causar efeitos deletérios em seus consumidores. Sendo assim a autenticação de OEs é um assunto importante para a proteção do consumidor e garantir a qualidade do produto.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para a determinação da adulteração de OEs, incluindo técnicas físicas, químicas, cromatográficas, espectroscópicas e análise sensorial (BOUNAAS et al., 2018). Porém, estas técnicas necessitam na sua maioria de pessoas treinadas, com baixo rendimento amostral, são destrutivas, caras e demoradas. Desse modo, o desenvolvimento de métodos de fácil operação, baixo custo, precisos e de resultados rápidos para a avaliação da qualidade e classificação de OEs se fazem necessários.

Uma alternativa a estes métodos é o uso de nariz eletrônico que avalia e classifica (em termos de qualidade) as amostras com base em impressões digitais ou padrões resultantes de seus compostos voláteis (GORJI-CHAKESPARI et al., 2017). O nariz eletrônico é um método que vem sendo usado para detecção e identificação de compostos voláteis em OEs (GORJI-CHAKESPARI et al., 2017; LIAS et al., 2018; WANG et al., 2018b; LI et al., 2020). O sistema utiliza eletrodos recobertos por uma camada ativa (polímeros condutores, por exemplo), que interagem com os compostos voláteis, gerando um determinado padrão de resposta para cada amostra, que é coletado e armazenado como padrão característico, sendo possível, detectar qualquer alteração que ocorra durante a extração, armazenamento ou até mesmo pela variação sazonal destes óleos, monitorando o padrão de qualidade (HADDI et al., 2013; ASIKIN et al., 2015).

Polímeros condutores, tais como polianilina (PANI), e seus derivados, têm sido utilizados como camadas sensitivas em sensores de gases, por apresentarem ótimas características de detecção, além de uma alta sensibilidade, reversibilidade, curto tempo de resposta, facilidade de síntese, baixo custo e alta estabilidade (LAKARD et al., 2015; LEE; WANG, 2019). Para melhorar ainda mais o desempenho e condutividade destas camadas poliméricas sensitivas, vem sendo adicionados nanomateriais à base de carbono como o óxido de grafeno (GO - do inglês *graphene oxide*) e nanotubos de carbono (CNT - do inglês *carbon nanotubes*). O GO é utilizado pela sua alta condutividade, elevada área superficial e boas propriedades mecânicas e térmicas. É considerado um composto constituído por uma única camada de átomos de carbono em uma rede hexagonal, obtido pela oxidação do grafite (BANIASADI et al., 2014; JUNQUEIRA et al., 2016; GAIKWAD et al., 2017). Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT - do inglês *multi-walled carbon nanotub*) também aumentam a condutividade elétrica da PANI em algumas ordens de grandeza, além disso, apresentam ótimas propriedades, como alta condutividade elétrica, boa estabilidade química, morfológica e alta flexibilidade, o que os torna úteis como materiais sensitivos para serem utilizados como sensores de gases (BORA et al., 2017). Para melhorar a solubilização destes MWCNT os mesmos são funcionalizados com grupos carboxílicos, sendo então chamados de

nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados (MWCNT_COOH do inglês, *multi-walled carbon nanotube supports functionalized with carboxylic acid group*)

O dopante empregado também pode afetar as propriedades condutoras e físico-químicas da PANI aumentando ou diminuindo sua condutividade, assim como sua solubilidade (MELAD; JARUR, 2016; FISAL ALESARY et al., 2018). Diferentes dopantes vem sendo utilizados na dopagem da PANI, como o ácido clorídrico (HCl), ácido clorosulfônico (CSA), ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) os quais resultam em bons valores de condutividade elétrica do polímero (SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009; MANZOLI et al., 2011; MELAD; JARUR, 2016; TIGGEMANN et al., 2017).

Até o momento, nenhum estudo foi relatado sobre a aplicação de nariz eletrônico composto de sensores de PANI/GO e PANI/MWCNT dopados com diferentes ácidos na detecção de OEC, eugenol (EUG), acetato de eugenila (ACET.EUG), sendo esta a principal novidade desta pesquisa. Considerando a importância da classificação e controle de qualidade de OEs, a adoção de uma tecnologia inovadora e emergente como o nariz eletrônico parece ser promissora.

2 OBJETIVO

Neste trabalho propõe-se como objetivo geral, o desenvolvimento de um sistema de nariz eletrônico composto por sensores poliméricos baseados em filmes finos de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO) dopados com diferentes ácidos (HCl, CSA e DBSA) na detecção e discriminação de OEC, EUG, ACET. EUG e avaliação de adulteração com vaselina.

2.1 Objetivos específicos

- Analisar o óleo essencial do cravo-da índia (OEC), quanto a composição química.
- Desenvolver um sistema de nariz eletrônico com arranjo de sensores de gases capazes de detectar compostos voláteis do OEC e os padrões de eugenol (EUG) e acetato de eugenila (ACET.EUG) e OEC adulterado com vaselina.
- Avaliar o uso de diferentes ácidos (HCl, CSA, DBSA) na dopagem dos filmes de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO como camadas sensitivas dos sensores de gases.

- Caracterizar os filmes poliméricos por meio da identificação de grupos funcionais dos materiais, sua morfologia, topografia, espessura e rugosidade da superfície dos filmes dos sensores.
- Avaliar o pó resultante da síntese de PANI/MWCNT-COOH e PANI/GO, quanto ao grau de cristalinidade, comportamento térmico, determinação da área superficial, tamanho e volume dos poros.
- Utilizar o sistema de nariz eletrônico composto por um arranjo de sensores de gases com diferentes camadas sensoras (PANI/MWCNT-COOH-HCl, PANI/GO-HCl, PANI/MWCNT-COOH-CSA, PANI/GO-CSA, PANI/MWCNT-COOH-DBSA e PANI/GO-DBSA) na detecção de diferentes concentrações de OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado.
- Caracterizar a resposta dos sensores na detecção dos compostos voláteis do OEC, EUG e ACET.EUG quanto a sensibilidade, limite de detecção, reversibilidade, tempo de resposta, tempo de retorno e histerese, sendo esta última realizada somente para o OEC.
- Analisar o OEC, os padrões de EUG, ACET.EUG, o OEC adulterado e a vaselina quanto a densidade e índice de refração.
- Avaliar a discriminação da resposta dos sensores na detecção dos compostos voláteis do OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item será apresentada uma breve revisão da literatura sobre OEs, sendo abordado principalmente o OEC, sua composição, características, aplicações, fatores de adulterações, assim como métodos utilizados na identificação destas adulterações, dando ênfase ao método de detecção que utiliza o sistema de nariz eletrônico. Na sequência será realizada uma breve definição sobre o sistema de nariz eletrônico, seu princípio de funcionamento, técnicas de síntese, deposição e materiais utilizados na elaboração de camadas sensitivas poliméricas para sensores que compunham o sistema de nariz eletrônico.

3.1 Óleos essenciais (OEs)

3.1.1 Definição

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), OEs são produtos voláteis de origem vegetal obtidos por processos físicos (destilação por arraste com vapor de água, destilação a pressão reduzida ou outro método adequado). Os OEs podem se apresentar isoladamente ou misturados entre si, retificados, desterpenados ou concentrados. Entende-se por retificados, os produtos que tenham sido submetidos a um processo de destilação fracionada para concentrar determinados componentes; por concentrados, os que tenham sido parcialmente desterpenados; por desterpenados, aqueles dos quais tenha sido retirada a quase totalidade dos terpenos (ANVISA, 2007).

Os OEs podem também ser chamados de óleos voláteis ou etéreos. Sua extração pode ser realizada de diferentes materiais vegetais como flores, brotos, frutos, sementes, folhas, cascas, madeiras e raízes. Geralmente são solúveis em álcool, éter e óleos fixos, mas insolúveis em água (BRNAWI et al., 2018). Estes óleos voláteis são geralmente líquidos, límpidos, lipossolúveis, solúveis em solventes orgânicos e possuem odores característicos. A maioria dos OEs são compostos por uma mistura complexa de compostos voláteis, geralmente pertencentes à classe dos terpenos (monoterpenos ou sesquiterpenos), terpenóides, cumarinas, fenilpropanóides, outros compostos aromáticos e alifáticos que podem variar com base no tipo de extração utilizado (DHIFI et al., 2016; GANZERA; MURAUER, 2017; BRNAWI et al., 2018).

Muitas técnicas são utilizadas para extração dos OEs, incluindo métodos tradicionais, como destilação a vapor, hidrodestilação, extração utilizando solventes e alguns métodos

emergentes, como extração com fluido supercrítico, extração assistida por micro-ondas e extração assistida por ultrassom, sendo que a composição e a quantidade do OE podem variar dependendo do método de extração utilizado (WANG et al., 2018b).

Além do método de extração, a composição química dos OEs pode depender de outros fatores como fatores taxonômicos, geomorfológicos, ambientais e genéticos, como variação populacional, idade fisiológica, mudança sazonal, parte específica da planta a ser usada para extração do óleo e condições de estresse sob qual a mesma foi submetida (KUMARI et al., 2014). A maior parte da comercialização internacional de OE se deve a aplicação dos mesmos como matéria-prima para a produção de aromas e fragrâncias. Um número estimado de 3000 fontes de óleos essenciais é conhecido, porém somente 300 possuem interesse comercial maior no mundo. Os 18 principais OEs do mercado mundial podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 - Os 18 principais óleos essenciais do mercado mundial.

Óleo essencial	Espécie
Laranja (Brasil)	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck
Menta japonesa (Índia)	<i>Mentha arvensis</i> L. f. <i>piperascens</i> Malinv. ex Holmes
Eucalipto (tipo cineol)	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>E. polybractea</i> R.T. Baker e <i>Eucalyptus</i> spp.
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt e <i>C. nardus</i> (L.) Rendle
Hortelã-pimenta	<i>Mentha x piperita</i> L
Limão	<i>Citrus limon</i> (L.) N.L. Burm
Eucalipto (tipo citronela)	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook
Cravo-da-índia	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. e L. M. Perry
Cedro (EUA)	<i>Juniperus virginiana</i> L. e <i>J. ashei</i> Buchholz
Lima destilada (Brasil)	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm. & Panz.) Swingle
Menta (nativa)	<i>Mentha spicata</i> L.
Cedro (China)	<i>Chamaecyparis funebris</i> (Endl.) Franco
Lavanda	<i>Lavandula intermedia</i> Emeric ex Loisel
Sassafrás	<i>Cinnamomum micranthum</i> (Hayata) Hayata
Cânfora	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) J. Presl
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i> L
Toranja	<i>Citrus paradisi</i> Macfady
Patchouli ou Oriza	<i>Pogostemon cablin</i> (Blanco) Benth.

Fonte: Bizzo; Hovell; Rezende (2009).

O Brasil tem lugar de destaque na produção de OE devido aos cítricos, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os 4 maiores produtores mundiais (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

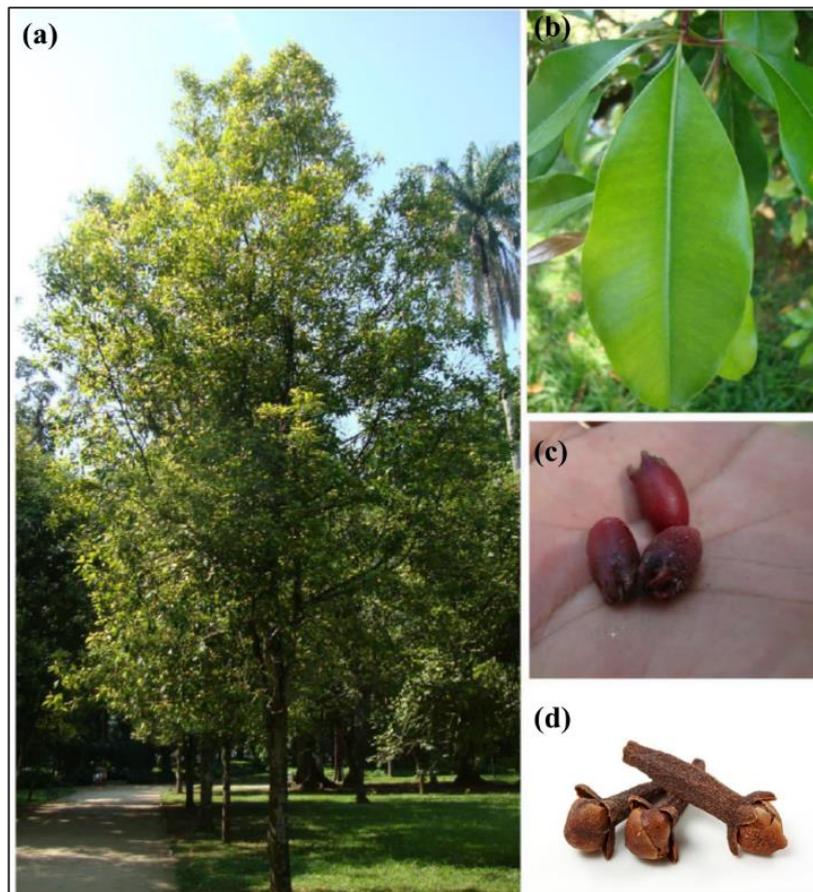
A maior parte destes OE tem sido amplamente utilizado nas indústrias de aromas, fragrâncias e cosméticos. O OEC encontra-se nesta lista, sendo o cravo uma especiaria que

tem sido utilizada há séculos como conservante de alimentos e também para fins medicinais. O OEC representa uma das fontes mais ricas de eugenol, um fenilpropanóide que pode ser utilizado como conservantes de alimentos, devido às suas atividades antibacterianas, antifúngicas, acaricidas e antivirais, possui também grande potencial para aplicações farmacêuticas, cosméticas e agrícolas (SEBAALY et al., 2015).

3.1.2 Óleo essencial de cravo-da-índia (OEC)

O nome cravo em português deriva da palavra latina *clavus*, que significa “prego” devido a sua aparência física (Figura 1). Pertence à família Myrtaceae da espécie *Syzygium aromaticum* Merr. & L. M. Perry, porém também já foi classificado como *Caryophyllus aromaticus* L, *Eugenia aromatica* (L.) Baill, *Eugenia caryophyllata* Thunb e *Eugenia caryophyllus* (Spreng.) Bullock & S. G. Harrison (AFFONSO et al., 2012).

Figura 1 – Árvore (a), folhas (b), frutos (c) e botões florais secos (d) do cravo-da-índia.



Fonte: Adaptado de Affonso et al. (2012).

O cravo é uma planta arbórea, nativa das Ilhas Molucas (Arquipélago da Insulíndia, Indonésia) (SILVESTRI et al., 2010), sendo os maiores países produtores a Indonésia, Índia, Malásia, Sri Lanka, Madagascar e a Tanzânia, especialmente na ilha de Zanzibar. No Brasil, o cravo é cultivado na região nordeste, no estado da Bahia, nas regiões de Valença, Ituberá, Taperoá, Camamu e Nilo Peçanha, onde são cultivados aproximadamente 8 mil ha, produzindo cerca de 2500 toneladas por ano (CORTÉS-ROJAS; DE SOUZA; OLIVEIRA, 2014).

A árvore do cravo cresce a uma altura variando de 10 a 20 m, tendo grandes folhas ovais e aromáticas. A mesma possui também botões florais que são primeiramente de uma cor pálida e gradualmente tornam-se verdes, para depois desenvolverem um tom de vermelho brilhante que é quando eles estão prontos para a colheita. Os botões colhidos possuem aproximadamente 1,5 - 2 cm de comprimento, como se fossem um longo cálice, com quatro pétalas fechadas formando uma pequena bola no centro como pode ser visto na Figura 1 (HAKKI ALMA et al., 2007; GAYLOR et al., 2014).

Durante séculos, o cravo vem sendo comercializado como especiaria por possuir odor fortemente aromático, sabor ardente e característico. Os principais produtos disponíveis e comercializados a partir da árvore do cravo são os botões da flor do cravo seco e o OEC que pode ser extraído do broto, folha ou caule (GAYLOR et al., 2014).

O OEC tem coloração amarelo claro ou cor laranja e possui um aroma agradável, é comumente obtido por hidrodestilação, destilação a vapor ou outro método de extração com solvente. Vários fatores conduzem a variações nas quantidades relativas dos diferentes constituintes do OEC, incluindo a genética das plantas, o clima, as regiões geográficas e os métodos de extração utilizados na obtenção deste óleo (XU et al., 2016a). Este óleo possui significativa bioatividade multifuncional, como atividade antimicrobiana, antioxidante, propriedades antifúngicas, antibacterianas e antivirais, bem como propriedades anti-inflamatórias, citotóxicas, anestésica e pode ser utilizado como repelente de insetos, no processamento de embalagens alimentícias como um aditivo a fim de estender o prazo de validade de produtos perecíveis (HEREDIA-GUERRERO et al., 2018; KHEAWFU et al., 2018). O OEC possui também potencial comercial como conservante, corante ou especiarias em produtos alimentares (WANG et al., 2018a).

Tais propriedades são provenientes da composição química característica deste OE, o qual é composto principalmente por eugenol (49-87 %), β -cariofileno (4-21 %), acetato de eugenila (4-21 %), pequenas quantidades de α -humuleno e traços (< 1 %) de outros

constituintes (RANA; RANA; RAJAK, 2011; AMELIA et al., 2017). A Tabela 2 resume as mais importantes propriedades dos quatro principais componentes do OEC.

Tabela 2 - Principais propriedades dos componentes do OEC.

Componentes	Propriedades
Eugenol	Antiviral, antiúlcera, antidiabético, afrodisíaco, antioxidante, antitumoral, anestésico, anti-inflamatório, antimicrobiano, bactericida, antifúngico, larvicida e inseticida.
β -cariofileno	Inseticida, inibidor de edemas, fagorrepelente, anti-inflamatório, antitumoral e antialérgico.
Acetato de eugenila	Anti-carcinogênica, acaricida, antioxidante.
α -humuleno	Anestésico e anti-inflamatório.

Fonte: Affonso et al. (2012); Cansian et al. (2016).

Entre estes componentes, o eugenol é o componente que é utilizado como composto marcador para avaliar a qualidade do OEC (LIN et al., 2016). O eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$; 4-Alil-2-metoxifenol) é um fenilpropanoide, um guaiacol com uma cadeia lateral. É um líquido límpido oleoso amarelado encontrado em OEs de especiarias, como canela, folha de louro, noz-moscada, manjeriço e cravo-da-índia (CHATTERJEE; BHATTACHARJEE, 2013).

O OEC é considerado pela *United States Food and Drug Administration* (U.S.FDA) como substância segura para uso em todas as classes de alimentos quando administrada em níveis que não excedam 1500 ppm. Além disso, o comitê de especialistas em aditivos alimentares da Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu a ingestão humana diária aceitável de OEC de $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso corporal (EL-HADARY; RAMADAN HASSANIEN, 2016; KHEAWFU et al., 2018). O OEC é também aprovado como agente aromatizante na indústria de alimentos pela Comissão Europeia (KHEAWFU et al., 2018).

Como houve uma maior demanda de OEs nos últimos anos, houve um aumento do número de fornecedores, sendo que o controle de qualidade teve que se intensificar (MARKETWATCH, 2019; RAHMAN et al., 2019). Deve-se ressaltar que problemas de adulterações são frequentes e podem diminuir ou comprometer o desenvolvimento do comércio nacional e internacional, degradar a qualidade e até comprometer a segurança ou a não-conformidade de grau natural dos OEs. A adulteração dos OEs podem ser devido a adição de: material sintético mais barato; voláteis de fontes naturais mais baratas e de óleos vegetais para aumentar o peso do OE. Normalmente são adicionados em baixo nível (5-8 %) para evitar a detecção por métodos analíticos comuns (DO et al., 2015).

3.1.3 Técnicas utilizadas para o controle de qualidade de óleos essenciais

A avaliação rigorosa e objetiva como forma de garantir o controle e monitoramento de qualidade dos alimentos se tornou de suma importância, principalmente devido ao problema de adulteração. Infelizmente, os principais eventos de adulteração de alimentos parecem ocorrer com regularidade preocupante, e portanto, existe uma necessidade crescente de monitoramento, o que significa pesquisa e desenvolvimento de técnicas rápidas de análise e detecção no campo da avaliação da qualidade dos alimentos (PERIS; ESCUDER-GILABERT, 2016).

Muitas metodologias e técnicas têm sido empregadas para autenticar e avaliar a qualidade dos OEs. Como os OEs são matrizes complexas, precisam ser analisadas por diferentes técnicas para garantir a qualidade e segurança do consumidor e comércio. Assim, existe uma ampla gama de técnicas instrumentais disponíveis (físicas, organolépticas, químicas, cromatográficas e análises espectroscópicas) para tal finalidade. As medidas físicas identificam falsificações grosseiras e, as análises mais requeridas na maioria das vezes são: densidade e índice de refração (DO et al., 2015; BOUNAAS et al., 2018).

A densidade de um OE é a relação entre a massa e o volume de uma determinada substância. Já o índice de refração é a relação entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração de um raio luminoso a um comprimento de onda predeterminado no OE mantido a uma temperatura constante e é característico para cada tipo de óleo. No que diz respeito à análise química, as análises são principalmente por titulação para determinar o teor de água, os valores de éster e iodo, o índice de carbonilas, o teor alcoólico, o teor total de álcool livre, conteúdo de fenóis ou teor de peróxidos (DO et al., 2015).

O controle de OEs pode também envolver técnicas de análise sensorial, a qual é realizada por painelistas treinados, sendo assim considerada uma técnica cara, com muitas limitações e que sofre de influência de fatores humanos, pois os painelistas estão sujeitos a incoerência, imprevisibilidade, baixa reprodutibilidade e repetibilidade dos resultados, variabilidade individual, sensibilidade diminuída após exposição prolongada a amostra e fadiga (KIANI; MINAEI; GHASEMI-VARNAMKHAZI, 2016; TIGGEMANN et al., 2016).

Uma alternativa é o uso de métodos instrumentais, como a cromatografia gasosa (GC) e a análise espectroscópica que podem fornecer informações mais precisas sobre a composição dos OEs e quantificar os compostos de interesse. Estas técnicas são objetivas, precisas, contudo são caras, destrutivas, demoradas e precisam ser realizadas por operadores

treinados (GORJI-CHAKESPARI et al., 2017). A Tabela 3 demonstra um resumo comparativo das principais técnicas utilizadas na análise de OEs visando a avaliação da qualidade dos mesmos.

Tabela 3 - Comparação das técnicas utilizadas na avaliação da qualidade dos OEs.

Método de avaliação	Vantagens	Desvantagens
Análise sensorial	<ul style="list-style-type: none"> – Avaliação direta da qualidade do óleo – Procedimentos bem documentados e padrões oficiais – Facilidade de uso 	<ul style="list-style-type: none"> – Risco de fadiga sensorial – Necessita de painelistas treinados – Sensitividade limitada – Variabilidade da resposta sensorial
Análises físico-químicas	<ul style="list-style-type: none"> – Procedimento direto – Procedimento bem documentados e padrões oficiais – Custo relativamente baixo de uma única análise 	<ul style="list-style-type: none"> – Uso de solventes orgânicos – De difícil automatização – Sensitividade limitada – Falta de informação qualitativa – Consome muito tempo
Cromatografia gasosa	<ul style="list-style-type: none"> – Análise qualitativa e quantitativa – Alta sensibilidade – Metodologia bem pesquisada 	<ul style="list-style-type: none"> – Consome muito tempo – Geralmente envolvem uma fase de preparação da amostra – Equipamentos complexos – Custo relativamente alto dos equipamentos e análises – A análise <i>in situ</i> torna-se mais difícil – É necessário o treinamento de uma pessoa
Nariz Eletrônico	<ul style="list-style-type: none"> – Análise rápida – Nenhuma fase de preparação da amostra – Custo relativamente baixo de uma única análise – Pode ser usado em dispositivos portáteis – Facilidade de uso – Curto tempo de recuperação – Alta sensibilidade e reprodutibilidade – Reconhece odores simples ou complexos 	<ul style="list-style-type: none"> – Falta de informação quantitativa – Risco de impregnação do sensor – Precisa de um número grande de resultados para treinamento do nariz – Sensores sofrem com o envelhecimento – Possível envenenamento dos sensores – Sensores são sensíveis a umidade

Fonte: Wardencki; Chmiel; Dymerski, (2013); Majchrzak et al. (2018).

Os métodos convencionais citados na Tabela 3 geralmente dependem da utilização de instrumentos de laboratório de precisão, na sua grande maioria são métodos complexos e caros que exigem habilidades analíticas consideráveis, técnicas de preparo de extração e isolamento das amostras, utilizam reagentes orgânicos perigosos que requerem altos custos de armazenamento e tratamento final (PLUTOWSKA; WARDENCKI, 2008; WARDENCKI; CHMIEL; DYMERSKI, 2013; ELMORE, 2015; HUANG et al., 2015; PIZZONI et al., 2015).

Embora estes métodos de análise sensorial, cromatográficas e das técnicas analíticas, acima mencionadas, sejam em geral, eficazes e precisas, também exigem mão-de-obra altamente qualificada, não podem ser utilizadas para aplicações *on-line*, e, portanto, não são considerados adequadas a rotina de controle industrial. O desenvolvimento de métodos de fácil operação, baixo custo e de alto rendimento amostral para a avaliação da qualidade e classificação de OEs é altamente exigido (GORJI-CHAKESPARI et al., 2017).

Nesse sentido, os avanços na tecnologia de sensores de gases, eletrônica, bioquímica e inteligência artificial tornaram possível o desenvolvimento de instrumentos como os narizes eletrônicos capazes de medir e caracterizar compostos voláteis (KIANI; MINAEI; GHASEMI-VARNAMKHASTI, 2016). É considerada uma ferramenta promissora na tentativa de abordar com eficiência esse problema pela sua simplicidade de uso, alta sensibilidade, baixo custo, de resposta rápida e com boa correlação aos painéis sensoriais (SANAEIFAR et al., 2017) e pelo fato de que a qualidade dos OEs, para uso em diferentes setores industriais, está estreitamente relacionado com o seu aroma (RUSSO et al., 2012).

Vários estudos vem demonstrando a possibilidade de uso do nariz eletrônico para discriminação, caracterização e detecção de OEs (MAMATHA et al., 2008; RUSSO et al., 2012; GORJI-CHAKESPARI et al., 2016, 2017; HARDOYONO; ISWANTO; TRIYANA, 2016; ZHU et al., 2018).

3.2 Narizes eletrônicos

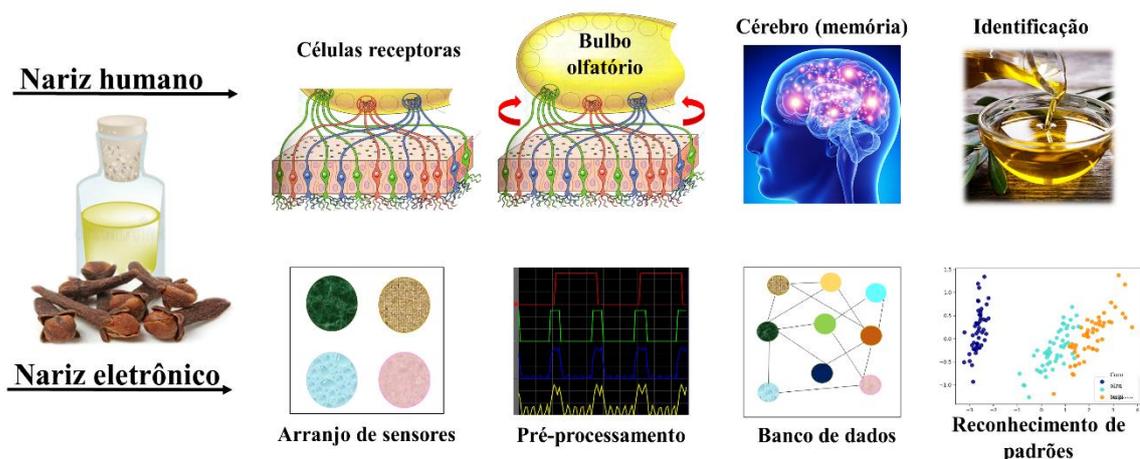
Em 1982 surgiram os primeiros fundamentos de "nariz eletrônico por Persaud e Dodd, (1982). Posteriormente em 1994, Gardner e Bartlet definiram o nariz eletrônico como sendo um instrumento que compreende uma matriz de sensores químicos eletrônicos com parcial especificidade e um sistema apropriado de reconhecimento de padrões, capazes de reconhecer odores simples ou complexos (GARDNER; BARTLETT, 1994).

O funcionamento do nariz eletrônico é parecido ao sistema nasal humano trabalhando em coordenação com o cérebro. Sempre que a via ortonasal inala a um composto volátil, o

mesmo atinge o epitélio olfativo localizado na cavidade nasal superior, onde ocorrem as interações dos compostos voláteis com as células receptoras e então diferentes classes de neurônios olfativos produzem estímulos elétricos, que são transmitidos ao cérebro. Um processo de reconhecimento de padrões é gerado pela memória para que se possa identificar, classificar ou realizar uma análise hedônica. Existem evidências que mostram que um único neurônio olfativo responde a vários odorantes e que cada odorante é detectado por múltiplos neurônios olfativos (TUDOR KALIT, 2014; SANTOS; LOZANO; ALEIXANDRE, 2017).

Igualmente ao nariz humano, o nariz eletrônico permite a análise da composição como um todo da mistura de gases sem a separação e identificação de seus componentes específicos. É um instrumento que compreende uma série de sensores eletrônicos de gases com especificidade parcial e um sistema de reconhecimento de padrões apropriados, capazes de reconhecer odores simples ou complexos. Intrinsecamente, cada sensor do nariz eletrônico exibe seletividade e sensibilidade diferentes em relação a componentes particulares da amostra, no entanto, eles geram a imagem química característica da mistura dos gases, denominada "impressão digital", sendo que as amostras serão avaliadas e classificadas (em termos de qualidade) com base nestas impressões digitais ou padrões (GORJI-CHAKESPARI et al., 2017; GĖBICKI; SZULCZYŃSKI, 2018). Uma ilustração comparando as analogias fundamentais entre o sistema de detecção nasal humana (olfato biológico) e um nariz eletrônico (olfato artificial) é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Semelhança entre o sistema biológico olfativo e um nariz eletrônico.



Fonte: O autor (2019).

Os narizes eletrônicos podem se apresentar em diferentes formatos, sendo que todos eles incluem os mesmos elementos básicos tais como (BURLACHENKO et al., 2016; HERRERO et al., 2016; CELLINI et al., 2017):

- (i) Câmara de amostragem: consiste em uma câmara na qual será acondicionada a amostra antes da medição para que se consiga um ambiente de *headspace* (ambiente gasoso ou vapor que representa a composição de compostos voláteis do analito a ser detectado).
- (ii) Unidade de fluxo de ar: esta unidade é composta geralmente de uma bomba ou um cilindro de ar sintético que é responsável por gerar um fluxo de ar que será subdividido em duas saídas independentes que serão abertas alternadamente: uma carregará os voláteis presentes na câmara de amostragem até a câmara do arranjo de sensores e a outra gerará um fluxo de ar sintético sem voláteis que fará uma espécie de limpeza do sensor e da câmara de medição, fazendo com que os sensores retornem aos seus estados iniciais de linha de base após cada medição.
- (iii) Câmara sensitiva contendo um arranjo de sensores: é uma câmara composta de vários sensores de gases com uma ampla sensibilidade a moléculas pertencentes a várias classes químicas ou possuindo diversos grupos funcionais para que assim possa gerar uma impressão global dos compostos voláteis.
- (iv) Processamento e coleta de dados: consiste em um circuito elétrico e um software de aquisição de dados o qual permite com que as saídas eletrônicas, derivadas de todas as respostas dos sensores individuais do conjunto de sensores, sejam convertidas em valores digitais que serão enviadas a um computador que armazenará os dados para posterior reconhecimento de padrões.
- (v) Reconhecimento de padrões: consiste em um método que utiliza os dados armazenados na detecção do analito e os classifica, discrimina. (BEDOUI et al., 2013; SHI; SONG, 2016; LEEPER et al., 2018).

O nariz eletrônico vem ganhando espaço como um instrumento potencial em várias áreas da segurança alimentar, avaliando de forma ágil contaminações e defeitos na cadeia produtiva dos alimentos. É considerado um sistema inovador projetado para medir, detectar e discriminar odores simples ou complexos (SANAEIFAR et al., 2017).

Na indústria de alimentos há um interesse cada vez maior no uso de dispositivos eletrônicos que utilizam sistemas de amostragem automatizados que monitoraram a qualidade dos alimentos e caracterizam os aromas de vários produtos alimentares a fim de determinar se o sistema de produção está funcionando dentro das especificações sem exigir painéis

sensoriais humanos ou longos métodos analíticos, sendo o nariz eletrônico uma ótima alternativa (WILSON, 2013).

O nariz eletrônico pode ser empregado para avaliar a garantia de qualidade de produtos brutos e manufaturados, monitoramento de processos de cozimento, processos de fermentação, mistura, aromatização, mistura e interações de embalagens de produtos, determinação do frescor alimentar e envelhecimento em armazenamento, avaliação da maturação e amadurecimento de produtos, *off flavours*, adulterações, detecção bacteriana ou de patógenos (LOUTFI et al., 2015; DI ROSA et al., 2017). Pode-se observar em estudos encontrados na literatura aplicações do nariz eletrônico também para o controle de qualidade de óleos vegetais (RASHID et al., 2013; RAÑOLA; SANTIAGO; SEVILLA, 2016; XU et al., 2016b; GANCARZ et al., 2017; MAJCHRZAK et al., 2018) e essenciais (RUSSO et al., 2012; GORJI-CHAKESPARI et al., 2017; WANG et al., 2018b; ZHU et al., 2018).

À medida que a aplicação e tecnologia de sensores em narizes eletrônicos foi se desenvolvendo, muitos tipos de sensores de gases foram surgindo, os mais conhecidos e utilizados são: semicondutores de óxidos metálicos, polímeros condutores, cristais piezoelétricos e transistores de efeito de campo (DI ROSA et al., 2017; UÇAR; ÖZALP, 2017).

3.2.1 Sensores de gases

Sensores de gases são dispositivos quimicamente sensíveis a compostos voláteis capazes de transduzir alterações químicas ou interações em sinais mensuráveis como valores elétricos, corrente elétrica, resistência, impedância, dentre outros (GANCARZ et al., 2017).

O desempenho dos sensores de gases pode ser avaliado por diferentes parâmetros como a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta, tempo de retorno, reversibilidade, custo de fabricação, histerese, estabilidade e limite de detecção, alguns destes parâmetros são descritos a seguir (SKOOG et al., 2004; MOULIK, 2012; GAIKWAD et al., 2017; DEY, 2018)

- *Sensibilidade*: pode ser definida como a razão entre a inclinação da curva de calibração e o desvio padrão do sinal analítico a uma dada concentração do analito (SKOOG et al., 2004).

- *Seletividade*: é a capacidade dos sensores de gases identificarem um gás específico em uma mistura de gases.

- *Reversibilidade*: tempo que o sensor leva para retornar ao seu estado inicial após a detecção.

- *Reprodutibilidade*: os sensores devem apresentar um sinal estável e reprodutível durante um período de tempo e serem capazes de reproduzir os resultados de sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e reversibilidade.
- *Limite de detecção*: é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança.
- *Tempo de resposta e tempo de retorno*: é o tempo necessário para atingir 90 % da resposta máxima subsequente à exposição a um determinado gás, e tempo necessário para recuperar 90% da condutância original no ar, respectivamente.
- *Histerese*: é definida como a diferença máxima entre a direção do comportamento da saída (ascendente menos a descendente) do dispositivo para um mesmo valor de entrada, ou seja, histerese é a não coincidência das curvas ascendente e descendente.

Estes parâmetros são influenciados com base na escolha dos métodos de construção e design dos eletrodos, substrato, materiais sensitivos a serem utilizados, métodos de sínteses, dopagem e formas de deposições das camadas sensoras, dentre outras variáveis que podem ser estudadas (MAMISHEV et al., 2004; DEY, 2018).

Muitos pesquisadores estudaram a influência da geometria e posição dos eletrodos na sensibilidade e seletividade concluindo que o espaço entre os eletrodos podem afetar o desempenho dos sensores (LEE, 2017). Sendo assim MacDiarmid e colaboradores elaboraram uma técnica conhecida como a técnica de formação de trilhas (interdigitadas) ou técnica de “*line patterning*” como é mais conhecida, a qual demonstrou forte potencial para o desenvolvimento de sensores de baixo custo de alta sensibilidade, reprodutibilidade sem a necessidade do uso das longas etapas fotolitográficas. Na técnica de *line patterning* desenvolvida por Hohnholz; Macdiarmid (2001) um polímero condutor é preparado a partir da dispersão de um polímero comercial e, pelo método de formação de trilhas, é depositado em diferentes substratos formando assim padrões eletricamente condutores previamente definidos.

Em 2008, Venancio et al., descreveram o uso da técnica de formação de trilhas tendo o mesmo princípio de Hohnholz; Macdiarmid, (2001), porém utilizaram dispersões aquosas de grafite ao invés de polímeros condutores para a elaboração dos padrões, pois o grafite é um produto considerado mais barato, onde o tempo do processo de revestimento torna-se mais rápido, além de apresentar boas propriedades físico-químicas, estrutura cristalina, alto nível de pureza e poder ser depositado em diferentes substratos como papel vegetal, tecido, dentre outros, sendo assim considerados eletrodos descartáveis” e de baixo custo (STEFFENS, 2009).

A técnica de “*line patterning*” está relacionada com a 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. As linhas impressas sobre um determinado substrato podem ser removidas, em pouco tempo, utilizando tratamento ultrassônico, sendo que o padrão cuja forma foi originalmente descrito pelas linhas impressas fica depositado sobre o substrato (HOHNHOLZ; MACDIARMID, 2001).

O papel vegetal surgiu como uma alternativa bastante interessante e versátil para utilização como substrato para formação das trilhas interdigitadas, devido suas boas propriedades de estabilidade dimensional, resistência a gordura, resistência a fungos, barreira aos raios ultravioleta e estabilidade a baixas e altas temperaturas, tornando assim o papel vegetal um material versátil para uso como substrato em sensores de gases (STEFFENS et al., 2013).

Muitos tipos de sensores de gases são desenvolvidos com base em diferentes materiais sensitivos e métodos de detecção (DEY, 2018). A escolha do tipo do sensor adequado para uma determinada aplicação deve ser ditada pelas condições em que a medição será realizada. Vários parâmetros devem ser analisados como a durabilidade do sensor, custo, composição da mistura a ser analisada dentre outros fatores, para que assim se obtenha sucesso na detecção (WILSON; BAIETTO, 2009; WOJNOWSKI et al., 2017). Um sensor ideal deve ter alta: sensibilidade, seletividade, estabilidade e baixo: tempo de resposta, tempo de retorno e custo de fabricação (DEY, 2018).

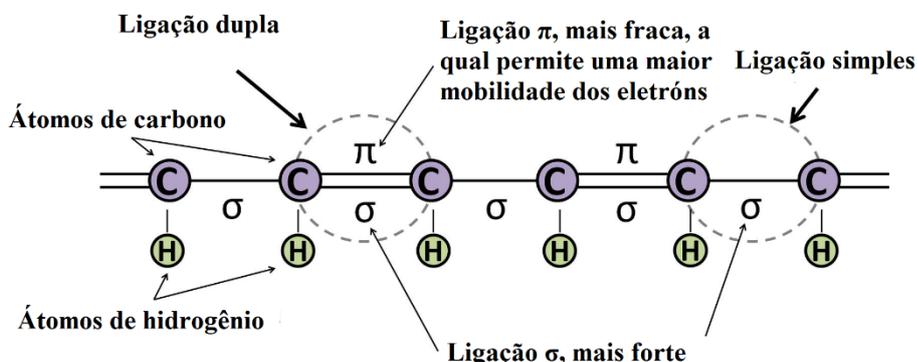
Os sensores que utilizam polímeros condutores como camada sensitiva são uma das opções mais utilizadas nos sistemas de narizes eletrônicos, uma vez que operam a temperatura ambiente, com baixo consumo de energia, são de baixo custo, com boa flexibilidade/mobilidade, com respostas rápidas e seletivas, dentre outras vantagens consideráveis em relação a outros tipos de sensores (ESTEVEES et al., 2014).

3.2.1.1 Polímeros condutores

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO JR., 2010; AWUZIE, 2017). Os polímeros possuem

um esqueleto conjugado, o que significa que ele é formado por uma série de ligações simples e duplas alternadas (Figura 3) (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

Figura 3 - Um esquema simplificado de uma estrutura conjugada: uma cadeia que contém ligações simples e duplas alternadas.



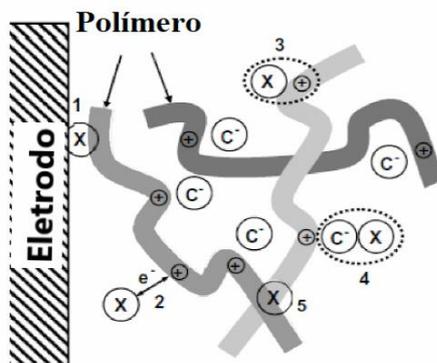
Fonte: Balint; Cassidy; Cartmell (2014).

Os polímeros condutores podem tornar-se condutores devido aos elétrons poderem ser removidos ou adicionados através do transporte de íons para o interior e para o exterior da matriz polimérica. As ligações simples e duplas contêm uma ligação sigma (σ) que é considerada forte, enquanto as ligações duplas também contêm uma ligação pi (π) que é mais fraca como pode se verificar na Figura 3. Os *p*-orbitais nas ligações π se sobrepõem, permitindo com que os elétrons sejam mais facilmente movidos (ou seja, eles não pertencem a um único átomo, mas a um grupo de átomos) que se movem livremente entre os átomos. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), tornando o polímero isolante em condutor. Esses agentes de transferência de carga são chamados de “dopantes”, eles introduzem um transportador de carga no sistema, removendo ou adicionando elétrons de/para a cadeia do polímero e deslocalizando-os como polarons ou bipolarons. À medida que um potencial elétrico é aplicado, os dopantes começam a se mover para dentro ou 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 (MEDEIROS et al., 2012; BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). O tipo e quantidade de dopante presente durante o processo de polimerização desempenha um papel importante na determinação da condutividade do polímero condutor (FISAL ALESARY et al., 2018).

Segundo Bănică (2012), os polímeros condutores podem responder a uma ampla gama de gases e vapores polares ou não polares, dependendo de vários mecanismos de interação. As

possíveis interações entre moléculas de gás e polímero condutor são representadas na Figura 4 e discutidas na sequência, 1, 2 e 3 como descritas abaixo:

Figura 4 - Possíveis interações de uma molécula de gás com um polímero condutor, sendo “X” o analito e C^- o contra-íon do dopante.



Fonte: Bănică (2012).

1) A molécula de analito “X” pode afetar a transferência de carga entre o polímero e o contato do eletrodo.

2) O analito provoca oxidação ou redução da cadeia polimérica, alterando assim a densidade dos veículos de carga. Este mecanismo é relevante para gases reativos como por exemplo amônia ou sulfeto de hidrogênio.

3) O analito pode interagir com os veículos de carga móvel na estrutura do polímero, alterando assim a mobilidade do transportador ao longo da cadeia.

4) O analito pode interagir com o contra-íon C^- dentro da matriz do polímero e assim modular a mobilidade dos transportadores de carga ao longo da cadeia.

5) O analito pode alterar a probabilidade de transporte e movimento entre cadeias, afetando assim a resistividade do filme.

Outro mecanismo possível é baseado no inchaço do polímero sob o efeito de um analito de vapor orgânico, que altera a densidade dos contra-íons e, assim, modifica a resistividade do polímero (BĂNICĂ, 2012).

Esta versatilidade com que os polímeros condutores interagem com o analito tornam-os amplamente empregados como camada sensora em dispositivos sensores de narizes eletrônicos e pelo fato de serem de baixo custo, com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas típicas de comportamento metálico, porém com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associadas a polímeros convencionais (BANICA, 2012; AWUZIE, 2017).

Embora os polímeros condutores tragam vantagens aos sensores do nariz eletrônico, muitas variações podem ser propostas para se obterem respostas melhoradas, como o uso de diferentes polímeros, métodos de sínteses, tipos de dopantes, formas de deposição do polímero, design do eletrodo e o uso de diferentes substratos sobre os quais os sensores serão confeccionados, todos estes fatores podem desencadear uma melhora ou piora na resposta dos sensores (ESTEVES et al., 2014).

Sendo os parâmetros de sensibilidade, reversibilidade, limite de detecção, tempo de resposta muito influenciados pela forma como estes sensores são confeccionados, alguns aspectos devem ser levados em consideração na confecção dos mesmos como por exemplo, o tipo de material do substrato, a camada sensitiva, sua síntese, dopagem e forma de deposição sobre o eletrodo (MAMISHEV et al., 2004).

Uma grande variedade de sensores tem sido desenvolvidos utilizando polímeros condutores, sendo que a polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados, sendo obtida pela oxidação química do seu monômero (STEJSKAL et al., 2017).

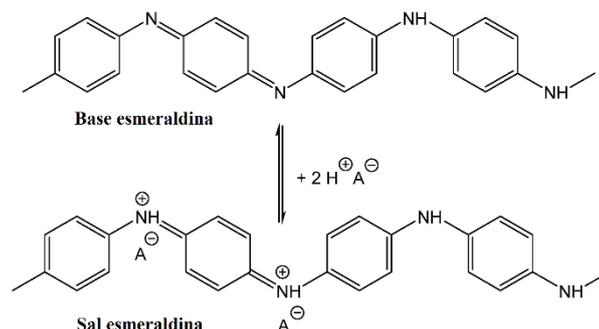
3.2.1.1.1 Polianilina (PANI)

A PANI é amplamente utilizada em vários campos industriais devido às suas propriedades atraentes em comparação com outros polímeros condutores, como o poliacetileno, polipirrol e politiofeno. Pesquisadores estão interessados em melhorar propriedades tais como a condutividade elétrica, estabilidade e processabilidade da PANI por meio da escolha de dopantes apropriados (FISAL ALESARY et al., 2018).

É um dos mais importantes polímeros condutores, pois apresentam elevada condutividade, boa estabilidade ambiental e propriedades eletro-ópticas (LAI et al., 2016). Somente o estado esmeraldina após o processo de dopagem transforma-se em sal esmeraldina que é a forma mais condutora deste polímero, ou seja, a base esmeraldina (isolante) do polímero reage com ácidos resultando na forma sal esmeraldina (condutora). A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da PANI ($-N=$) (MENDES et al., 2011; TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018) como pode ser visto na Figura 5.

Vários métodos foram propostos para a polimerização do monômero anilina. As técnicas mais comumente utilizadas provavelmente são polimerização química ou eletroquímica, sendo que a polimerização química oxidativa é o mecanismo mais profundamente explorado e revisado (LAI et al., 2016).

Figura 5 - Esquema da base esmeraldina reagindo com um ácido (HA), transformando-se em sal esmeraldina.



Fonte: Bláha et al. (2017).

Para obtenção da PANI na forma condutora sal esmeraldina utilizando o método de polimerização química oxidativa, a anilina (monômero) é dissolvida em um ácido (ácido clorídrico, ácido sulfúrico, dentre outros) que é utilizado como agente dopante e outra solução é preparada utilizando um agente oxidante (ex: persulfato de amônio) dissolvido em solução ácida. Ambas as soluções são mantidas até atingirem a temperatura de 0 °C, pois quanto menor for a temperatura de síntese maior é a distância entre os agregados poliméricos o que conseqüentemente torna a PANI mais condutora (PASCHOALIN et al., 2012). Posteriormente a solução oxidante é adicionada sobre a solução contendo o monômero onde ocorrerá o processo de síntese e dopagem da PANI (SHINDE; KHER, 2007; LAI et al., 2016; TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

A deposição é responsável por transferir a dispersão ou material compósito do seu estado líquido inicial para um substrato desejado. A qualidade dos filmes depende das propriedades das técnicas de deposição, pois influenciam a adesão, a transferência de força e a distribuição da força do filme. Portanto, um processo de deposição apropriado é crucial para alcançar filmes de alta qualidade e boas propriedades de detecção (sensitividade, reversibilidade, tempo de resposta, etc). Várias técnicas de deposição podem ser utilizadas para deposição dos filmes sensitivos, tais como: gotejamento (*drop casting*), camadas automontadas (*layer by layer (LbL)*), impressão jato de tinta (*inkjet printing*), rotação (*spin coating*), aspersão (*spray coating*), mergulhamento (*dip coating*) e polimerização *in situ* que podem ser utilizadas para deposição dos filmes sensitivos (KANOUN et al., 2014).

MacDiarmid e Epstein já relataram em 1989 que a PANI pode ser depositada como filmes fortemente aderentes em uma variedade de substratos pela imersão do substrato em uma solução ácida aquosa de anilina contendo um oxidante, isto é, por polimerização por adsorção *in situ* de anilina, a qual ficou conhecida como polimerização *in situ*, onde ao

mesmo tempo que ocorre a polimerização do monômero, ocorre também a deposição do filme sobre o substrato (MACDIARMID; EPSTEIN, 1989).

O método de polimerização *in situ* é simples, de baixo custo, rápido e fornece uma miscibilidade muito boa com qualquer tipo de polímero (MITTAL; KUMAR; KHANUJA, 2019). Ela é realizada imergindo-se o eletrodo em uma solução aquosa de monômero e um ácido que é utilizado como agente dopante na presença de uma quantidade de oxidante. Cada passo de adição consome uma molécula de oxidante. O oxidante pode ser o iniciador redox ou sequências de pernigranilina prontamente formadas que se transformam em sequências de esmeralda ao aceitar elétrons. O estado final de oxidação do polímero é dependente desses rearranjos de elétrons. Com o aumento do peso molecular, os oligômeros se tornam cada vez mais hidrofóbicos e eles nucleados uma segunda fase que eventualmente precipita ou adsorvem na superfície do filme. Após a polimerização utilizando PANI como exemplo, todos os eletrodos apresentaram uma cor verde escura uniforme, característica da PANI forma de sal esmeraldina (forma protonada) (DISPENZA et al., 2015).

Os métodos de polimerização *in situ* podem também envolverem a mistura de nanomaterial juntamente com o monômero puro (ou vários monômeros) ou em uma solução de monômero, seguida de polimerização na presença dos nanomateriais dispersos formando assim nanocompósitos poliméricos (POTTS et al., 2011; GUO et al., 2014).

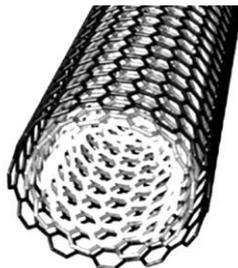
3.2.1.3 Nanocompósitos poliméricos

Nos últimos anos, compósitos poliméricos têm sido amplamente estudados por causa de suas melhoradas propriedades quando comparadas a compostos poliméricos condutores convencionais (YADAV et al., 2019). Com o advento da nanotecnologia, uma estratégia utilizada para aumentar a área superficial, o desempenho, a condutividade elétrica e a resistência mecânica dos polímeros condutores foi o uso de materiais nanoestruturados como os nanomateriais à base de carbono (CNT e GO) (BANIASADI et al., 2014; NGUYEN et al., 2015; PROMPHET et al., 2015). Estes materiais veem sendo utilizados pois apresentam boas propriedades elétricas, estabilidade térmica e baixo custo de produção. Tanto os nanotubos de carbono (CNTs) como o grafeno são alótropos de carbono dispostos em formato cilíndrico e em folhas 2D, respectivamente, com notáveis propriedades elétricas, térmicas e mecânicas (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

Os CNTs consistem de uma folha de grafeno enrolada em um tubo normalmente coberto em ambas as extremidades por uma metade de uma molécula semelhante a um

fulereno. Os CNTs quando formados por vários tubos concêntricos de grafeno encaixados uns nos outros, separadas por aproximadamente 0,34 nm são chamados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e apresentam um diâmetro entre 2 e 100 nm, como pode ser visto na Figura 6 (RIVAS et al., 2017; TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018; HAN et al., 2019).

Figura 6 - Representação esquemática das principais formas de estrutura dos MWCNT.



Fonte: Kang; Seo; Park (2015).

Vários métodos podem ser utilizados para sintetizar os CNTs (descarga por arco, deposição química de vapor e a ablação a laser, etc). Qualquer que seja o método de síntese utilizado, a implementação de um processo de purificação é necessária para remover nanopartículas grafíticas, carbono amorfo, nanocápsulas de carbono multicelulares, fulerenos e resíduos de metais do catalisador que são frequentemente obtidos junto com os CNTs (OUEINY; BERLIOZ; PERRIN, 2014). Normalmente utiliza-se tratamento com ácido nítrico o qual pode gerar grupos de ácido carboxílico ou frações carboxiladas na superfície dos CNT dando origem aos MWCNT-COOH, os quais tornam-se mais fácil de solubilizar (HU et al., 2003).

Neste contexto, os CNTs são um dos mais promissores materiais que são incorporados na matriz polimérica na forma de material de enchimentos para aplicações futuras devido às suas características únicas, como baixa densidade de massa, grande área de contato interfacial, alta rigidez, estabilidade química e características elétricas excelentes magnéticas e mecânicas, alta área de superfície, boa porosidade e permeabilidade a gases (KONYUSHENKO et al., 2008). Devido à sua grande proporção, uma pequena quantidade de CNTs podem ter uma influência excepcionalmente grande nas propriedades dos compósitos (YADAV et al., 2019).

Existem várias técnicas pela qual podem ser obtidos os nanocompósitos PANI-CNT, sendo as principais: mistura de soluções, mistura por fusão e polimerização *in situ*, sendo esta última com a vantagem de permitir o enxerto de moléculas do polímero no CNT, o que leva a

melhores coeficientes de dispersão e melhores interações entre o CNT e a matriz polimérica (MITTAL et al., 2015).

A combinação de MWCNT-COOH com a PANI oferece uma abordagem ideal para fabricar sensores de detecção de vapor, pois a combinação de polímeros condutores e CNTs é uma rota atraente para fabricar um novo material sensor com resposta mais rápida, alta sensibilidade e boa reprodutibilidade em condições ambientais (KAR; CHOUDHURY, 2013b). Vários estudos na literatura (HE et al., 2009; XUE et al., 2017; ROY et al., 2018; HAN et al., 2019) utilizam estes compósitos para detectar um número variado de compostos voláteis como amônia, clorofórmio, vapores explosivos como ácido pícrico (PA), 2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT) e 2,4,6-trinitrotolueno e gás hidrogênio (BORA et al., 2017). Srivastava et al. (2010), relatam que a adição de CNT cria regiões amorfas e flexíveis ao redor das cadeias poliméricas condutoras do compósito. O que conseqüentemente aumenta o número de locais de interação com o analito, aumentando assim a mobilidade intra e inter-cadeias de carga em cadeias poliméricas ou mesmo alterar a afinidade do compósito para o gás doador de elétrons ou aceitador. Portanto, a combinação de polímeros condutores (PANI) e CNTs, oferece uma rota atraente para reforçar o polímero, bem como melhorar as propriedades elétricas ou eletrônicas.

Esta melhoria deve-se principalmente à grande proporção e à alta área de superfície dos CNTs, que podem servir como pontes condutoras entre a dispersão da PANI, melhorando, assim, a deslocalização da carga e aumentando o caminho condutivo efetivo. Além disso, a melhoria na condutividade é devida à transferência de carga entre os anéis quinóides da PANI e os CNTs (IBRAHIM; WASFI, 2019).

O MWCNT sendo o poliânion e a anilina sendo policátion, formam uma espécie de complexo de transferência de carga. A formação do complexo é facilitada pelo par solitário de elétrons no nitrogênio da amina do monômero da anilina. O ácido que atua como dopante e também complexado com a anilina facilitando a sua solubilização e dispersão. Quando se adiciona o agente oxidante, a polimerização prossegue tanto em solução (polimerização em massa) quanto na superfície do MWCNTs. Sendo que os MWCNTs atuam como catalisadores da polimerização, aumentando a geração de radicais catiônicos na superfície do MWCNT, o que provoca a polimerização da superfície. Contudo, na fase de solução, a polimerização prossegue de maneira não catalisada sendo por este motivo formado um polímero altamente aglomerado. Sendo assim pode-se dizer que a polimerização ocorre a uma taxa muito mais rápida na superfície de MWCNTs do que na fase de solução (SAINI et al., 2009).

Outro material que pode ser adicionado aos polímeros condutores é o grafeno, um alótropo do carbono que possui em sua estrutura uma camada de carbono (única) de grafite e ligações covalentes uma estrutura hexagonal plana de átomos de carbono (Figura 7). Uma célula unitária hexagonal de grafeno compreende dois sub-retículos equivalentes de átomos de carbono, unidos entre si por ligações sigma (σ) com um comprimento de ligação carbono-carbono de 0,144 nm. Cada átomo de carbono na rede possui um π -orbital que contribui para uma rede deslocalizada de elétrons, tornando o grafeno suficientemente estável em comparação com outros nanosistemas (KUILLA et al., 2010; BANIASADI et al., 2014; KYZAS et al., 2018).

Figura 7 - Estrutura hexagonal do grafeno em forma de “colméia de abelha”.



Fonte: Zarbin; Oliveira (2013).

O grafeno pode ser obtido pelo processo de esfoliação mecânica do grafite, deposição química em fase de vapor ou esfoliação química. Sendo que a esfoliação mecânica é considerada uma metodologia que apresenta baixo rendimento, já a deposição química em fase vapor, permite o crescimento de monocamadas de grafeno com poucos defeitos porém considerada uma metodologia de alto custo de produção e a esfoliação química vêm sendo a técnica mais utilizada pelo seu alto rendimento e excelente dissolubilidade em vários solventes (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; ZHONG et al., 2015; KYZAS et al., 2018).

A esfoliação química para produção de grafeno pela técnica de Hummers utiliza a adição de grafite ao permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Primeiramente ocorre a oxidação do grafite a óxido de grafite onde os átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , com a adição de grupamentos funcionais oxigenados. Posteriormente ocorre a esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno, pela separação das folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados; estas folhas de óxido de grafeno podem também ser reduzidas a grafeno pelo uso de agentes redutores (hidrazina, borohidrido de sódio, hidroquinona ou ácido ascórbico) (DASARI et al., 2017; KYZAS et al., 2018).

Na prática, o grafeno é difícil de obter, devido às fortes interações π - π entre as camadas individuais, levando à aglomeração das camadas atômicas do grafite. Pesquisadores desenvolveram várias metodologias para produzir suspensões estáveis de um derivado do grafeno 2D, o GO. A inserção de grupos hidroxila, carboxila e epóxi na rede de camadas de grafeno permitem que eles sejam prontamente dispersos em água por sonicação, facilitando o manuseio desses nanomateriais (TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

O GO, tem recebido grande atenção como nanocargas para reforço de polímero devido à sua grande área superficial, boa compatibilidade química e condutividade elétrica, podendo melhorar muito as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais poliméricos, além de ser considerado um material baseado em grafeno mais comum e que pode ser produzido em larga escala com um custo menor (PROMPHET et al., 2015; MURALIKRISHNA et al., 2017; TANGUY; THOMPSON; YAN, 2018).

O desenvolvimento de compósitos de PANI e GO visam unir as propriedades únicas de cada material e obter um compósito com melhor desempenho que os materiais originais. Os grupos funcionais hidrofílicos e oxigenados do GO podem ser facilmente dispersos em solução aquosa facilitando a interação entre GO e a PANI (VARGAS et al., 2017). A boa dispersão dos componentes leva à formação de redes eficientes de tensão, transferência elétrica e de calor nos materiais compostos (CHENG et al., 2016).

Várias estratégias foram desenvolvidas para a síntese de nanocompósitos de PANI/GO, dentre estes métodos pode-se citar como os principais encontrados na literatura o de mistura direta dos materiais por polimerização *in situ* (PARMAR; BALAMURUGAN; LEE, 2013; WU et al., 2013; ANDRE et al., 2017). Wang et al. (2009), sintetizando via polimerização *in situ* estes nanocompósitos obtiveram uma alta condutividade (10 S.cm^{-1}) a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ quando comparado com a PANI individual. Este fato também foi observado por Cheng et al. (2016), onde o GO foi adicionado a um sistema de compósitos poliméricos consistindo de PANI e divinilbenzeno, observou-se um aumento de pelo menos 29 % na condutividade elétrica, além de uma melhora na estabilidade térmica dos compósitos. Outra característica, foi observada para os nanocompósitos de PANI/GO e óxido de zinco em uma melhora na resposta sensorial, sensibilidade, estabilidade, reprodutibilidade e uma resposta mais rápida na detecção de NH_3 (ANDRE et al., 2017).

Há algumas evidências de interações entre as estruturas PANI e GO, de modo que a natureza de seus vínculos não é conclusiva. Algumas interações são notadas e podem ser divididas em 3 interações principais: (a) empilhamento π - π ; (b) interações eletrostáticas; e (c) ligação de hidrogênio. A interação entre grupos polares (transportadores de carga de

polímero) e grupos oxigenados do GO resulta na possível formação de complexos iônicos ou coordenados. Adicionalmente, ligações de hidrogénio podem ser formadas entre os grupos amina não protegidos com átomos de hidrogénio da hidroxila (VARGAS et al., 2017). Já o mecanismo de detecção dos sensores de gases que utilizam GO, baseiam-se na ligação entre o GO dos grupos funcionais e as moléculas de gás. De fato o grupamento funcional (-COOH) aumenta a adsorção de moléculas de gás na folha do GO. Quanto maior a energia de ligação entre o GO e os gás alvo, quanto mais próxima a molécula de gás adsorvido estiver da matriz de grafeno melhor o analito será detectado (ALRAMMOUZ et al., 2018).

3.3 Considerações sobre o estado da arte

Muitos setores da indústria alimentícia utilizam o aroma como propriedade sensorial determinante da qualidade dos seus produtos. As análises tradicionais físico-químicas, de análise sensorial e métodos instrumentais como os cromatográficos que visam monitorar a qualidade dos OEs normalmente são demoradas e requerem o uso de muitos equipamentos e reagentes. Sendo assim, o nariz eletrônico composto por sensores de gases com camada sensitiva de nanocompósitos PANI/MWCNT-COOH e PANI/GO, seria uma metodologia de resposta rápida, de baixo custo e confiável para a detecção de compostos voláteis presentes nestes óleos.

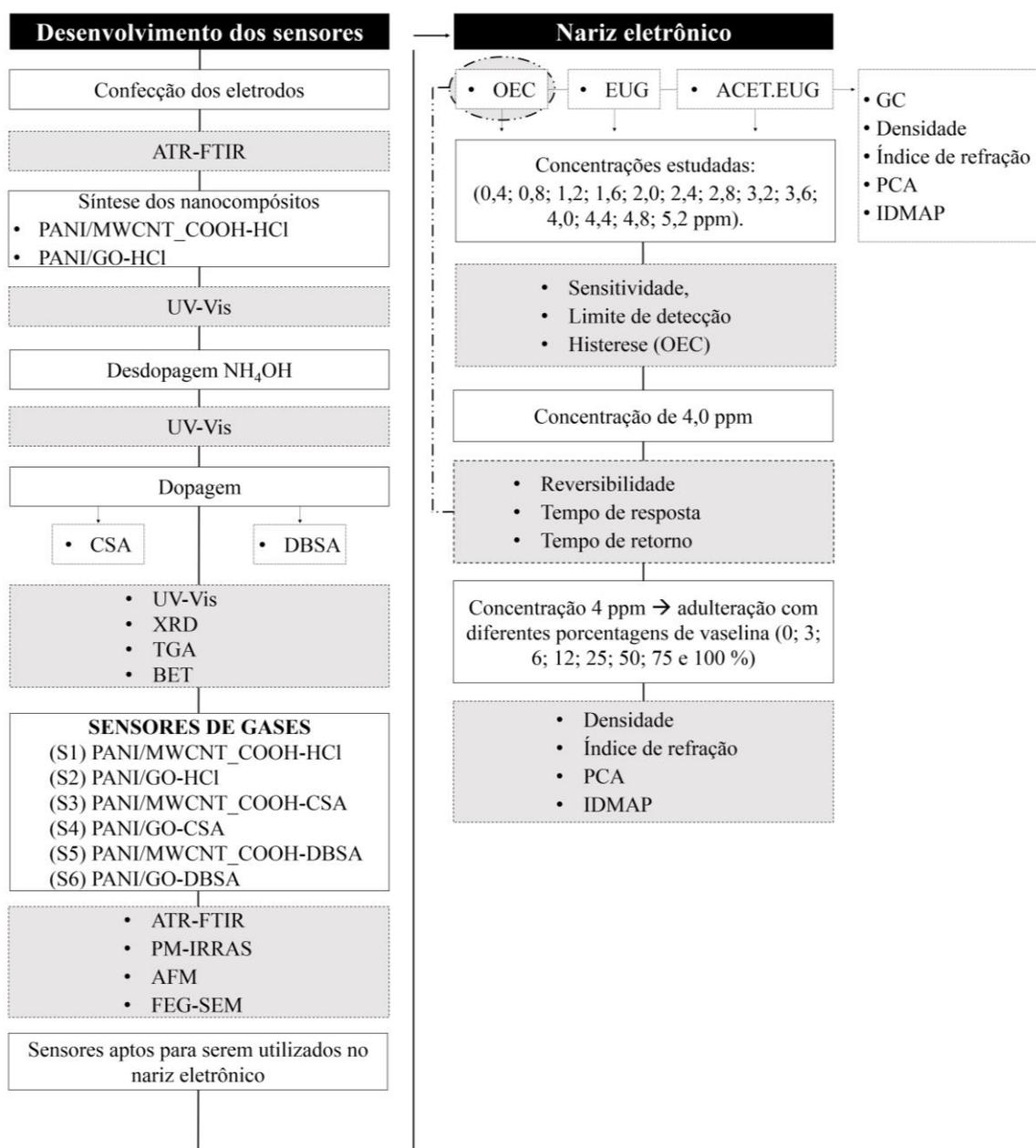
O número de estudos utilizando nariz eletrônico vem se tornando cada vez maior, porém o estado da arte revelou que o nariz eletrônico utilizando sensores de gases com camada sensitiva de nanocompósitos de polímeros condutores aplicados na detecção de OEs ainda é um assunto incipiente. Os sensores de gases de polímeros condutores possuem baixo custo, fácil fabricação, respostas rápidas com boa sensibilidade, reversibilidade, seletividade e baixa histerese.

Vale ressaltar que há um vasto campo a ser explorado quanto a confecção das camadas sensitivas dos sensores de gases, tanto em função do tipo, material e técnicas que podem ser utilizadas. São raros os estudos que utilizam sensores com camadas sensitivas compostas por nanocompósitos poliméricos na detecção de compostos voláteis de OEC, conferindo assim protuberância e ineditismo a presente investigação deste estudo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do nariz eletrônico, dos sensores e caracterização dos mesmos. Sendo também avaliada a detecção, caracterização e discriminação do OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado com vaselina por meio da resposta do arranjo de sensores do nariz eletrônico. Um esquema das etapas é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema das etapas realizadas no estudo de detecção dos compostos voláteis do OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado, utilizando nariz eletrônico *versus* técnicas tradicionais de análise.



Na primeira etapa foram elaborados os eletrodos interdigitados de grafite (EIG), sendo sobre estes confeccionadas as camadas sensitivas dos nanocompósitos utilizando a polimerização *in situ* e obtendo-se os sensores (S1) PANI/MWCNT-COOH-HCl e (S2) PANI/GO-HCl. Para o estudo utilizando os outros dois dopantes, utilizou-se os sensores dopados com HCl e realizada uma desdopagem e dopagem com ácido sulfônico (CSA) ou ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), obtendo-se os outros sensores: (S3) PANI/MWCNT-COOH-CSA, (S4) PANI/GO-CSA, (S5) PANI/MWCNT-COOH-DBSA e (S6) PANI/GO-DBSA. Todos os sensores foram caracterizados utilizando as técnicas de UV-Vis, ATR-FTIR, PM-IRRAS, XRD, TGA, BET, AFM e FEG-SEM.

Realizou-se também a caracterização da composição química do OEC, os padrões de EUG e ACET.EUG quanto a técnica instrumental de GC-MS, sendo também realizada as caracterizações físico-químicos de densidade e índice de refração para estas amostras e também para o OEC adulterado com vaselina.

Os sensores elaborados foram acoplados ao sistema de nariz eletrônico para avaliação da resposta na detecção de diferentes concentrações de OEC, EUG, ACET.EUG, sendo as respostas caracterizadas quanto a sensibilidade, limite de detecção, histerese, sendo que para o tempo de resposta, tempo de retorno e reversibilidade foi utilizada a concentração de 4,0 ppm. Avaliou-se também a detecção utilizando diferentes porcentagens de OEC adulterado com vaselina.

Os resultados de tensões máximas do arranjo de sensores do sistema de nariz eletrônico foram submetidos a análise de discriminação pelos métodos de PCA e IDMAP para as diferentes concentrações de OEC, EUG, ACET.EUG e para o OEC adulterado com diferentes porcentagens de vaselina.

4.1 Amostras de óleo essencial de cravo-da-índia (OEC) e padrões de eugenol (EUG) e acetato de eugenila (ACET.EUG)

Foi utilizado o OEC comercial (FERQUIMA Ind. e Com. de óleos essenciais, Brasil), o qual foi extraído dos botões do cravo (*Eugenia caryphollata*) por destilação a vapor, com origem no Brasil e produzido em setembro de 2017. O OEC apresentava aparência líquida límpida, cor castanho, encontrava-se insento de impurezas, com odor característico, apresentando densidade a 20 °C de 1,020-1,060, índice de refração a 20 °C de 1,527-1,540, rotação óptica de [-1,3°; +1,5°], sendo composto de: 68 % de eugenol, 25 % de β -cariofileno,

5 % de acetato de eugenila, 3 % α -humuleno, segundo informações do laudo técnico do fornecedor (Anexo A).

Os padrões de EUG (Sigma Aldrich 98,0 %, Alemanha) e ACET.EUG (Sigma Aldrich 98,0 %, Alemanha) foram adquiridos comercialmente e também analisados com o uso da técnica de nariz eletrônico.

Para as análises de detecção empregando o sistema de nariz eletrônico foram utilizadas diferentes concentrações (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm) de OEC, EUG e ACET. EUG, sendo que estas concentrações foram baseados em estudos da literatura (BORA et al., 2017; LIAS et al., 2018) e testes preliminares.

4.1.1 Adulteração do OEC

Diferentes práticas de adulteração de OEs são utilizadas com fins lucrativos e que conseqüentemente causam mudanças nos parâmetros físicos-químicos, dos constituintes e/ou odores destes óleos. Estes adulterantes são adicionados em um nível baixo (5-8 %) para evitar a detecção por métodos analíticos comuns (DO et al., 2015).

Neste estudo para a investigação da adulteração do OEC utilizou-se vaselina líquida (Dinâmica, Brasil) nas proporções de 0; 3; 6; 12; 25; 50; 75 e 100 %, partindo-se da concentração de 4,0 ppm de OEC, sendo que 0 % significa OEC puro e 100 % seria só vaselina, sendo estas utilizadas na detecção pela técnica de nariz eletrônico, e pelas análises físico-químicas de densidade e índice de refração. A vaselina foi escolhida pois é comumente utilizada para este fim por ser de baixo custo, inodora, agindo portanto como um diluente, dificultando sua detecção (SCHIMIDT; WANNER, 2015; DE GÉA NEVES; POPPI, 2018; VAN BEEK; JOULAIN, 2018).

4.2 Análises físico-químicas realizadas no OEC, EUG, ACET.EUG, OEC adulterado e vaselina

Os análises físico-químicas foram realizadas com o uso de métodos padrões descritos pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), para análise dos alimentos, onde determinou-se o índice de refração e a densidade relativa.

4.2.1 Índice de refração

Para determinação do índice de refração, previamente foi realizado o ajuste do refratômetro ABBE, (Biobrix, Mod. 2WAJ, Brasil) com água destilada a 20 °C, sendo posteriormente introduzidas as amostras, adicionando-se algumas gotas ($\pm 50 \mu\text{L}$) sobre o refratômetro, as mesmas encontravam-se a uma temperatura de 20 °C. Fechou-se os prismas e ajustou-se o a luz do instrumento para obter-se a leitura mais distinta possível, determinando-se assim o índice de refração. A leitura foi obtida diretamente na escala do índice de refração absoluto a 20 °C, com quatro casas decimais, em triplicata.

Os valores de índice de refração obtidos para as diferentes amostras de OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterados com vaselina 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*.

4.2.2 Densidade relativa

A análise de densidade foi realizada para as amostras de OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterados com vaselina, utilizando um densímetro (Anton Paar, modelo DMA™ 4500, Brasil). Para a realização das medidas primeiramente calibrou-se o equipamento com álcool etílico absoluto 99,5 % (Dinâmica, Brasil), à uma temperatura de 20 °C, sendo posteriormente adicionado um volume de $\pm 3 \text{ mL}$ da amostra a ser analisada (20 °C), quando estabilizada a temperatura o aparelho fornecia a densidade, os valores foram obtidos em triplicata.

Os valores de densidade obtidas para as diferentes amostras foram submetidas 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*.

4.3 Avaliação da composição química do OEC

A determinação do perfil químico do óleo essencial do cravo-da-índia foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM, modelo QP5050 A, Shimadzu), equipado com processador de dados. As análises foram realizadas utilizando coluna capilar de sílica fundida modelo WAX (30 m x 250 μm d.i.), 0,25 μm de espessura de filme, detector de ionização de chama (FID, do inglês, flame ionization detector), com a seguinte programação de temperatura: 40-180 °C (3 °C/min), 180-230 °C (20 °C/min), 230 °C

(20 min), temperatura do injetor 250 °C, detector a 250 °C, modo de injeção split, razão de Split 1:50, gás de arraste hidrogênio a 56 KPa (White Martins, 99,99 %, Brasil), volume injetado 1 µL de amostra diluída em diclorometano (Dinâmica 99,5 %, Brasil) (1:10). Os padrões autênticos de EUG e ACET.EUG) também foram analisados por GC-MS para comprovação da presença dos mesmos no OEC. Os espectros de massa dos compostos foram comparados com os espectros de massa do banco de dados (Wiley) do equipamento.

4.4 Nariz eletrônico

4.4.1 Construção dos sensores

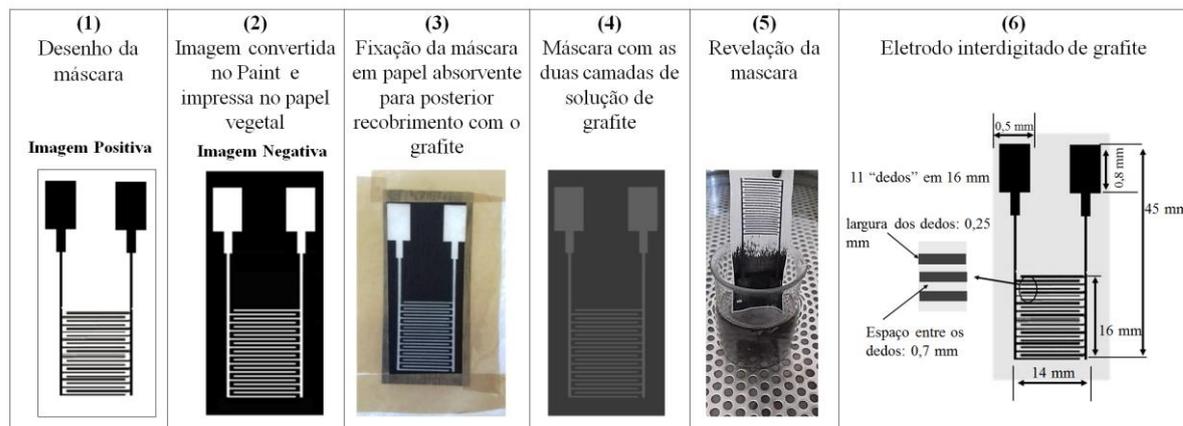
Para a confecção dos sensores foram primeiramente elaborados os eletrodos interdigitados de grafite (EIG) sobre o substrato de papel vegetal sendo posteriormente elaboradas as camadas sensoras dos nanocompósitos dos PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO utilizando o dopante HCl, sendo que alguns sensores foram desdopados e redopados com dois diferentes ácidos o CSA e o DBSA, totalizando assim seis diferentes sensores (PANI/MWCNT_COOH-HCl, PANI/GO-HCl, PANI/MWCNT_COOH-CSA, PANI/GO-CSA, PANI/MWCNT_COOH-DBSA, PANI/GO-DBSA) os quais foram utilizados para compor o arranjo do sistema de nariz eletrônico.

4.4.1.1 Desenvolvimento dos eletrodos interdigitados de grafite (EIG)

Os eletrodos interdigitados de grafite foram elaborados utilizando a técnica de formação de trilhas “line patterning”, seguindo a metodologia de Venancio et al. (2008) e Steffens et al. (2012). Um resumo do esquema de obtenção destes eletrodos pode ser visualizado na Figura 9.

- (1) Primeiramente foram elaboradas máscaras (linhas/área) para a formação de trilhas (“Line Patterning”) as quais foram desenhadas utilizando software convencional Paint (Microsoft TM, Estados Unidos).

Figura 9 - Esquema da elaboração dos eletrodos interdigitados de grafite sobre substrato de papel vegetal.



Fonte: O autor (2019).

- (2) Em seguida as máscaras foram convertidas para uma imagem negativa e impressas em papel vegetal com espessura de 63 g.cm^{-3} (Schoeller hammer, Alemanha) utilizando uma impressora a laser (HP laser jet P1005, Brasil).
- (3) As máscaras impressas foram fixas com uma fita adesiva em papel absorvente impossibilitando que a parte de trás das máscaras fossem cobertas pelo grafite.
- (4) Preparou-se uma solução aquosa de grafite (Aquadag E, Acheson Colloids Company, Estados Unidos) na proporção de 1:4 (massa : volume) de grafite : água purificada pelo sistema Milli-Q, adicionando-se vagarosamente a água no grafite sob agitação magnética (Fisatom 752A, Brasil) a temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5$) por 30 min para posterior deposição e recobrimento sobre as máscaras já impressas sobre o papel vegetal. Esta solução foi depositada, adicionando-se 3 gotas sobre a máscara com uma pipeta e, espalhou-se as mesmas utilizando a técnica de “*glass roller*”, ou seja, com a ajuda de um bastão de vidro, espalhou-se sobre toda superfície. Após as máscaras foram encaminhadas para a secagem em estufa (Tecnal - TE-393/1-M, Brasil) por aproximadamente 1 h na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo então realizada uma nova aplicação da solução aquosa de grafite, seguido de secagem em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ *overnight*.
- (5) Após a secagem as máscaras foram reveladas emergindo-se as mesmas em aproximadamente 40 mL de acetona (Dinâmica, Brasil), durante 30 s em ultrassom (Transsonic 310 – Elma, Estados Unidos) para remoção do tonner impresso na máscara e o grafite sobre o tonner, ficando o grafite depositado somente nas trilhas.
- (6) Como pode ser visto na Figura 9, a parte interdigitada destes eletrodos eram constituídas por 11 dedos paralelos com 0,25 mm de largura, separadas por intervalos de 0,7 mm,

formando assim 22 trilhas “*Line Patterning*”, a área retangular total do eletrodo era de 45 mm por 14 mm. Após os eletrodos eram armazenados em dessecador a vácuo a temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10$) para posterior deposição das camadas sensoras.

4.4.1.2 Desenvolvimento das camadas sensitivas de nanocompósitos poliméricos

4.4.1.2.1 Nanocompósitos PANI/MWCNT_COOH

Os MWCNT (Nanoamor®, Estados Unidos) foram cedidos pelo Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), com pureza de 95 %, diâmetro interno de 5-10 nm, diâmetro externo de 60-100 nm e comprimento de 5-15 μm . A fim de melhorar a miscibilidade e processibilidade, os MWCNT foram submetidos a um tratamento ácido, chamado de carboxilação o qual tinha por finalidade a produção de grupos de ácidos carboxílicos (-COOH) responsáveis por melhorar a solubilidade dos MWCNT, sendo o produto deste processo denominado de MWCNT_COOH, de acordo com a metodologia de Souza Filho; Fagan (2007).

Para este tratamento os MWCNT ($\approx 20\text{ mg}$) foram submetidos a uma oxidação ácida com uma mistura de ácido sulfúrico (Merck 95 %, Estados Unidos) e nítrico (HNO_3) (Química Moderna 65 %, Brasil) na proporção 3:1 (v/v) e mantidos em ultrassom (Unique modelo USC-1800, Brasil) a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h (WU; LIN, 2006). Após o tratamento de purificação ácida, os MWCNT foram lavados por cinco vezes com água ultrapura, seguidas de centrifugação (MPW-351R, Berlin) por 5 min a 5000 rpm até a solução sobrenadante se apresentar levemente ácida com pH próximo a 6,0. Após, o sobrenadante foi retirado e a solução remanescente seca em estufa a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, resultando em um pó negro purificado (MWCNT_COOH), sendo este armazenado em frasco âmbar para proteção da luz e da degradação da ação do oxigênio.

Para o preparo dos nanocompósitos de PANI/MWCNT_COOH utilizou-se o método de polimerização *in situ*. Previamente, a anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) (Sigma Aldrich 99,5 %, Alemanha) utilizada como monômero, foi purificada por destilação a vácuo e armazenada em frasco âmbar, protegida da luz, a uma temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como agente oxidante utilizou-se o persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich, 98 %, Alemanha) e o ácido clorídrico 1M (HCl) (Sigma-Aldrich, Alemanha) como agente dopante.

Para tanto primeiramente 0,0066 mg de MWCNT_COOH foram diluídos em 66 mL de HCl 1M e mantidos em ultrassom (Unique modelo USC-1800, Brasil) por 90 min em potência máxima (155 Watts RMS), posteriormente 198 μL de anilina foi adicionada, sendo

mantidos em ultrassom por mais 90 min (ZHANG et al., 2009; SILVA et al., 2014; ELNAGGAR et al., 2017). Posteriormente, esta solução foi mantida sob agitação magnética (Fisatom 752^a, Brasil), até atingir a temperatura de 0 °C, em banho de gelo. A solução oxidante foi elaborada adicionando-se 0,498 g de persulfato de amônio em 33 mL de HCl (1M) em banho de gelo. Esta temperatura foi utilizada pois quanto menor for a temperatura de síntese maior é a distância entre os agregados poliméricos o que conseqüentemente torna a PANI mais condutora (PASCHOALIN et al., 2012).

Os eletrodos interdigitados de grafite (EIG) (≈ 5) foram fixos em uma folha de polietileno tereftalato (PET, Filipaper, Brasil) e colocados em um béquer de 250 mL. Quando atingida a temperatura de 0 °C, a reação foi iniciada pela adição lenta da solução oxidante sobre a solução contendo o monômero no béquer contendo os EIG. A reação foi mantida sob agitação magnética (Fisatom 752 A, Brasil), a 0 °C, por 100 min. Neste método de deposição, ao mesmo tempo que ocorreu a síntese e dopagem, já era depositado o filme de PANI/MWCNT-COOH dopado com HCl sobre o EIG. Decorrido os 100 min de reação os sensores foram removidos do béquer e lavados com solução de HCl (1 M). Os sensores foram então dispostos em dessecador à vácuo contendo sílica gel (Sigma-Aldrich, EUA) até completa secagem (± 24 h) (STEFFENS et al., 2009). Dessa forma obtendo-se o sensor PANI/MWCNT-COOH dopado com HCl.

4.4.1.2.2 Nanocompósitos PANI/GO

O GO utilizado neste estudo foi gentilmente cedido pelo Instituto de Física da USP, São Carlos/SP e pelo Grupo de Nanociências e Nanotecnologia (Nano) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora/MG. O mesmo foi sintetizado utilizando o processo de esfoliação química pelo método de Hummers modificado (LIMA et al., 2017), diluído em água encontrando-se em uma concentração de 5 mg.mL⁻¹.

Para a elaboração dos nanocompósitos de PANI/GO, baseou-se em alguns parâmetros fornecidos no estudo de Wu et al. (2013), utilizando polimerização *in situ*. Uma solução contendo 198 μ L de anilina, 500 μ L de GO (na concentração de 5 mg.mL⁻¹) e 66 mL de HCl 1M foi preparada, mantidas sob agitação magnética e banho de gelo (0 °C), quando atingida esta temperatura deixou-se a mesma agitando por mais 30 min. Outra solução contendo 0,498 g de persulfato de amônio em 33 mL de HCl (1M) foi preparada e mantida em banho de gelo até atingir a temperatura de 0 °C. Para a elaboração dos nanocompósitos PANI/GO, sobre os EIG, estes eletrodos foram dispostos em uma folha de PET para que então após atingida a temperatura de 0 °C das duas soluções fosse iniciado o processo de polimerização

in situ, dopagem, deposição da camada sensitiva, lavagem e secagem, obtendo-se desta forma os sensores de PANI/GO dopados com HCl sobre EIG.

4.4.1.2.3 Dopagem dos filmes de nanocompósitos poliméricos

Os sensores de PANI/MWCNT_COOH-HCl e PANI/GO-HCl obtidos pela polimerização *in situ*, descritos anteriormente, foram obtidos em sua forma dopada com o uso do dopante HCl.

Para o estudo com os outros dopantes ácido sulfônico (CSA) ou ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), os sensores foram desdopados por imersão em solução 0,1 M de hidróxido de amônio (NH₄OH) (Química Moderna, Brasil) por 30 s e, redopado por 90 s em uma solução 0,1 M do dopante investigado CSA (Sigma, Alemanha) ou DBSA (95%, Sigma, Alemanha), como descrito por Manzoli et al. (2011). Sendo assim, foram utilizados três diferentes ácidos (HCl, CSA e DBSA) na dopagem dos sensores, sendo estes escolhidos em função dos mesmos serem bastante utilizados em vários trabalhos na literatura (PATTANANUWAT; AHT-ONG, 2010; STEFFENS et al., 2010; TIGGEMANN et al., 2017; BALLEEN et al., 2019) em sensores de gases poliméricos e obterem bons resultados na detecção de compostos voláteis.

4.4.1.3 Sensores de gases

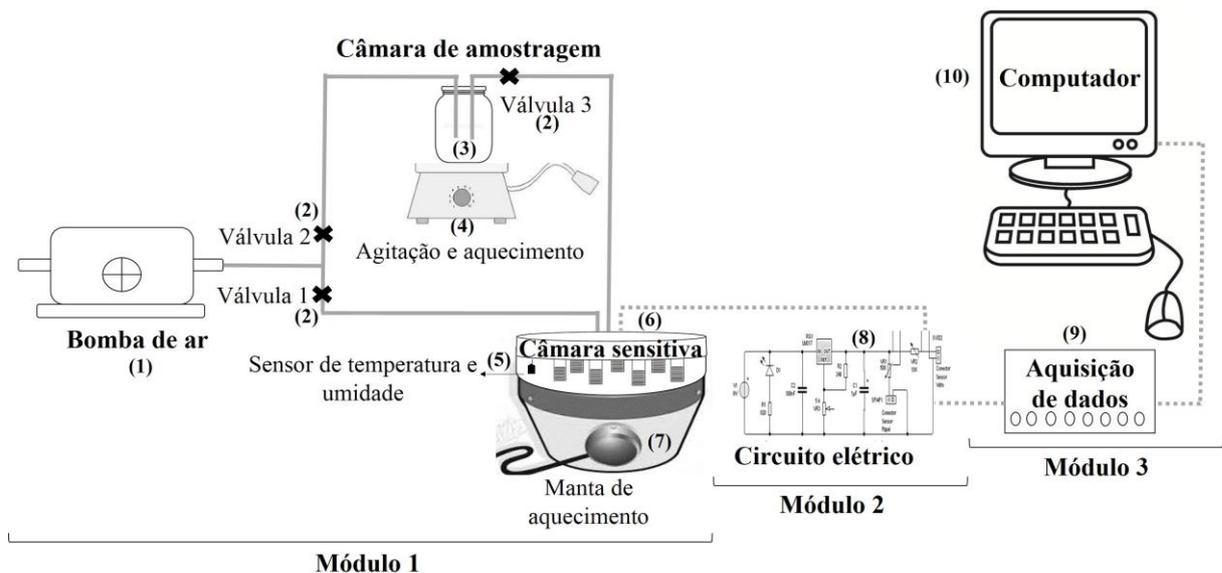
A descrição da combinação de materiais, dopantes e técnicas utilizadas na obtenção dos 6 diferentes sensores de gases que compuseram o arranjo do nariz eletrônico estão descritos a seguir:

- S1: (PANI/MWCNT_COOH-HCl): Filme de PANI/MWCNT_COOH obtido por polimerização *in situ* e dopado na própria síntese com o dopante HCl.
- S2: (PANI/GO-HCl): Filme de PANI/GO obtido por polimerização *in situ* e dopado na própria síntese com o dopante HCl.
- S3 (PANI/MWCNT_COOH-CSA): Filme de PANI/MWCNT_COOH obtido por polimerização *in situ*, desdopado com NH₄OH e redopado com o CSA.
- S4 (PANI/GO-CSA): Filme de PANI/GO obtido por polimerização *in situ*, desdopado com NH₄OH e redopado com o CSA.
- S5 (PANI/MWCNT_COOH-DBSA): Filme de PANI- MWCNT_COOH obtido por polimerização *in situ*, desdopado com NH₄OH e redopado com DBSA.
- S6 (PANI/GO-DBSA): Filme de PANI/GO obtido por polimerização *in situ*, desdopado com NH₄OH e redopado com o DBSA.

4.4.2 Protótipo do nariz eletrônico desenvolvido

O sistema de nariz eletrônico baseado em sensores de gases com filmes de nanocompósitos poliméricos utilizado na detecção do OEC, EUG, ACET.EUG e OC adulterado foi constituído de: (1) sistema de fluxo de ar (bomba Inalar Compact Ns, Brasil), (2) válvulas de esfera (Swagelok, Modelo SS-83KS4, Estados Unidos), (3) câmara de amostragem (frasco de vidro de 200 mL) com tampa de teflon, (4) placa de aquecimento e agitação (Fisatom 752A, Brasil), (5) sensor de temperatura e umidade (Sensirion Kit EK-H5, resolução SHT2x, Suíça), (6) câmara de vidro com capacidade de 2,4 L onde eram acoplados os sensores, (7) manta de aquecimento (Fisatom, Brasil), (8) placa de circuito, (9) sistema de aquisição de dados (Novus, Estados Unidos), e (10) computador (LG Electronics, Brasil) (Figura 10).

Figura 10 - Representação esquemática do sistema de nariz eletrônico.



Fonte: O autor (2019).

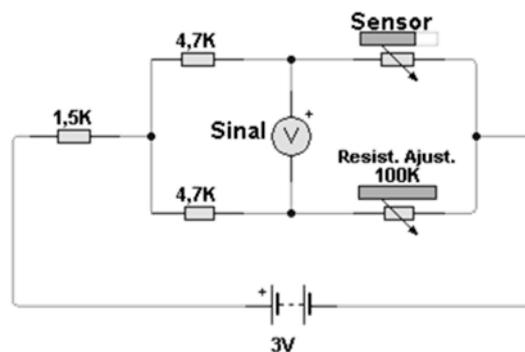
O sistema de nariz eletrônico foi operado a uma temperatura de 45 °C, com umidade local ($\pm 30-40\%$), ambos parâmetros foram monitorados por um sensor comercial de temperatura e umidade durante a execução de todos os experimentos. As amostras foram inseridas na câmara de amostragem e submetidas a agitação magnética de 33 rpm. Os compostos voláteis das amostras da câmara de amostragem foram arrastados para a câmara sensível por um fluxo de ar a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ gerado pela bomba.

O sistema do nariz eletrônico foi confeccionado na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, sendo baseado em três módulos. O primeiro módulo foi responsável pelo aquecimento e manutenção de temperatura da câmara dos sensores, o segundo consistia na ponte de *Wheatstone* para o condicionamento de sinal elétrico oriundo de cada sensor, e o terceiro executou o monitoramento e registro das informações de comportamento dos sensores.

Módulo 1: Os experimentos com amostras de OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado foram realizados a uma temperatura controlada de 45 °C, mantida por uma manta de aquecimento onde encontrava-se a câmara contendo os sensores, a fim de não haver interferência nos resultados e se obter uma melhor liberação dos voláteis das amostras. O controle de temperatura da manta de aquecimento foi efetuado por um controlador (modelo N1030 marca Novus, Estados Unidos) ajustado para controle PID com sensor tipo PT100 (WIKA, Brasil).

- *Módulo 2:* Os sensores utilizados nos experimentos foram sensores resistivos e por este motivo cada um deles fazia parte de uma ponte de *Wheatstone*, sendo esta representada na Figura 11. A ponte foi dimensionada para que os sensores operassem em tensões na faixa de mV a fim de que não dissipasse calor em níveis que pudessem interferir nos valores medidos.

Figura 11 - Esquema da ponte de *Wheatstone* utilizada no sistema de nariz eletrônico.



Fonte: O autor (2019).

Foram montadas 6 pontes como mostrado na Figura 11, para que assim pudessem realizar-se os testes utilizando os 6 sensores simultaneamente. O sinal obtido no centro da ponte (representado pelo elemento “Sinal”) foi monitorado pelo sistema de aquisição de dados.

- *Módulo 3*: Os sinais de tensões oriundos dos sensores, ligados ao circuito da Ponte de *Wheatstone* foram monitorados por um sistema de aquisição de dados (Novus, modelo Field Logger, Estados Unidos) o qual permitia o monitoramento e registro das tensões dos sensores. Primeiramente realizava-se o ajuste das tensões sobre os sensores através de um *trim point*, para que assim todos os sensores iniciassem as medidas de detecção em um mesmo valor de linha de base, independente de sua resistência inicial. Durante os experimentos o sistema permitia o registro dos valores das variações de tensões gerados pela ponte de *Wheatstone*. O software utilizado pelo sistema de monitoramento foi o Field Chart (Novus, Estados Unidos) que apresentava as curvas e tabelas de variações das tensões de cada canal monitorado durante os experimentos, sendo que o mesmo permitia escolher o intervalo de tempo entre as coletas dos valores de tensões, os quais foram ajustados para 10 s, sendo a variável de grandeza medida o mV.

4.4.3 Obtenção da resposta de detecção das diferentes amostras utilizando o nariz eletrônico

O procedimento para a detecção dos compostos voláteis do OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado utilizando o arranjo de sensores seguiu algumas etapas, as quais são descritas a seguir:

a) Linha de base: Para obtenção da linha de base (resposta do arranjo de sensores de gases quando expostos a ar sintético (White Martins, 99% de pureza, Brasil)), o sistema de aquecimento foi ajustado à 45 °C, com a ajuda de uma manta térmica, um fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹ era gerado pela bomba, sendo que as válvulas de entrada e saída de ar da câmara de amostragem (válvulas 2 e 3) eram fechadas e abria-se a válvula (1) do fluxo de ar direto para a câmara sensitiva (arranjo de sensores). Quando a temperatura de 45 °C foi atingida o sistema de aquisição de dados foi acionado e as tensões dos sensores coletadas a cada 10 s por 180 s obtendo-se assim a linha de base.

b) Aquisição da resposta aos compostos voláteis das amostras de OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado: Após obtenção da linha de base, foi avaliada a resposta do arranjo de sensores de gases aos compostos voláteis das amostras estudadas. Na câmara de amostragem, uma concentração de OEC, EUG, ACET.EUG (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm) ou OEC adulterado (0; 3; 6; 12; 25; 50; 75 e 100 %) foram inseridos no frasco de amostragem com a ajuda de um pipetador (Transferpette S D-1000 100-1000 ul, Brand, Brasil) em ordem crescente de concentração. As válvulas 2 (de entrada) e 3 (de saída) de ar da câmara de amostragem foram abertas e a válvula 1 do fluxo de ar direto

foi fechada, fazendo com que os voláteis fossem encaminhados para a câmara sensitiva. As tensões eram coletadas a cada 10 s durante 40 s, neste curto tempo esgotavam-se os voláteis das amostras dentro da câmara sensitiva pelo fato do fluxo de ar ser contínuo e os sensores acabavam voltando a sua linha de base.

c) Retorno a linha de base: Após decorrido os 40 s de exposição aos compostos voláteis as válvulas 2 e 3 foram fechadas e abriu-se a válvula 1 para entrada do fluxo de ar por um tempo de 140 s.

Estes procedimentos foram repetidos por vários ciclos (≈ 3), ou seja, a tensão de cada um dos sensores foi medida alternadamente entre ar e amostra. Um sensor comercial de monitoramento de temperatura e umidade relativa foi utilizado no interior da câmara sensitiva, sendo os valores coletados a cada 10 s durante todos os experimentos.

4.5 Caracterização dos materiais e filmes sensitivos utilizados na elaboração dos sensores de gases

Os nanocompósitos de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopados com diferentes ácidos foram caracterizados por meio das técnicas de UV-Vis, XRD, TGA e BET, já os sensores foram caracterizados utilizando ATR-FTIR, PM-IRRAS, AFM, FEG-SEM.

4.5.1 Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis)

O método de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis – do inglês *ultraviolet-visible spectroscopy*) é importante para a identificação dos grupos funcionais dos materiais e investigação do nível de dopagem dos polímeros. Foram avaliados os seguintes materiais: MWCNT_COOH, GO e as sínteses dos filmes sensitivos de PANI (MWCNT_COOH-HCl, GO-HCl, MWCNT_COOH-CSA, GO-CSA, MWCNT_COOH-DBSA, GO-DBSA).

Para a realização da análise de UV-Vis dos filmes sensitivos de PANI, retirou-se uma pequena quantidade (± 2 mL) da síntese de PANI/MWCNT_COOH-HCl e PANI/GO-HCl em sua forma líquida, sendo que para os filmes com os dopantes CSA e DBSA, retirou-se uma certa quantidade desta mesma síntese dopada com HCl e realizou-se a desdopagem com NH_4OH e redopagem com o dopante a ser estudado, sendo então realizada a leitura em espectrofotômetro de UV-Vis (Agilent, modelo 8453E, Estados Unidos, utilizando uma cubeta de quartzo, sendo as leituras realizadas em uma faixa com comprimento de onda de 200 a 1000 nm.

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

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com medida de reflectância total atenuada (ATR-FTIR - do inglês, *attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*) foi utilizada com o intuito de verificar os grupos funcionais característicos dos 6 sensores de nanocompósitos poliméricos, sendo realizada também para o EIG.

Para a análise utilizou-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (PerkinElmer, FT-IR Spectrum 100S, Estados Unidos), acoplado com acessório de reflexão total atenuada (ATR) localizado na Universidade de Caxias do Sul (UCS). A espectroscopia foi realizada na região espectral entre 4000 e 600 cm^{-1} .

4.5.3 Espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS)

A análise de espectroscopia de infravermelho de reflexão e absorção de modulação por polarização (PM-IRRAS - do inglês, *polarization-modulated infrared reflection absorption spectroscopy*) foi utilizada para caracterizar a superfície dos sensores, identificar os grupos funcionais e estudar os mecanismos de dopagem das arquiteturas moleculares, pois combina a reflexão no infravermelho por transformada de Fourier e a modulação da polarização da luz incidente de alta frequência. Esta técnica é uma variação da espectroscopia de infravermelho comum (ATR-FTIR) que permite identificar os grupos funcionais de filmes finos, quando a radiação de infravermelho médio incide sobre os filmes, uma pequena fração (6 %) da luz é refletida a partir dos constituintes moleculares da superfície da amostra. Deste modo, permite avaliar a composição química e a orientação das moléculas na interface ar-água (MENDELSON; MAO; FLACH, 2010).

A técnica de PM-IRRAS foi utilizada para análise dos filmes nos 6 diferentes sensores (PANI/MWCNT-COOH-HCl, PANI/GO-HCl, PANI/MWCNT-COOH-CSA, PANI/GO-CSA, PANI/MWCNT-COOH-DBSA PANI/GO-DBSA) e foram realizadas no Instituto de Física, da Universidade de São Paulo (USP), campus de São Carlos, São Paulo, utilizando um espectrofotômetro PM-IRRAS KSV, modelo PMI 550 (KSV Instruments, Finlândia), composto por uma fonte de luz infravermelha e um detector de HgCdTe (Mércúrio, Cádmi e

Telúrio), com resolução espectral de 8 cm^{-1} e ângulo de incidência de 81° (GREENLER, 1966; GOLDEN, 1981).

4.5.4 Difractometria de raios X (XRD)

A difratometria de raios X (XRD - do inglês, *X-ray Diffraction*) é uma técnica muito conhecida e utilizada para avaliar as propriedades de cristalinidade de um material (WIDJONARKO; EDWIN, 2016). Neste experimento foi realizada a análise do MWCNT-COOH, GO, do pó das sínteses de PANI/MWCNT-COOH-HCl, PANI/GO-HCl, PANI/MWCNT-COOH-CSA, PANI/GO-CSA, PANI/MWCNT-COOH-DBSA, PANI/GO-DBSA.

Para a realização do pó das sínteses, finalizado o tempo de síntese filtrou-se a solução em bomba a vácuo (TE-058, Tecnal equipamentos científicos, Brasil) utilizando papel Filtro Milipore $25 \mu\text{m}$, e lavou-se com metanol (Merck 99,5 %, Alemanha) e água Mili-Q. O retido obtido foi seco em dessecador a vácuo, por 12 h em temperatura ambiente ($22^\circ\text{C} \pm 4$). Posteriormente o pó foi removido do papel filtro e armazenada em frascos âmbar para proteção da luz e da degradação pela ação do oxigênio. Como a síntese era obtida somente com o dopante de HCl para os demais dopantes utilizou-se este mesmo pó sendo realizada a desdopagem do pó (PANI/MWCNT-COOH-HCl e PANI/GO-HCl) em NH_4OH por 30 s e redopagem do pó com CSA ou DBSA por 90 s, sendo posteriormente seco em dessecador por 24 h.

Para realização da XRD, os pós foram submetidas a um difratômetro convencional (Rigaku - Mini flex II, Japão), operando na geometria convencional 2θ (θ), sendo que o ângulo da análise se estendeu entre $1,35$ a 70 graus, com as seguintes condições de análise: velocidade de varredura: 5 s/ passo, com incremento de 0,05; utilizando um detector de cobre: $1,54 \text{ nm}$ com uma voltagem do detector de 30 mA.

4.5.5 Análise térmica – Termogravimetria (TGA)

O comportamento térmico de degradação das sínteses de nanocompósitos de PANI/MWCNT-COOH e PANI/GO dopados com HCl, CSA e DBSA, também foram avaliados utilizando a análise termogravimétrica (TGA - do inglês *thermogravimetric analysis*), sendo as análises realizadas no Instituto de Física, da Universidade de São Paulo (USP), campus de São Carlos, São Paulo.

Para tanto, as amostras em pó das sínteses foram armazenadas em dessecador durante 48 h antes da análise, sendo posteriormente avaliadas utilizando a termogravimetria (TGA), a qual foi realizada em um equipamento Q500 (TA Instruments, Estados Unidos) em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 60 mL.min⁻¹. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura ambiente até 900°C, com uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.5.6 Determinação de área específica com o método BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Para determinar a área superficial, o tamanho e volume dos poros do pó dos nanocompósitos de PANI/MWCNT_COOOH e PANI/GO dopados com HCl, CSA e DBSA, as isotermas de adsorção e dessorção foram determinadas utilizando nitrogênio como adsorvato em condições criogênicas a 77 K, utilizando um analisador de sorção de gás (Quantachrome New 1200E, Estados Unidos) e um microporosímetro (Micromeritics, modelo ASAP 2020, Estados Unidos).

A área superficial foi determinada utilizando o método de multiponto de Brunauer; Emmett; Teller (1938), enquanto que o volume e o tamanho dos poros foram determinados pelo método de Barrett; Joyner; Halenda (1951). Sendo as análises realizadas no Instituto de Física, da Universidade de São Paulo (USP), campus de São Carlos, São Paulo.

4.5.7 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise de topografia (morfologia), rugosidade, espessura dos 6 filmes sensitivos dos sensores foi realizada por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM – do inglês, *atomic force microscope*) (Nanosurf, C3000 Controller, Suíça), utilizando um microcantilever de silício, modelo Tap-150-G (Budget Sensors®, Bulgária), de frequência de ressonância de 150 (± 75) kHz e constante de mola de 5 (1,5-15) N.m⁻¹. Todas as imagens foram obtidas em modo dinâmico e a varredura realizada em modo *tapping*, as imagens foram obtidas em uma área de 10 μm^2 , com resolução de 512 x 512 pontos e velocidade de varredura de 2s/linha. A raiz quadrada da média da rugosidade (Rms), função da média do desvio dos picos e vales no perfil da superfície do material) foi calculada usando o software *Gwyddion* (Versão 2.53).

Já para a análise da espessura dos sensores, foi obtida uma imagem topográfica com uma área de 40 μm^2 , resolução de 260 x 260 pontos e velocidade de varredura de 2 s/linha. A diferença de altura entre a superfície do EIG sobre substrato de papel vegetal e o filme

sensitivo foi obtida por meio da diferença de altura entre as duas regiões, em vários locais da imagem utilizando o software Gwyddion (Versão 2.53).

4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-SEM)

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-SEM – do inglês, *Field emission gun scanning electron microscope*) é muito utilizada na caracterização da superfície, pois fornece a morfologia quanto a forma, tamanho, distribuição das partículas. É realizada pela varredura de um feixe pontual de elétrons os quais são escaneados, formando uma imagem em alta resolução (MOHAMAD et al., 2015).

A morfologia dos 6 filmes sensitivos (S1, S2, S3, S4, S5, S6) foi realizada no Instituto de Física, da Universidade de São Paulo (USP), campus de São Carlos, São Paulo, utilizando um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo SIGMA, equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM). Os filmes foram previamente recobertos com camada nanométrica de platina com o auxílio de um metalizador (Balzer, SCD 050), sendo as análises realizadas utilizando uma tensão de 5 kV, com diferentes aumentos.

4.6 Caracterização das respostas obtidas com o uso do nariz eletrônico

O sistema de nariz eletrônico possibilitou a coleta e armazenamento dos dados de tensão do arranjo de sensores de gases expostos ao OEC, EUG, ACET.EUG. As respostas foram caracterizadas quanto a sensibilidade linear, limite de detecção, reversibilidade, tempo de resposta, tempo de retorno e histerese (realizada somente para o OEC).

4.6.1 Sensibilidade linear

A sensibilidade linear 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 deste analito e é dependente da concentração (SKOOG et al., 2004).

Para tanto elaborou-se uma curva de calibração avaliando-se as respostas dos sensores em diferentes concentrações (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm) de OEC, EUG e ACET.EUG, as quais foram adicionadas na câmara de amostragem em

ordem crescente de concentração. As sensibilidades lineares dos 6 sensores foram obtidas com base no coeficiente angular da curva de calibração analítica (concentração (ppm) versus os valores máximos de tensão média (mV) obtidos para cada concentração estudada). Todos os sensores tiveram suas sensibilidades lineares calculadas em triplicata.

4.6.2 Limite de detecção

O limite de detecção (LD), é apontado como a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. Os limites de detecção dos 6 sensores na detecção de OEC, EUG e ACET.EUG foram calculados segundo Long; Winefordner, (1983); Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), (2003) e Skoog et al. (2004), a partir da curva de calibração. Ele 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 1.

$$LD = \frac{KS_b}{SL} \quad (1)$$

Onde: S_b é o desvio padrão do branco, SL é sensibilidade linear da calibração (coeficiente angular da curva de calibração), K : é o fator que corresponde ao nível de confiança, sendo que 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 %, neste estudo utilizou-se um $K = 3$. O limite de detecção foi calculado em triplicata para cada um dos 6 sensores estudados tanto para o OEC como para o EUG e o ACET.EUG.

4.6.3 Reversibilidade

A reversibilidade (η) é a capacidade dos sensores em voltarem à sua condição inicial de tensão da linha de base depois de interrompida a interação com a amostra em estudo (JANATA, 2009).

Para realização da análise de reversibilidade utilizou-se a concentração de 4,0 ppm de amostra. Para tanto, primeiramente foi construída uma linha de base, sendo monitorada a tensão a cada 10 s durante 3 min em fluxo de ar sintético, após foi adicionado a amostra e coletada as tensões a cada 10 s durante 40 s, e mantidos em fluxo de ar direto (sem compostos voláteis da câmara de amostragem) para que os sensores retornassem aos seus valores de linha

de base (140 s). Todos os 6 sensores foram avaliados quanto a reversibilidade por 6 ciclos consecutivos tanto para o OEC, como para o EUG e o ACET.EUG.

A partir dos dados de tensões coletadas as reversibilidades foram calculadas de acordo com a Equação 2 (STEFFENS et al., 2009).

$$\eta(\%) = \frac{(t-t_f)}{(t-t_0)} \times 100 \quad (2)$$

Onde: t_0 é a tensão inicial do sensor; t é valor da tensão após exposição a amostra pelo tempo exposto e t_f é a tensão final do sensor.

4.6.4 Tempo de resposta e tempo de retorno

O tempo de resposta é definido como o tempo que o sensor leva para atingir 90 % da resposta total do sinal, após a exposição a amostra alvo. Inversamente, o tempo de retorno, é o tempo necessário para o sensor atingir 10 % da tensão inicial (linha de base) após cessado o fluxo de ar contendo os voláteis da amostra a ser estudada (LIU et al., 2015; GAIKWAD et al., 2017; HÜBERT; DETJENS; TIEBE, 2017).

Para tanto, primeiramente foi obtida uma linha de base, monitorando-se a tensão a cada 10 s durante 180 s, após, os sensores foram expostos a amostra a ser analisada durante 40 s e por mais 140 s em fluxo de ar para retorno dos valores de tensão de linha de base. O tempo de resposta, assim como o tempo de retorno foram calculados em triplicata para cada um dos 6 sensores estudados tanto para o OEC como para o EUG e o ACET.EUG, para esta caracterização utilizou-se somente a concentração de 4,0 ppm.

4.6.5 Histerese

A histerese é a máxima diferença na saída do sinal, dentro de uma faixa de medidas, levando em consideração os dois caminhos determinados crescente e decrescente (KOUROSH KALANTAR-ZADEH, 2013).

A histerese dos sensores ao OEC foi avaliada submetendo os mesmos a ciclos de aumento e redução na concentração do OEC, aumentando a concentração de 0 para 5,2 ppm, e após diminuindo de 5,2 para 0 ppm. A resposta do arranjo de sensores foi avaliada a cada 10 s, sendo primeiramente obtida uma linha de base por 180 s, posteriormente por 40 s em cada concentração estudada (amostra), seguido de 140 s em fluxo de ar sintético para que os sensores retornassem aos seus valores de linha de base. Os valores de histerese foram

determinados por meio da diferença do valor médio a cada concentração, avaliada de forma ascendente e descendente, obtendo-se um valor médio de histerese para cada sensor.

4.7 Visualização de informação multivariada

Devido à massiva quantidade de dados multivariados gerados pelo sistema de nariz eletrônico, métodos computacionais e estatísticos são empregados para facilitar a visualização dos dados. O método de discriminação linear mais comumente empregado em sistemas de nariz eletrônico é a análise de componente principais (PCA – do inglês *Principal Component Analysis*). Já para discriminações não lineares, a técnica mapas de documentos interativos (IDMAP, do inglês *Interactive Document Mapping*) tem sido aplicada com sucesso em sensores e biossensores. Ambas técnicas foram utilizadas para projetar os dados das tensões máximas de cada unidade sensorial (que no arranjo do nariz eletrônico totalizaram seis) expostas a diferentes concentrações (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm) de OEC, EUG, ACET. EUG e ao OEC adulterado com diferentes porcentagens (0; 3; 6; 12; 25; 50; 75 e 100 %) de vaselina. A PCA foi calculada utilizando o software OriginPro2020 (© Origin Lab Corporation) (GRABOSKI et al., 2018) e o IDMAP por meio do software PEx-Sensors (PAULOVICH et al., 2011).

4.7.1 Análise de componentes principais (PCA)

A PCA é um método matemático que permite a redução da dimensionalidade do conjunto de dados multidimensionais, sem afetar a dissimilaridade existente entre duas amostras. Após sua compressão, os dados são projetados em um novo sistema de eixos, denominados componentes principais (PC), de duas ou três dimensões. Basicamente, cada componente principal é constituído pela combinação linear das variáveis originais (tensões obtidas pelo nariz eletrônico) e os coeficientes da combinação que são denominados de “pesos”. Matematicamente, os pesos são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e os PCs, representando, portanto, o quanto cada variável original contribui para uma determinada PC.

A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados; a segunda (PC2) é traçada ortogonalmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1, pois são ortogonais entre si. Já os escores representam as relações de similaridade entre as amostras. A avaliação dos

pesos permite entender quais variáveis mais contribuem para os agrupamentos observados no gráfico dos escores. Através da análise conjunta do gráfico de escores e pesos, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras (SOUZA; POPPI, 2012; PENKOVA, 2017; LEEPER et al., 2018).

4.7.2 Mapas de documentos interativos (IDMAP)

A técnica de projeção multidimensional IDMAP tem sido aplicada com sucesso para reconhecimento de padrões de amostras detectadas por sensores e biossensores (BRAUNGER et al., 2017; SHIMIZU et al., 2018; IBÁÑEZ-REDÍN et al., 2019; TEODORO et al., 2019).

Diferentemente da PCA, o IDMAP utiliza a técnica *Fastmap* para reduzir dimensionalmente um conjunto de dados, para então projetar os dados em direções mutuamente ortogonais reduzidas, sem perda significativa das informações originais. O IDMAP está disponível no conjunto de ferramentas do software PEx-Sensors, que projeta dados multidimensionais em um espaço 2D. Uma interpretação subjetiva para este método é cálculo do coeficiente de silhueta, o qual consiste em uma medida de qualidade para toda estrutura de agrupamento que foi descoberta pelo algoritmo de classificação. Os seus valores variam entre -1 e 1. Valores abaixo de 0 significam que a classificação é ruim ou não ocorreu distinção, enquanto coeficientes acima de 0 ajudam na distinção de amostras diferentes. Resumidamente, a seguinte interpretação foi estabelecida por Rousseeuw: para valores positivos de S: (i) forte (0,71-1,0); (ii) razoável (0,51-0,70); (iii) fraco (0,26-0,50); e (iv) nenhuma classificação substancial foi encontrada ($\leq 0,25$) (ROUSSEEUW, 1987; BRAUNGER et al., 2017).

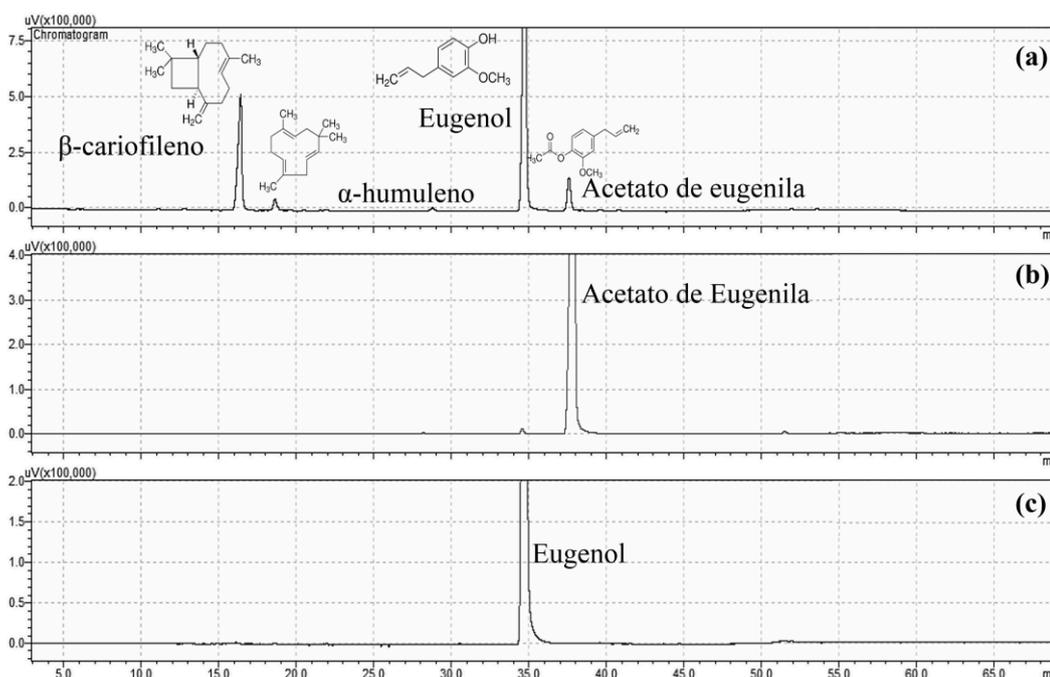
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do OEC

5.1.1 Caracterização química do OEC utilizando GC-MS

A Figura 12 apresenta o perfil cromatográfico do OEC extraído dos botões (a) e dos padrões de ACET.EUG (b) e EUG (c).

Figura 12 - Cromatogramas obtidos para o (a) OEC, (b) ACET.EUG e (c) EUG utilizando a GC-MS.



Fonte: O autor (2019).

Como pode ser observado na Figura 12a, o OEC apresentou quatro componentes, tendo o eugenol e o β - cariofileno como compostos majoritários. A presença de relativamente altas concentrações de β – cariofileno em comparação ao acetato de eugenila, já foi reportada por vários autores (HOSSAIN et al., 2014; JAIROCE et al., 2016; AMELIA et al., 2017) e é uma característica do OEC, principalmente quando ele é extraído por meio de destilação a vapor ou hidrodestilação, forma pela qual foi obtido o OEC deste estudo.

Os tempos de retenção (TR) do eugenol (TR = 34,6 min) e do acetato de eugenila (TR = 37,5 min) coincidem com os tempos de retenção dos padrões autênticos analisados (Figura 12 (b) e (c)), confirmando a presença dos mesmos no OEC.

A Tabela 4 apresenta o percentual de todos os compostos identificados no OEC pelo GC-MS e os informados pela ficha técnica (Anexo A).

Tabela 4 - Composição química do OEC obtida por GC-MS e dados fornecidos pela ficha técnica do fornecedor.

Composto	Tempo de retenção (min)	Área do pico (%)	
		GC-MS	Ficha técnica
β -cariofileno	16,40	22,90	25,00
α -humuleno	18,62	02,30	03,00
Eugenol	34,74	68,80	68,00
Acetato de Eugenila	37,57	06,00	05,00

Fonte: O autor (2019).

Por ordem de eluição na coluna WAX, os principais componentes foram: β -cariofileno, α -humuleno, eugenol e acetato de eugenila, apresentando bastante semelhança com a composição química anunciada pelo fabricante (Anexo A). Como o eugenol foi responsável por quase 70 % da composição química do OEC, o mesmo pode ser considerado como parâmetro de controle de qualidade deste óleo, assim como já reportado por outros autores (HOSSAIN et al., 2014; JAIROCE et al., 2016; AMELIA et al., 2017).

5.1.2 Caracterização físico-químicas do OEC, OEC adulterado, vaselina e padrões de EUG e ACET.EUG

O OEC puro, adulterado, a vaselina e os padrões de EUG e ACET.EUG foram avaliados quanto a densidade e índice de refração a 20 °C, a fim de comparar quando este aplicado ao método de detecção utilizando nariz eletrônico, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5. Os valores de densidade e índice de refração foram submetidos a análise de variância (ANOVA), e as médias comparadas pelo teste de Tukey, a nível de 95 % de confiança. Foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) entre todos os valores de densidades e também índices de refração obtidos para as diferentes amostras estudadas.

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas também é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Pode-se observar pela Tabela 5 que

conforme a porcentagem de adulterante foi aumentada, a densidade, assim como o índice de refração diminuíram seus valores, indicando a presença do composto adulterante no OEC. Os resultados acima mencionados indicam que a amostra de óleo puro pode ser considerada como um autêntico OEC, enquanto as demais amostras demonstraram estar claramente adulteradas pela adição de vaselina, apresentando diferença significativa a nível de 5 %, porém quando estes valores são visualizados sem o tratamento estatístico geram dúvidas se há ou não diferenças dos valores de densidade e índice de refração, pois os mesmos são muito próximos uns aos outros.

Tabela 5 - Densidade e índice de refração a 20 °C, do OEC, OEC adulterado com diferentes porcentagens de vaselina, da vaselina e dos padrões de EUG, ACET.EUG.

Amostras	Densidade a 20 °C (g.cm⁻³)	Índice de refração a 20 °C
OEC (0 %)	1,0336 ^c (±0,0000)	1,5330 ^b (±0,0000)
OEC adulterado (3 %)	1,0277 ^d (±0,0000)	1,5310 ^c (±0,0000)
OEC adulterado (6 %)	1,0226 ^e (±0,0000)	1,5287 ^d (±0,0005)
OEC adulterado (12 %)	1,0119 ^f (±0,0000)	1,5247 ^e (±0,0005)
OEC adulterado (25 %)	0,9834 ^g (±0,0000)	1,5227 ^f (±0,0005)
OEC adulterado (50 %)	0,9427 ^h (±0,0000)	1,4790 ^h (±0,0000)
OEC adulterado (75 %)	0,8873 ⁱ (±0,0000)	1,4770 ⁱ (±0,0000)
Vaselina (100 %)	0,8496 ^j (±0,0000)	1,4690 ^j (±0,0000)
EUG	1,0672 ^b (±0,0000)	1,5427 ^a (±0,0005)
ACET.EUG	1,0804 ^a (±0,0000)	1,5160 ^g (±0,0000)

Média (três repetições) ± Desvio Padrão seguidas de letras iguais minúsculas na coluna indicam não haver diferença significativa a nível de 5% (teste de Tukey) entre os valores de densidade ou índice de refração.

Fonte: O autor (2019).

As causas da adulteração de OE estão relacionadas a razões econômicas e ambientais, as quais visam aumento da lucratividade. Uma das múltiplas formas de adulteração é pela adição de óleos minerais (SCHIMIDT; WANNER, 2015), como a vaselina, sendo por este motivo que a mesma foi utilizada na adulteração do óleo essencial em estudo. Para que a adulteração seja economicamente viável, a adição de pelo menos 20 % de adulterante é necessária, resultando em mudanças significativas nos parâmetros físicos-químicos, dos constituintes e/ou odor. A adulteração com óleos minerais como a vaselina é bem conhecida por ser um material não volátil e difícil de ser identificada, sua adição torna a comercialização do OEC mais rentável pelo aumento de volume (SCHIMIDT; WANNER, 2015; DE GÉA NEVES; POPPI, 2018; VAN BEEK; JOULAIN, 2018).

A adulteração de OEs tem sido uma prática constante, desta forma, a determinação dos índices de densidade e refração são de extrema importância para detectar adulterações muito

comuns na comercialização dos OE (SANTOS et al., 2009), pois estão diretamente relacionadas a composição destes óleos, sendo indicadoras qualitativas de impurezas contidas como solventes ou óleos: vegetais, minerais e animais que diminuem a qualidade destes OEs (OSPINA et al., 2016).

Porém, como pode ser visto pelos valores de densidade e índice de refração do adulterante vaselina, seus valores são bem próximos a do OEC, principalmente quando ela é adicionada em níveis bem baixos. A vaselina age como um diluente do OEC por este fator há uma diminuição nos odores do OEC (DO et al., 2015). Sem um tratamento estatístico dos dados é difícil de se ter uma interpretação se os resultados são ou não diferentes entre si. Sendo assim, o nariz eletrônico seria um método alternativo de resposta rápida e de fácil interpretação dos resultados, sendo promissor na detecção de OEs assim como de outros analitos.

5.2 Caracterização dos materiais e filmes utilizados na elaboração dos sensores de gases

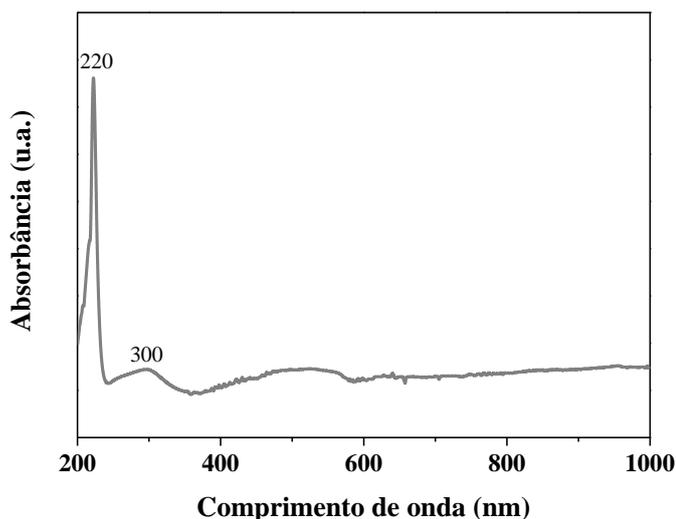
5.2.1 Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

A análise de UV-Vis foi utilizada para verificar os espectros dos filmes de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO em seu estado desdopado, e em seu modo dopado (condutor) utilizando os 3 diferentes ácidos dopantes, sendo investigados também os MWCNT_COOH e o GO, utilizados na elaboração dos filmes sensitivos.

Primeiramente, foi investigado pela técnica de UV-Vis as bandas características dos MWCNT_COOH, os quais são mostrados na Figura 13. O espectro mostra uma banda em torno de 220 nm, o qual é característico do tratamento ácido de purificação (carboxilação) pelos quais os MWCNT_COOH foram submetidos. Os elétrons π (π) presentes no orbital molecular dos átomos de carbono dos MWCNT participam da formação da nova ligação com as carboxilas, ou seja, indicam a transição $n-\pi^*$ de um par de elétrons não-ligantes da ligação $-C=O$ dos grupos carboxílicos ($-COOH$) inseridos nas superfícies dos nanotubos (YADAV et al., 2013). Outra é apresentada no número de onda de 300 nm, o qual é característico da transição $\pi-\pi$ da ligação $-C=C-$ dos MWCNT_COOH (CUI et al., 2017; ZHENG et al., 2019). Estes mesmos picos de absorção foram observados nos espectros dos filme de PANI/MWCNT_COOH desdopado e dopado pelos diferentes ácidos HCl, CSA, DBSA (Figura 14).

A banda em 220 nm foi observado em estudos de Jiang; Gao; Sun, (2003), já a banda em 300 nm foi encontrado por Pradhan; Swain (2012) utilizando MWCNT purificados com tratamento ácido, revelando que a funcionalização química com os grupos carboxílicos dos MWCNTs foi realizada com êxito.

Figura 13 - Espectros de absorção no UV-Vis da solução de MWCNT_COOH.



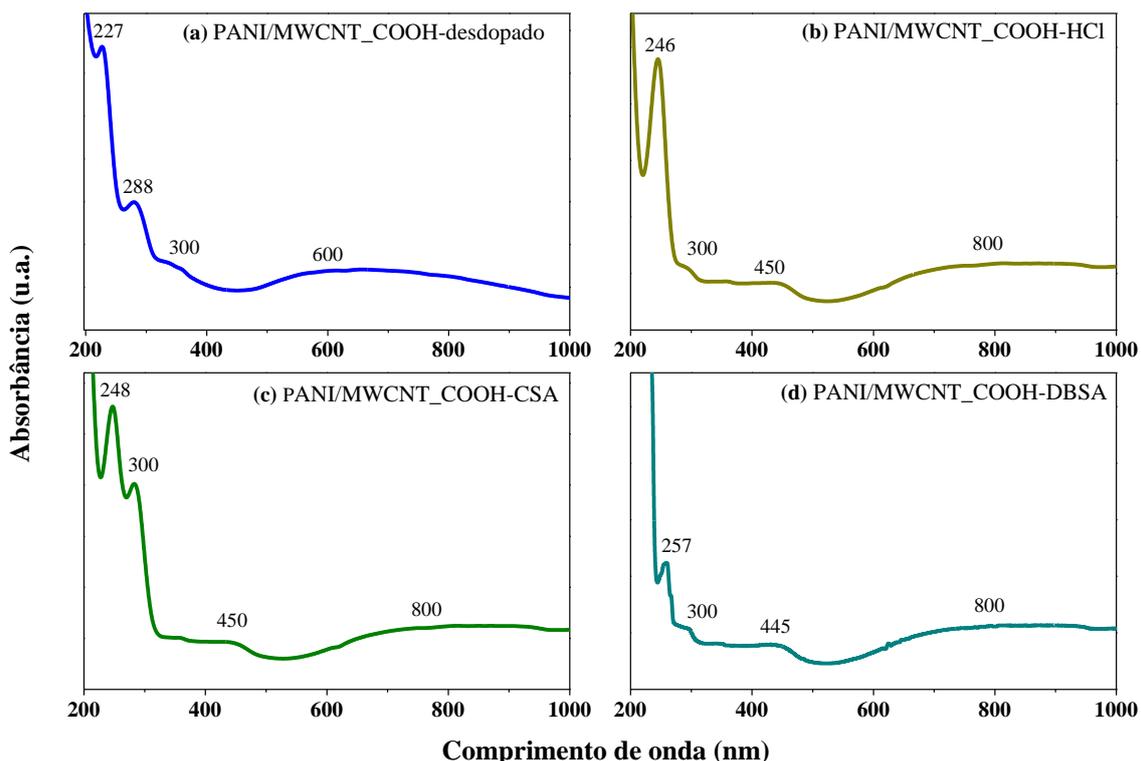
Fonte: O autor (2019).

Para os filmes de PANI/MWCNT_COOH (Figura 14) pode se observar que houve um deslocamento do pico 220 nm encontrado na solução de MWCNT_COOH para comprimentos de onda em torno de 227 nm (desdopado), 246 nm (HCl), 248 nm (CSA) 257 nm (DBSA). Fato este que se deve ao uso dos dopantes e pela interação da PANI com os MWCNT_COOH que ocasionam um deslocamento nas bandas, atribuído a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que confirma a formação da banda polarônica no intervalo das bandas do polímero após dopagem com HCl (GEETHALAKSHMI; MUTHUKUMARASAMY; BALASUNDARAPRABHU, 2014; AL-DAGHMAN, 2018), CSA (BABU; VEMPATI; RAMAKRISHNA, 2013; OSORIO-FUENTE et al., 2014) e DBSA (CHEW; DAIK; HAMID, 2015). Também foi observado uma banda em número de onda de 300 nm característico dos MWCNT_COOH (JIANG; GAO; SUN, 2003; YADAV et al., 2013; ZHENG et al., 2019).

A Figura 14 (a) mostra bandas características da absorção da PANI em sua forma de base esmeraldina (desdopada) utilizada como “branco”. No espectro PANI/MWCNT_COOH desdopada, observou-se uma banda em 288 nm a qual é atribuída a transição $\pi - \pi^*$ associada com os elétrons π do anel benzenóide (KONG et al., 2019). A banda em 600 nm (transição $n - \pi^*$) é característica da sua forma desdopada (base esmeraldina) (MANZOLI et al., 2011;

CHEW; DAIK; HAMID, 2015). A dopagem dos filmes com vários ácidos suprimiu esta banda, uma vez que essa absorção está relacionada a transições nos anéis quinóides, que não se fizeram presentes em sua forma dopada (sal esmeraldina), pois estes são convertidos em radicais cátions poli (semiquinona) (MANZOLI et al., 2011).

Figura 14 - Espectros de absorção no UV-Vis dos filme de PANI/MWCNT_COOH (a) desdopado e dopado com (a) HCl, (b) CSA e (d) DBSA.



Fonte: O autor (2019).

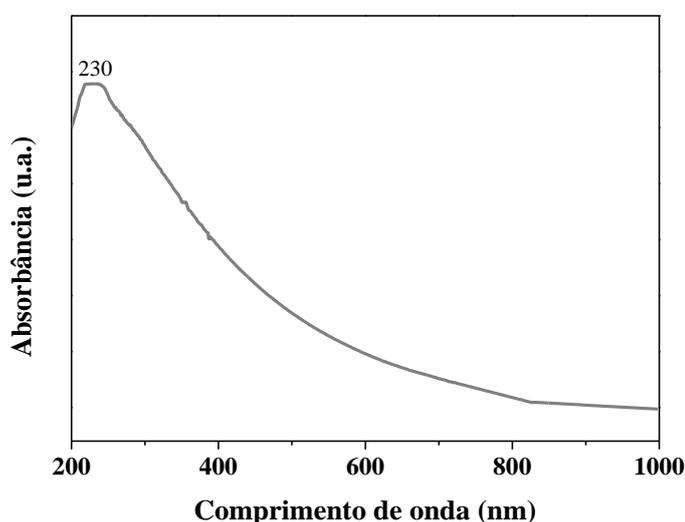
Uma explicação simples do efeito da dopagem é que ocorre um processo de oxidação/redução, que cria portadores de carga na forma de polarons, bipolarons no polímero, gerando defeitos positivos que ao moverem-se na estrutura do polímero tornam-os condutores (MOLAPO et al., 2012; LE; KIM; YOON, 2017).

Os filmes de PANI/MWCNT_COOH dopados com HCl (Figura 14 (b)), CSA ((Figura 14 (c)) e DBSA (Figura 14 (d)) apresentaram duas bandas típicas do estado dopado, uma em torno da região 445-450 nm e outro ombro bem largo em torno de 800 nm, os quais foram atribuídos ao π^* -polaron e a transição π -polaron, respectivamente, formados na cadeia principal da PANI (sal esmeraldina, sua forma condutora) (GALIANI et al., 2007; MANZOLI et al., 2011; ALVES et al., 2013; SINGH; VERMA; SHUKLA, 2014). Estas bandas estão relacionadas ao nível de dopagem e à formação do polaron, sugerindo que a PANI revestida

com os MWCNT_COOH está em seu estado dopado (ZHAO et al., 2012). A interação da PANI com os MWCNT_COOH resulta não somente na oxidação das unidades da base esmeraldina, mas também emp-doping de PANI por transferência de carga (OGURTSOV et al., 2016).

Já para os espectros de UV-Vis do GO (Figura 15) verifica-se a presença de um ombro em cerca de 230 nm referente a transição $\pi-\pi^*$ das ligações aromáticas C-C do GO, o que demonstra que o mesmo foi oxidado e obtido de maneira correta (WANG et al., 2010; XU et al., 2012; IMRAN et al., 2014; ÇIPLAK; YILDIZ; ÇALIMLI, 2015; VARGAS et al., 2017).

Figura 15 - Espectro de absorção no UV-Vis da solução do GO.



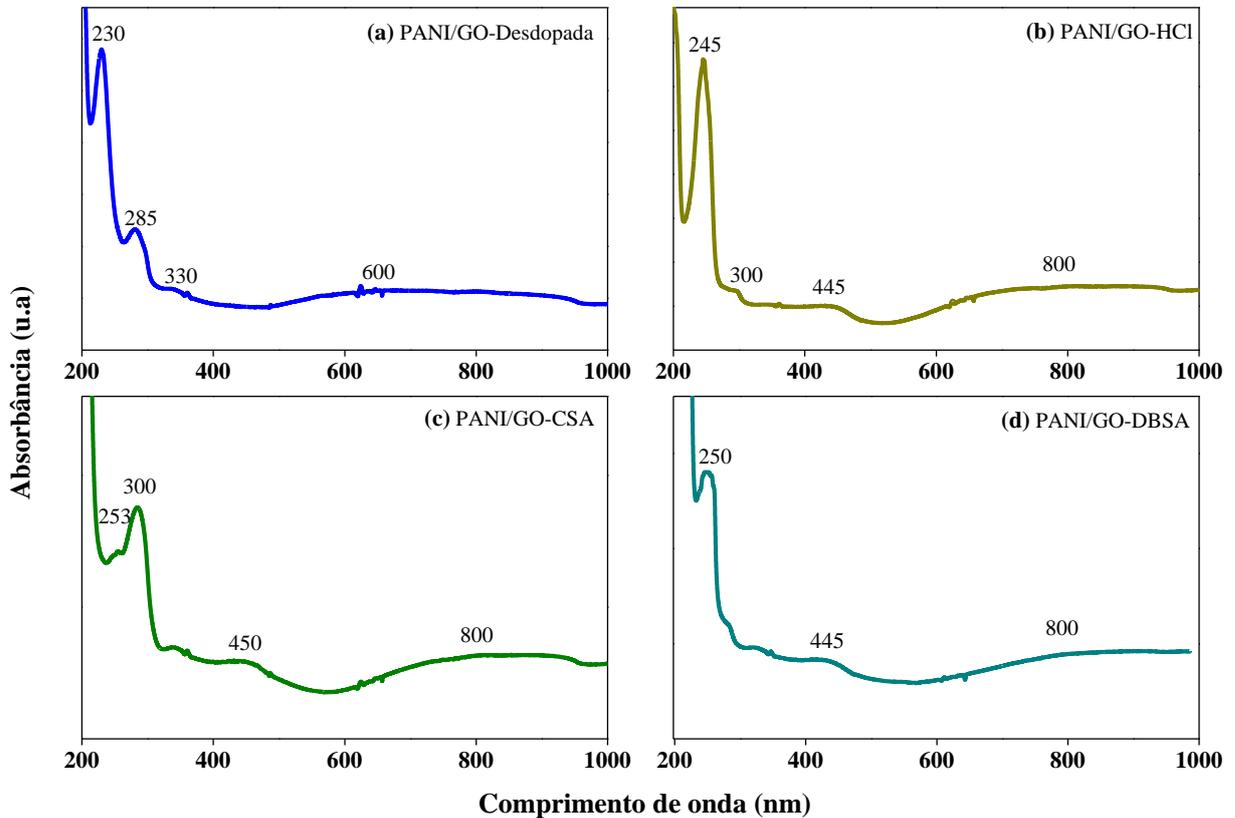
Fonte: O autor (2019).

Na Figura 16 é possível visualizar os espectros de UV-Vis dos filmes de PANI/GO, desdopado (Figura 16 (a)) e dopados com os diferentes ácidos: HCl (Figura 16 (b)), CSA (Figura 16 (c)) e DBSA (Figura 16 (d)). O espectro característico do GO tem uma banda de absorção típica em número de onda de 230 nm como foi mencionado na Figura 16 para o GO puro e que pode ser visto no filme de PANI desdopada (a), um ombro em torno de 300-330 nm também é característico para este material e atribuído a transição $n-\pi^*$ do C=O (TAYEL; SOLIMAN; HARB, 2015).

As bandas em números de onda de 285 nm (desdopada), 245 nm (HCl), 253 nm (CSA) e 250 nm (DBSA) estão relacionados à conjugação da molécula, indicando a interação $\pi-\pi$ entre a PANI e GO no nanocompósito formado (WANG et al., 2010). Estas bandas aparecem devido à presença dos polarons (espécies carregadas de catiões), pois com a fixação do monômero de anilina ao GO, a banda característica (230 nm) desaparece, surgindo outras

novas bandas com um ligeiro desvio do comprimento de onda, mostrando a polimerização da anilina com o GO (RIAZ, 2017).

Figura 16 - Espectros de absorção no UV-Vis dos filme de PANI/GO (a) desdopado e dopado com (a) HCl, (b) CSA e (d) DBSA.



Fonte: O autor (2019).

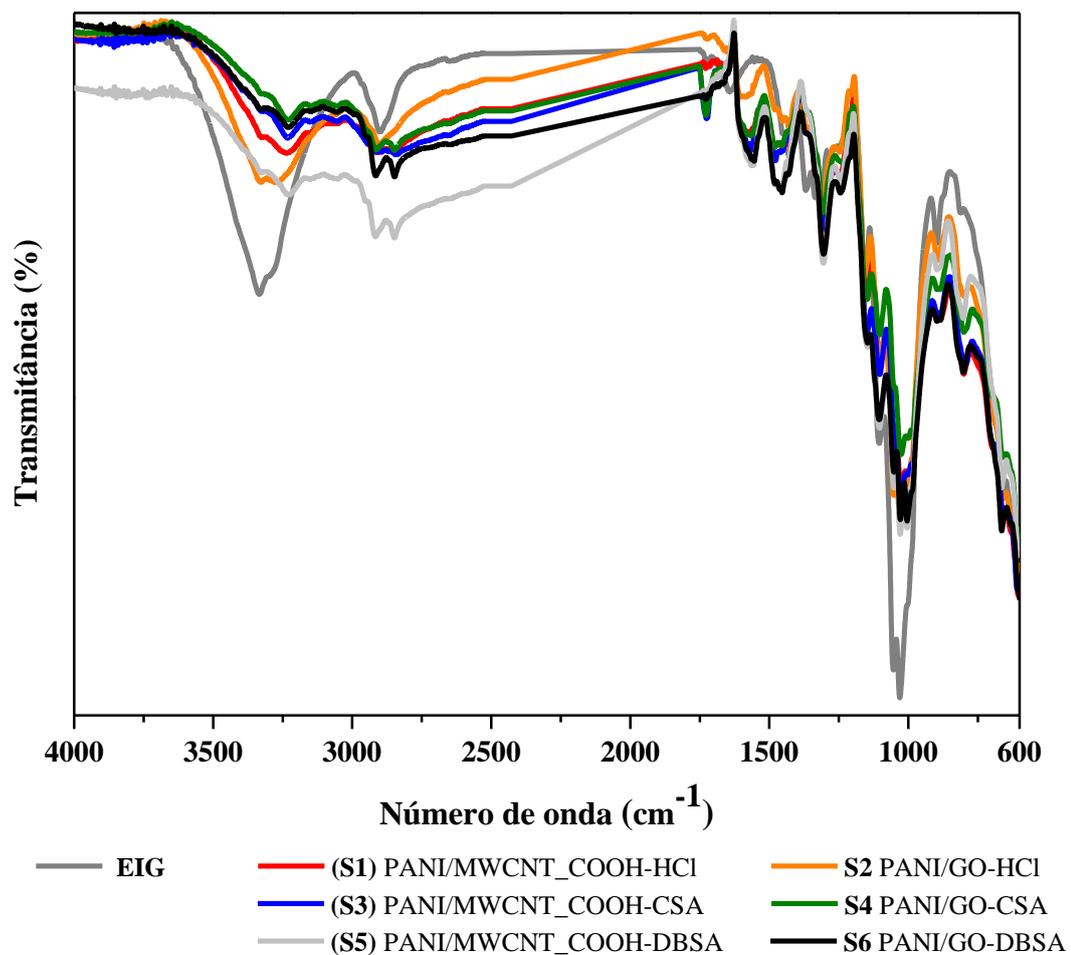
Já a presença de banda larga presente entre 445-450 e 800 nm observadas para os filmes dopados confirmam a forma condutora na formação dos nanocompósitos, pois estas bandas representam à transição polaron π^* e π , respectivamente da estrutura eletrônica do PANI, estas bandas são alargadas, confirmando a polimerização da anilina na superfície do GO. O aumento da intensidade e largura da banda mostra aumento na densidade eletrônica na estrutura molecular do GO devido à incorporação da PANI, bandas estas que não são observadas no filme de PANI desdopado (Figura 16 (a)) (TAYEL; SOLIMAN; HARB, 2015). A forma desdopada da PANI/GO também é confirmada pela presença da banda em torno de 350 nm (CHENG et al., 2016).

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

A ATR-FTIR é uma técnica de caracterização considerada essencial e crucial para elucidar a estrutura da matéria na escala molecular, permite a determinação dos componentes ou grupos de átomos que absorvem no infravermelho em frequências específicas, identificando-se assim a estrutura da molécula em estudo (BARRIOS et al., 2012).

Por meio da técnica de ATR-FTIR identificou-se os diferentes grupos funcionais, o grau de dopagem e a composição do EIG e dos 6 diferentes sensores com filme de nanocompósitos poliméricos, os espectros podem ser visualizados na Figura 17.

Figura 17 - Espectros de infravermelho do EIG e dos diferentes sensores de gases utilizados no arranjo sensor do nariz eletrônico.



Fonte: O Autor (2019).

Os espectros de ATR-FTIR, da Figura 17 e a Tabela 6, demonstram em sua maioria o mesmo comportamento nas bandas para todos os sensores, sendo distintas somente para

algumas bandas. Uma larga banda de absorção em número de onda de $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de uma quantidade considerável de grupos OH, sendo que para os sensores esta banda foi menos intensa, indicando que algum material foi adsorvido na superfície do EIG (CICHOSZ et al., 2019). Mais pontualmente na região 3329 cm^{-1} aparecem bandas alargadas que são atribuídas a vibração *stretching* de NH_2 (H) (ATASSI; TALLY; ISMAIL, 2008). As bandas de absorção que aparecem nos números de onda 2901 cm^{-1} se referem às vibrações de estiramento C – H provenientes das fibras da celulose, podendo se comprovar quando observada esta banda para o EIG, a qual é bem maior se comparado aos filmes dos sensores de gases, indicando que nos sensores estas fibras celulósicas foram preenchidas por outro material não ficando tão evidentes (GINIC-MARKOVIC et al., 2006; YUEN et al., 2008; MO et al., 2009; CICHOSZ et al., 2019). A banda 2850 cm^{-1} é característica da PANI dopada, representando o alongamento C-H (COSTA; SOUZA, 2014; HUSSAIN; MUSTAFA; ASMAN, 2018).

Tabela 6 - Principais bandas encontradas na análise de FTIR-ATR para os diferentes filmes de PANI depositados sobre substrato de papel vegetal.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referências
3600-3000	Grupos OH	(CICHOSZ et al., 2019)
3329	Vibração <i>stretching</i> de NH_2 (H)	(ATASSI; TALLY; ISMAIL, 2008)
2901	Vibrações de estiramento C – H provenientes das fibras da celulose	(GINIC-MARKOVIC et al., 2006; YUEN et al., 2008; MO et al., 2009; CICHOSZ et al., 2019)
2850	Alongamento C-H, característica da PANI dopada.	(COSTA; SOUZA, 2014; HUSSAIN; MUSTAFA; ASMAN, 2018).
	Estiramento dos grupos carboxila e carbonila	(KIM, 2015)
1730	Características também da incorporação do CSA na PANI (atribuído às vibrações de alongamento C = O do grupo $-\text{SO}_3$).	(COSTA; SOUZA, 2014; HUSSAIN; MUSTAFA; ASMAN, 2018)
	Relacionado a carbonila (C = O) do alongamento no grupo COOH do GO. Alongamentos dos grupos carboxílicos (COOH) dos MWCNT_COOH.	(LINDFORS; BOEVA; LATONEN, 2014; SILVA et al., 2014; VARGAS et al., 2017)
1640	Vibrações dos domínios grafíticos (sp^2), típica das fibras de celulose	(RIYAJAN, 2013; LINDFORS; BOEVA;

		LATONEN, 2014).
1500-1600	Unidades benzenóides e quinóides típicas da PANI dopada.	(GINIC-MARKOVIC et al., 2006; COSTA; SOUZA, 2014; WANG et al., 2015; OGURTSOV et al., 2016; KHENBLOUCHE et al., 2019).
1481	Estruturas quinoides	(SILVA; TORRESI; TEMPERINI, 2000) ALMEIDA et al., 2012; MITRA et al., 2015; VARGAS et al., 2017).
1465	Ligação sigma do CH ₃ do DBSA.	(BISCARO et al., 2002)
1455	Vibração do estiramento C=C do anel benzenóide da PANI.	(BUTOI et al., 2017)
1424	Deformação assimétrica de C-H das vibrações esqueléticas metoxílicas e aromáticas da lignina do papel vegetal foram observadas na banda.	(TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018; KHENBLOUCHE et al., 2019)
1369	Flexão O-H da celulose do papel	(TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018; KHENBLOUCHE et al., 2019)
1373	Estiramento C-N das unidades quinóide-benzenóide-quinóide da PANI.	(GINIC-MARKOVIC et al., 2006; SILVA et al., 2012)
1337 e 1313	Ligação C-H dos grupos metila da celulose amorfa.	(TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018)
1313	Vibrações de curvatura C-H da celulose	(YANG et al., 2017).
1300	Ligação stretching C-N das aminas secundárias ligadas aos grupos aromáticos, indicando o estado oxidativo da PANI.	(GADE et al., 2006; WANG et al., 2015)
1200	Ligação C-O-C	(LINDFORS; BOEVA; LATONEN, 2014)
1161	Alongamento das ligações C – O – C da celulose.	(KHENBLOUCHE et al., 2019)
1146	Modo vibracional das aminas protonadas.	(MOGHADAM; AZARIYAN; SHARIFIAN, 2011; KONDAWAR et al., 2012; IBRAHIM, 2017)
	Interação entre o anel quinóide da PANI e	

	a ligação π dos MWCNT	(DESHMUKH et al., 2020)
1107	Vibrações do estiramento $C=N^+$ característica dos pólarons atribuída a ligação dos anéis benzóides- NH^+ e quinóides $= NH^+$ e as vibrações dos estiramentos do $C-NH=$ referentes a PANI totalmente dopada.	(MOGHADAM; AZARIYAN; SHARIFIAN, 2011; MELAD; ALHENDAWI; FAYYAD, 2014; ZHANG et al., 2014; SHYAA; HASAN; ABBAS, 2015; TANWAR; HO, 2015)
1027	Vibrações C-H no plano da PANI e da celulose.	(BALLEN et al., 2019), (KAZEMI et al., 2014) (WU et al., 2013; WANG; ZHENG; ZHOU, 2017)
1010	Modo de flexão C-H dentro do plano.	(TRCHOVÁ et al., 2004; SANCHES et al., 2014).
1000	Vibrações das flexões fora do plano e das ligações C-H dos anéis de benzeno 1,4-dissubstituído.	(KIM, 2015; BALLEN et al., 2019)
	Ligação $S = O$ do ácido sulfônico do DBSA e CSA.	(GINIC-MARKOVIC et al., 2006) (DYWILI et al., 2019).
900-700	Deformação dos anéis aromáticos e das vibrações C-H fora do plano do anel de benzeno para-di-substituídos.	(GOMES; OLIVEIRA, 2012) MOSTAFAEI; ZOLRIASATEIN, 2012; SAINI et al., 2014; IBRAHIM, 2017)
877	Ligação S-O do DBSA.	(BISCARO et al., 2002)
674	Vibração de estiramento C – H dos anéis quinóide fora do plano.	(YAN; KOU, 2014; QIU et al., 2015)
600-700	Estiramento C-Cl do grupamento $-Cl$ do HCl na PANI.	(KIM, 2015)

Fonte: O autor (2020).

As bandas de absorção em números de onda de 1730 cm^{-1} referem-se ao estiramento dos grupos carboxila e carbonila, sendo estas bandas mais intensas para os sensores S3 e S4, pois é característica também da incorporação do CSA na PANI (atribuído às vibrações de alongamento $C = O$ do grupo $-SO_3$) (KIM, 2015). Este número de onda é característico também do GO, relacionado a carbonila ($C = O$) do alongamento no grupo COOH (VARGAS et al., 2017) e aos alongamentos dos grupos carboxílicos (COOH) dos MWCNT_COOH (LINDFORS; BOEVA; LATONEN, 2014; SILVA et al., 2014). A banda larga a 1640 cm^{-1}

está relacionada com vibrações dos domínios grafiticos (sp^2) a qual é típica das fibras de celulose sobre qual foram construídos os EIG, sendo que esta banda aparece somente no espectro do EIG (RIYAJAN, 2013; LINDFORS; BOEVA; LATONEN, 2014). As bandas na faixa de 1500 e 1600 cm^{-1} são referentes as unidades benzenóides e quinóides típicas da PANI dopada. A intensidade deste pico de absorção representam o grau de oxidação da PANI (GINIC-MARKOVIC et al., 2006; COSTA; SOUZA, 2014; WANG et al., 2015; OGURTSOV et al., 2016; KHENBLOUCHE et al., 2019). As estruturas quinoides aparecem mais especificadamente na banda 1481 cm^{-1} (SILVA; TORRESI; TEMPERINI, 2000), sendo que a pequena intensidade desta banda sugere uma ocorrência de interações seletivas entre o polímero dopado e o MWCNT-COOH ou GO durante a polimerização *in situ*. O aumento nas propriedades de transporte do compósito é atribuído a essa interação, auxiliando os processos de transferência de carga entre o polímero e os MWCNT-COOH ou GO (ALMEIDA et al., 2012; MITRA et al., 2015; VARGAS et al., 2017). A banda em 1465 cm^{-1} , mais intensa para os sensores S5 e S6 é característica da ligação sigma do CH_3 do DBSA (BISCARO et al., 2002). Já a vibração do estiramento C=C do anel benzenóide da PANI é representado pela banda 1455 cm^{-1} (BUTOI et al., 2017).

A deformação assimétrica de C-H das vibrações esqueléticas metoxílicas e aromáticas da lignina do papel vegetal foram observadas na banda 1424 cm^{-1} , sendo encontrada também outra banda característica da celulose do papel (1369 cm^{-1}) referindo-se a flexão O-H (TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018; KHENBLOUCHE et al., 2019). A banda a 1373 cm^{-1} , relaciona-se ao estiramento C-N das unidades quinóide-benzenóide-quinóide da PANI (GINIC-MARKOVIC et al., 2006; SILVA et al., 2012). A banda 1337 e 1313 cm^{-1} se relacionam a ligação C-H dos grupos metila da celulose amorfa (YANG et al., 2017; TRAORÉ; KAAL; CORTIZAS, 2018).

As bandas em números de onda de 1300 cm^{-1} representam o grau de oxidação do PANI e são atribuídos a ligação stretching C-N das aminas secundárias ligadas aos grupos aromáticos, indicando que a PANI estava no estado dopado (GADE et al., 2006; WANG et al., 2015). A banda em torno de 1200 cm^{-1} se refere a ligação C-O-C (LINDFORS; BOEVA; LATONEN, 2014). Outra banda típica da celulose é a 1161 cm^{-1} , pode ser vista no espectro do EIG e se refere ao alongamento das ligações C – O – C (KHENBLOUCHE et al., 2019). O modo vibracional das aminas protonadas, representadas pelo número de onda 1146 cm^{-1} , indicam que o N-imina da PANI está protonado pelos diferentes dopantes (MOGHADAM; AZARIYAN; SHARIFIAN, 2011; KONDAWAR et al., 2012; IBRAHIM, 2017), assim como demonstra uma forte interação entre o anel quinóide da PANI e a ligação π dos

MWCNT (DESHMUKH et al., 2020). Enquanto as bandas 1107 cm^{-1} são atribuídas as vibrações do estiramento $\text{C}=\text{N}^+$ característica dos pólarons atribuída a ligação dos anéis benzóides- NH^+ e quinóides $=\text{NH}^+$ e as vibrações dos estiramentos do $\text{C}-\text{NH}=\text{}$ referentes a Pani totalmente dopada, por isso é considerada uma medida do grau de deslocalização dos elétrons nas cadeias da PANI e, portanto, uma banda característica da condutividade (ligação entre o anel benzênico e a imina) (MOGHADAM; AZARIYAN; SHARIFIAN, 2011; MELAD; ALHENDAWI; FAYYAD, 2014; ZHANG et al., 2014; SHYAA; HASAN; ABBAS, 2015; TANWAR; HO, 2015). As pequenas diferenças no nível de dopagem (deslocamento da banda) podem ser atribuídas ao grau de protonação dos polímeros mais altos ou mais baixos e também a alguma variação na conformação molecular. As bandas em números de onda de 1027 cm^{-1} são atribuídos as vibrações no plano C-H da PANI e da celulose (BALLEN et al., 2019), sendo que na PANI mostram dependência do ânion dopante, ânion este que normalmente forma ligações de hidrogênio com o grupo amina, mostrando portanto variações na intensidade e forma da banda N-H, indicando que o polímero foi dopado de maneira correta (KAZEMI et al., 2014) e houve a incorporação do grupamento dopante na cadeia (WU et al., 2013; WANG; ZHENG; ZHOU, 2017). A região 1010 cm^{-1} está associada ao modo de flexão C-H dentro do plano (TRCHOVÁ et al., 2004; SANCHES et al., 2014).

As bandas em torno de 1000 cm^{-1} , correspondentem às vibrações das flexões fora do plano e das ligações C-H dos anéis de benzeno 1,4-dissubstituído, sendo indicativo do acoplamento cabeça-cauda dos monômeros da anilina durante a polimerização, indicando que houve o crescimento das cadeias do polímero. As pequenas diferenças no nível de dopagem (deslocamento da banda) podem ser atribuídas ao grau mais alto ou baixo da protonação do polímero ou também a alguma variação na conformação molecular (KIM, 2015; BALLEN et al., 2019). Esta banda (1000 cm^{-1}) também é característica da ligação $\text{S}=\text{O}$ do ácido sulfônico do DBSA usado como dopante nos filmes PANI/MWCNT_COOH-DBSA e PANI/GO-DBSA (GINIC-MARKOVIC et al., 2006) e também da dopagem do CSA confirmando a presença do grupo ácido sulfônico $-\text{SO}_3\text{H}$ nos filmes PANI/MWCNT_COOH-CSA e PANI/GO-CSA (DYWILI et al., 2019).

A região entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ correspondem a deformação dos anéis aromáticos e das vibrações C-H fora do plano do anel de benzeno para-di-substituídos (GOMES; OLIVEIRA, 2012) mostrando a formação correta do polímero (MOSTAFAEI; ZOLRIASATEIN, 2012; SAINI et al., 2014; IBRAHIM, 2017). A banda em 877 cm^{-1} é outra banda característica da ligação S-O do DBSA (BISCARO et al., 2002). A última banda é verificada em 674 cm^{-1} a

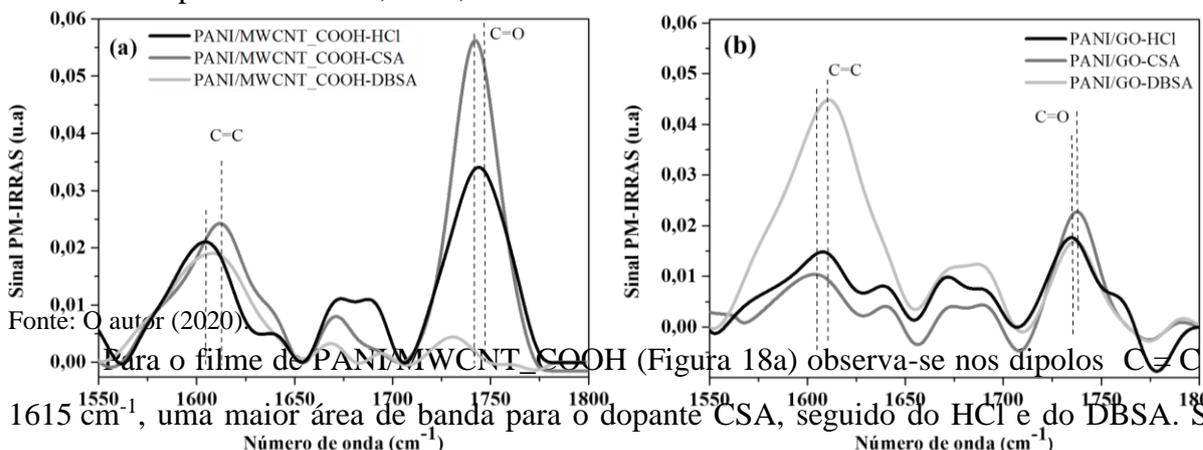
qual é característica da vibração de estiramento C – H dos anéis quinóide fora do plano (YAN; KOU, 2014; QIU et al., 2015). Outros pico de estiramento C-Cl surgem na região a $600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$, o que confirma a dopagem pelo grupamento –Cl na PANI (KIM, 2015).

Os espectros de ATR-FTIR obtidos nestes estudo confirmam a dopagem do polímero utilizado nos sensores, apresentando também outras bandas características dos materiais utilizados na construção dos mesmos.

5.2.3 Espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS)

Para avaliar as interações a nível molecular dos filmes sensores de PANI com compósitos de MWCNT_COOH ou GO sintetizados pela polimerização *in situ* utilizando diferentes dopantes (HCl, CSA e DBSA) utilizou-se a técnica de PM-IRRAS, sendo os espectros apresentados na Figura 18. As bandas entre $1550\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos dipolos C-N e N-H da amida I e II (RANGEL-VAZQUEZ; SÁNCHEZ-LÓPEZ; FELIX, 2014). A ligação C = C em 1620 cm^{-1} , corresponde ao anel aromático de PANI (BOBER et al., 2016), MWCNT_COOH (ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016) e GO (LUCENÑO-SÁNCHEZ et al., 2018). A ligação C = O se refere ao MWCNT_COOH e GO e se encontra aproximadamente na banda 1740 cm^{-1} (ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016). A dopagem dos filmes de PANI/GO e PANI/MWCNT_COOH com HCl, CSA e DBSA, podem afetar o espectro de PM-IRRAS de duas maneiras: pela mudança na energia de oscilação dos dipolos ou pelas mudanças da orientação molecular dos mesmos.

Figura 18 - Espectros de PM-IRRAS dos filmes de (a) PANI/MWCNT_COOH e (b) PANI/GO dopados com HCl, CSA, DBSA.



Para o filme de PANI/MWCNT_COOH (Figura 18a) observa-se nos dipolos C=C a 1615 cm^{-1} , uma maior área de banda para o dopante CSA, seguido do HCl e do DBSA. Se comparado este mesmo dipolo para o dopante DBSA nos filmes de PANI/GO (Figura 18b) a

área da banda é muito maior, sendo inclusive maior dos outros dois dopantes, esse fato pode estar relacionado tanto à menor interação do DBSA com os filmes PANI/MWCNT_COOH (em comparação com PANI/GO) quanto à mudança na orientação molecular causada pela interação do dopante com a arquitetura molecular.

No caso de filmes PANI/GO (Figura 18b), a dopagem com DBSA aumenta a área da banda de dipolos C = C a 1615 cm^{-1} da PANI e GO e modifica a energia da oscilação. Esse fato pode estar relacionado tanto à interação do filme PANI/GO com o DBSA adsorvido na superfície do filme, quanto à mudança na orientação molecular gerada pelo dopante.

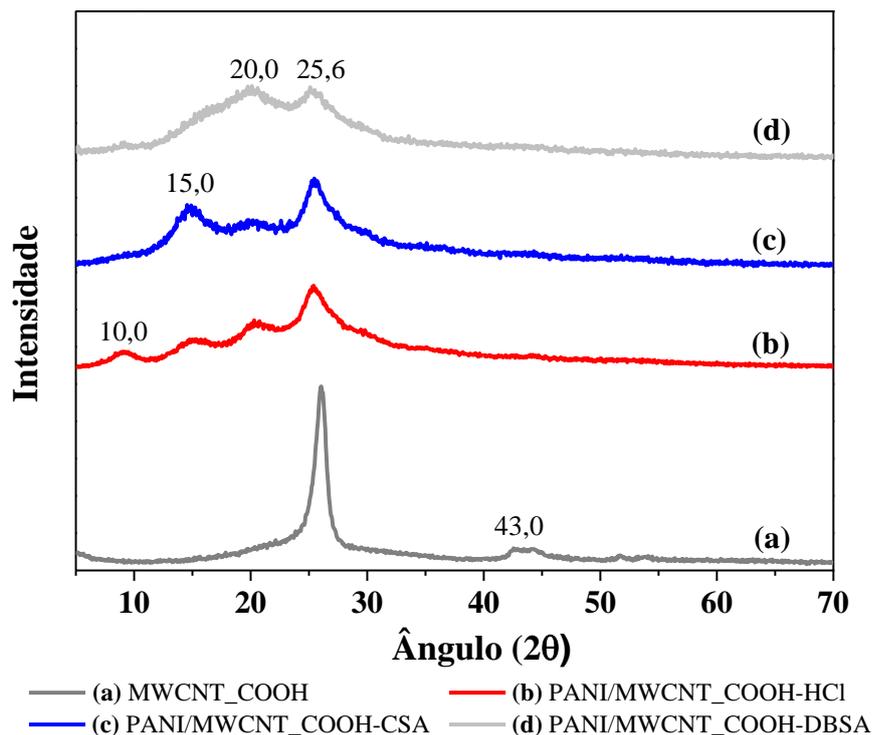
Além dos dipolos C=C, a adição do dopante à estrutura da arquitetura altera o comportamento molecular de outros dipolos característicos da PANI, MWCNT_COOH e GO. Para os dipolos (C=O) encontrados em número de onda de aproximadamente 1740 cm^{-1} , são atribuídos aos grupos do ácido carboxílico (LEE; KIM, 2013), os filmes finos dopados com DBSA deslocaram o pico da banda para números de onda menores, aumentando a energia de oscilação carbonílica. Isso pode indicar uma interação química entre o filme e o dopante, o que altera a orientação molecular do grupo carbonil, diminuindo a área da banda. Esse mecanismo pode estar relacionado à disponibilidade de sítios ativos disponíveis para a interação com o analito, melhorando o desempenho analítico dos filmes dopados com DBSA se comparado aos outros dopantes.

Os espectros obtidos na análise de PM-IRRAS corroboram com os obtidos no FTIR-ATR, indicando que os filmes incorporaram os grupamentos funcionais dos MWCNT_COOH e GO e a alteração na orientação molecular indica que houve interação entre os filmes e os dopantes utilizados.

5.2.4 Difractometria de raios X (XRD)

Pela técnica de XRD é possível determinar o grau de cristalinidade dos compostos poliméricos, sendo que a orientação cristalina do polímero condutor é muito interessante, pois em um sistema mais ordenado, as propriedades metálicas tais como em seu estado condutor, podem ser exibidas. Para tanto, foram avaliados os MWCNT_COOH e o GO, assim como os filmes de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopados com os diferentes ácidos (HCl, CSA e DBSA) os quais são mostrados na Figura 19.

Figura 19 – Difractogramas dos (a) MWCNT_COOH e dos filmes de PANI/MWCNT_COOH dopados com (b) HCl; (c) CSA e (d) DBSA.



Fonte: O autor (2019).

O difratograma dos MWCNT_COOH (Figura 19 (a)) apresentou picos de difração típicos para este material, centrados em cerca de $2\theta = 25,6$, 43 e 45 (OGURTSOV et al., 2016). Mais especificadamente, o pico localizado em $2\theta = 25,6^\circ$ é atribuído ao plano (002) dos CNT, correspondendo à distância entre as folhas concêntricas do grafeno nos MWCNT_COOH, atribuído também a estrutura do grafite (MANIWA et al., 2007; BACHHAV; PATIL, 2015), já o pico em 43° (2θ) é atribuído ao plano (100) dos MWCNT_COOH (BACHHAV; PATIL, 2015).

O difratograma para os filmes de PANI/MWCNT_COOH (Figura 19 (b), (c) e (d)) revelaram picos de reflexão amorfos e cristalinos. Podem observar-se 4 picos de difração em 2θ , um em 10° (somente para o filme dopado com HCl); outro em 15° (menos para o filme dopado com DBSA) e outros dois, 20° e $25,6^\circ$ (para todos os dopantes), os quais são característicos da PANI, sendo este último característico dos MWCNT_COOH. Estudos da literatura relatam picos de difração semelhantes aos encontrados neste estudo (CHAUDHARI; KELKAR, 1996; WAN; LI, 1999; STEFFENS et al., 2014; OGURTSOV et al., 2016; MAZZEU et al., 2017).

O pico mais amplo em ângulo de 2θ em torno de $25,6^\circ$ é característico da distância de van der Waals entre os anéis da PANI, indicando domínio cristalino em comparação ao estado amorfo (PRIYANKA; DENKATESH, 2015), a fase cristalina pode também ser identificada

pelo pico 20° , ambos os picos são característicos da PANI dopada (GALIANI et al., 2007; VARGAS et al., 2017). O pico $25,6^\circ$ é semelhante tanto para os MWCNT_COOH, como para a PANI (ZHAO et al., 2012).

O pico em $2\theta \approx 15^\circ$ é indicativo da estrutura cristalina da PANI dopada, mostrando a estrutura ortorrômbica (sistema cristalino caracterizado por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, mas cada um com um comprimento, como um se fosse um prisma reto cuja base é um losango) dos cristalitos da PANI nos nanocompósitos PANI/MWCNT_COOH (OGURTSOV et al., 2016).

O pico localizado 43° para o difratograma dos MWCNT_COOH (Figura 19 (a)), não é encontrado no difratograma dos compósitos PANI/MWCNT, isto sugere que a PANI foi revestida sobre os MWCNT_COOH e conseqüentemente as intensidades destes picos são muito fracas em comparação com o pico de PANI (CHAKRABORTY et al., 2012).

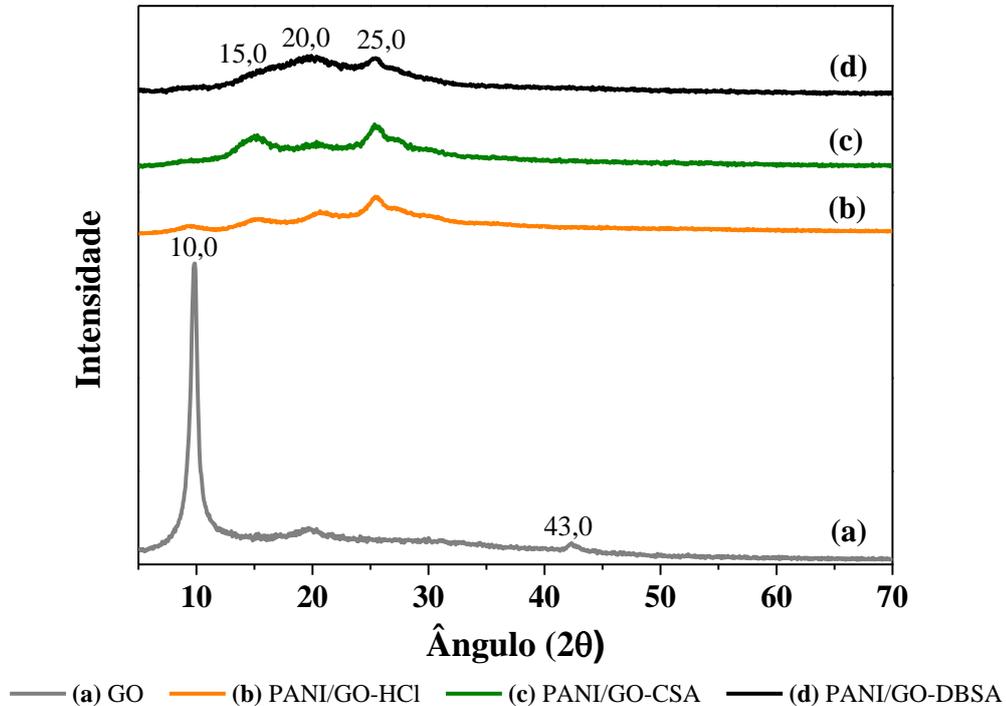
A PANI é considerada um polímero de natureza semi-cristalina. A fase em que as cadeias poliméricas são paralelas e ordenadas em uma matriz compacta é a região dos cristalitos, enquanto a fase onde as cadeias não são ordenadas e não têm alinhamento paralelo é a região amorfa (MAZZEU et al., 2017). Os picos de difração da PANI ocorreram entre 10 e $25,6^\circ$ o qual é devido à periodicidade paralela e perpendicular característica da cadeia do polímero da PANI (MOSTAFAEI; ZOLRIASATEIN, 2012). Lembrando que a cristalinidade e a intensidade dos picos da PANI dependem do tipo e das condições de síntese do polímero (MAZZEU et al., 2017).

Os espectros de XRD para o GO e os nanocompósitos de PANI/GO são apresentados na Figura 20. O difratograma para o GO (Figura 20 (a)) mostrou um pico intenso e acentuado a $2\theta = 10^\circ$ correspondente ao espaço interplanar das folhas GO (MEHL et al., 2014; VARGAS et al., 2017; FARIA et al., 2018). Outros autores encontraram resultados muito semelhantes utilizando GO, com picos em $9,98^\circ$ (STOBINSKI et al., 2014), $10,1^\circ$ (MISHRA et al., 2014); $9,74^\circ$ (GUI et al., 2014). O padrão de XRD do GO também exibiu um pequeno pico a 43° , que corresponde a linha de difração (100) (CHENG et al., 2016). Os resultados do XRD provam que a síntese do GO foi bem sucedida e podem ser aplicados na confecção dos filmes sensitivos dos sensores.

Os nanocompósitos PANI/GO (Figura 20 (b, c, d)), apresentaram 3 picos de difração localizados em $9,45$, 15 , $20,75$ e $25,45$ os quais são similares aos encontrados para a PANI pura (GUI et al., 2014; STEFFENS et al., 2014; CHENG et al., 2016; OGURTSOV et al., 2016; MAZZEU et al., 2017), independentemente do dopante utilizado, isso sugere que a

PANI na superfície da folha de GO mantém uma estrutura de cristal semelhante ao da PANI pura (GUI et al., 2014).

Figura 20 - Difratomogramas do (a) GO e dos filmes de PANI/GO dopados com (b) HCl, (c) CSA e (d) DBSA.



Fonte: O autor (2019).

Nenhum pico característico do GO foi observado, o que revela que as camadas de GO foram completamente esfoliadas durante a polimerização *in situ* da anilina entre as intercamadas do GO. Pode-se dizer que a PANI foi intercalada no espaço interlamelar do GO devido à forte interação entre estrutura do polímero da PANI e os grupos epóxi do GO por meio de reações de substituição nucleofílicas das aminas. Esta esfoliação do GO ajudam a alinhar as cadeias da PANI e aumentar a cristalinidade do nanocompósito, razão pela qual estes exibiram uma alta cristalinidade em comparação com outros nanocompósitos (GUI et al., 2014; IMRAN et al., 2014; CHENG et al., 2016).

Os picos de reflexão da PANI também diminuem drasticamente durante o processo de formação dos nanocompósitos PANI/GO. Essa alteração está associada à interação PANI/GO e às alterações das folhas cristalográficas, indicando que houve a formação de um compósito híbrido, com uma melhor combinação de propriedades (VARGAS et al., 2017) e que nenhuma ordem cristalina adicional está sendo introduzida no compósito formado (XU et al., 2012).

Segundo Vargas et al. (2017), o GO possui a forma 2D do grafite com grupos de funções de oxigênio em seus planos e bordas basais, proporcionando compatibilidade com as matrizes poliméricas como a PANI. Sendo que a superfície do GO pode atuar como um local de nucleação para o polímero devido aos grupos funcionais do oxigênio na superfície do GO. Pode-se observar que o pico de difração acentuado do GO encontrado na XRD do GO puro (Figura 20a), diminui sua intensidade de altura na XRD dos compósitos PANI/GO, isto ocorreu, pois a água residual foi removida da superfície das folhas de GO, sugerindo uma possível interação entre a PANI e o GO, as quais podem ser influenciadas tanto pelo conteúdo de água como por grupos oxigenados na superfície do GO (VARGAS et al., 2017), sendo que este comportamento pode indicar também que as folhas do GO foram totalmente esfoliadas durante a polimerização *in situ* da anilina (GUI et al., 2014).

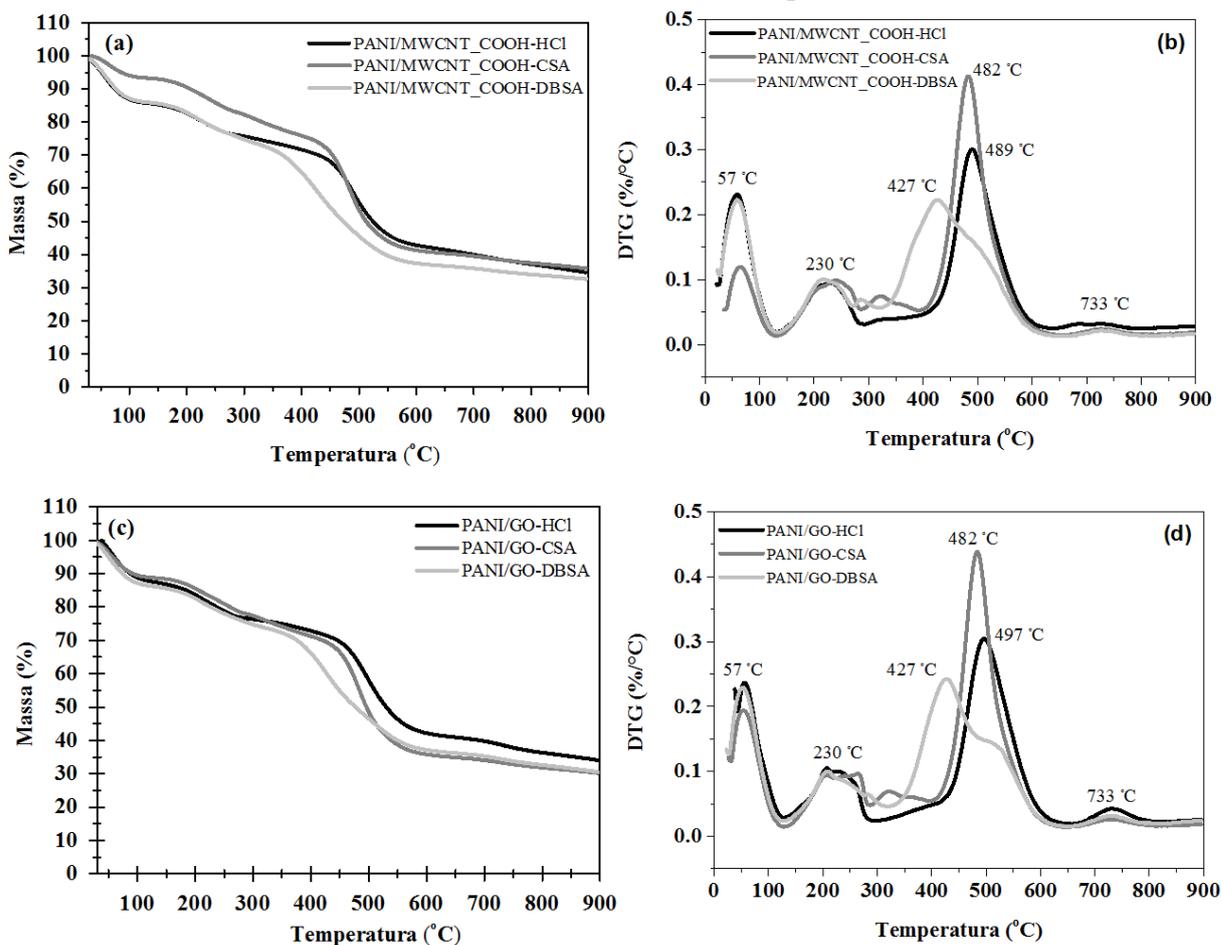
5.2.6 Análise Térmica – Termogravimetria (TGA)

A análise térmica de TGA e a derivada primeira (termogravimetria derivada (DTG) da variação da massa em função da temperatura (dm/dT)) foram utilizadas para estudar o comportamento de térmico e degradação das sínteses dos nanocompósitos de PANI/MWCNT_COOH (Figura 21a, b) e PANI/GO (Figura 21c,d) dopados com HCl, CSA e DBSA.

Os filmes poliméricos apresentaram um processo de degradação em três etapas assim como reportado por outros estudos (CARDOSO; LIMA; LENZ, 2007; BHADRA et al., 2019):

- 1°) em torno de 50-130 °C: devido a evaporação das moléculas de água e solventes utilizados durante a síntese.
- 2°) em torno de 150-300 °C: devido com a desprotonação da amostra, eliminação do dopante da estrutura polimérica e degradação de fragmentos da PANI de baixo peso molecular (oligômeros).
- 3°) 350-900 °C: correspondente a degradação de oligômeros, polímeros que não reagiram, assim como pela perda de massa devido a degradação dos MWCNT_COOH e GO. Já em temperaturas acima de 450 °C, a perda de peso corresponde à quebra da cadeia polimérica e degradação completa do polímero o que pode levar à produção de gases como acetileno e amônia.

Figura 21 - Curva de TGA/DTG das sínteses dos nanocompósitos de (a)/(b) PANI/MWCNT_COOH e (c)/(d) PANI/GO utilizando os dopantes HCl, CSA, DBSA.



Fonte: O autor (2020).

A curvas de TGA da Figura 21 mostram que os filmes dopados com HCl e CSA, são os mais termicamente estáveis, uma vez as sínteses dopadas com DBSA mostraram maiores perdas de peso antes da quebra térmica da estrutura principal do polímero para as duas sínteses (PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO). Os filmes poliméricos dopados com DBSA mostraram uma maior degradação em torno de 350-600 °C, enquanto os outros dois dopantes (CSA e DBSA) a maior degradação iniciou em temperaturas superiores a 450 °C. Pelas curvas de DTG pode-se observar mais especificamente que as maiores perdas ocorrem nas temperaturas de 427 °C (Figura 21b, d) para os filmes dopados com DBSA, 482 ° para o CSA (Figura 21b, d) e 489-497°C (Figura 21b, d) para o HCl independente do nanomaterial (MWCNT_COOH ou GO) utilizado na síntese.

Cardoso; Lima; Lenz (2007) utilizando filmes de PANI dopados com HCl e DBSA, também relatam que o filme de PANI dopado com DBSA começaram a se degradar em

temperaturas mais baixas (cerca de 250 ° C) em relação ao dopante HCl, corroborando com os resultados no presente estudo.

Quando comparado o uso dos nanomateriais MWCNT_COOH e GO não se observou diferença na estabilidade térmica. Porém pode-se afirmar que ambos são responsáveis por aumentar a estabilidade térmica da PANI. Estes nanomateriais atuam como uma barreira de proteção térmica que protege as cadeias poliméricas do calor e atrasa a degradação destes nanocompósitos (HUSSAIN et al., 2018; SÁNCHEZ et al., 2019). É provável que o retardo seja o resultado da absorção pela superfície ativa do carbono dos radicais livres gerados durante a decomposição do polímero.

As curvas demonstraram que ocorreu perda de massa em todas as sínteses, indicando a degradação dos nanocompósitos, com resíduo final de 35 % para os filmes de PANI/MWCNT_COOH (Figura 21a) e 30 % para os filmes de PANI/GO (Figura 21b), a variação de porcentagem final do resíduo pode estar relacionada à síntese.

5.2.7 Determinação de área específica por método BET (Brunauer, Emmett, Teller)

A análise microporosimétrica foi utilizada para determinação da área superficial, volume e tamanho de poros dos pós das diferentes síntese de nanocompósitos de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopadas com diferentes dopantes (HCl, CSA, DBSA), e estão apresentados na Tabela 7.

A área superficial encontrada para as amostras variou de 15,5 a 39,3 m².g⁻¹, sendo que os maiores valores encontrados foram para os pós das sínteses de PANI/MWCNT_COOH em relação a PANI/GO. Quando levado em consideração o dopante utilizado, o HCl que apresentou os maiores valores de área superficial.

Tabela 7 - Valores de área superficial, volume e tamanho de poros para os pós das sínteses de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopadas com diferentes dopantes (HCl, CSA, DBSA).

Amostra em pó	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)
PANI/MWCNT_COOH-HCl	39,3	0,17	24,6
PANI/MWCNT_COOH-CSA	38,5	0,14	19,8
PANI/MWCNT_COOH-DBSA	32,8	0,14	22,0
PANI/GO-HCl	35,0	0,21	31,1
PANI/GO-CSA	15,5	0,01	28,1
PANI/GO-DBSA	29,9	0,20	29,5

Fonte: O autor (2020).

A maior área superficial para os pós das sínteses de PANI/MWCNT_COOH pode ser devido a maior área superficial do MWCNT_COOH. Os resultados corroboram com o encontrado por Wu et al. (2018) em compostos de óxido MWCNTs sintetizados por polimerização *in situ* obtendo O-MWCNTs/PANI dopado com HCl, obtendo um valor de área superficial de $59.62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Os valores encontrados neste estudo da área superficial, volume e tamanho de poro (Tabela 7) para PANI/GO dopada com HCl foram similares, aos relatados no estudo de Li et al. (2015), utilizando a polimerização *in situ* na preparação de nanocompósitos de PANI/GO com HCl, sendo encontrada uma área superficial de $46,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o que segundo os autores é muito maior do valor encontrado para a PANI pura ($17,59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Esta melhora na área superficial para os compósitos pode ser atribuída à dispersão homogênea de PANI no GO. Ainda de acordo com Li et al. (2015) o diâmetro médio dos poros da PANI/GO diminuíram para $24,18 \text{ nm}$, em relação da PANI pura ($32,54 \text{ nm}$), já o volume total dos poros aumentou para $0,278 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ se levado em consideração aos valores encontrados para a PANI pura ($0,143 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Segundo os autores um maior volume de poros e tamanho de poro apropriado, podem facilitar a penetração e o transporte de eletrólitos.

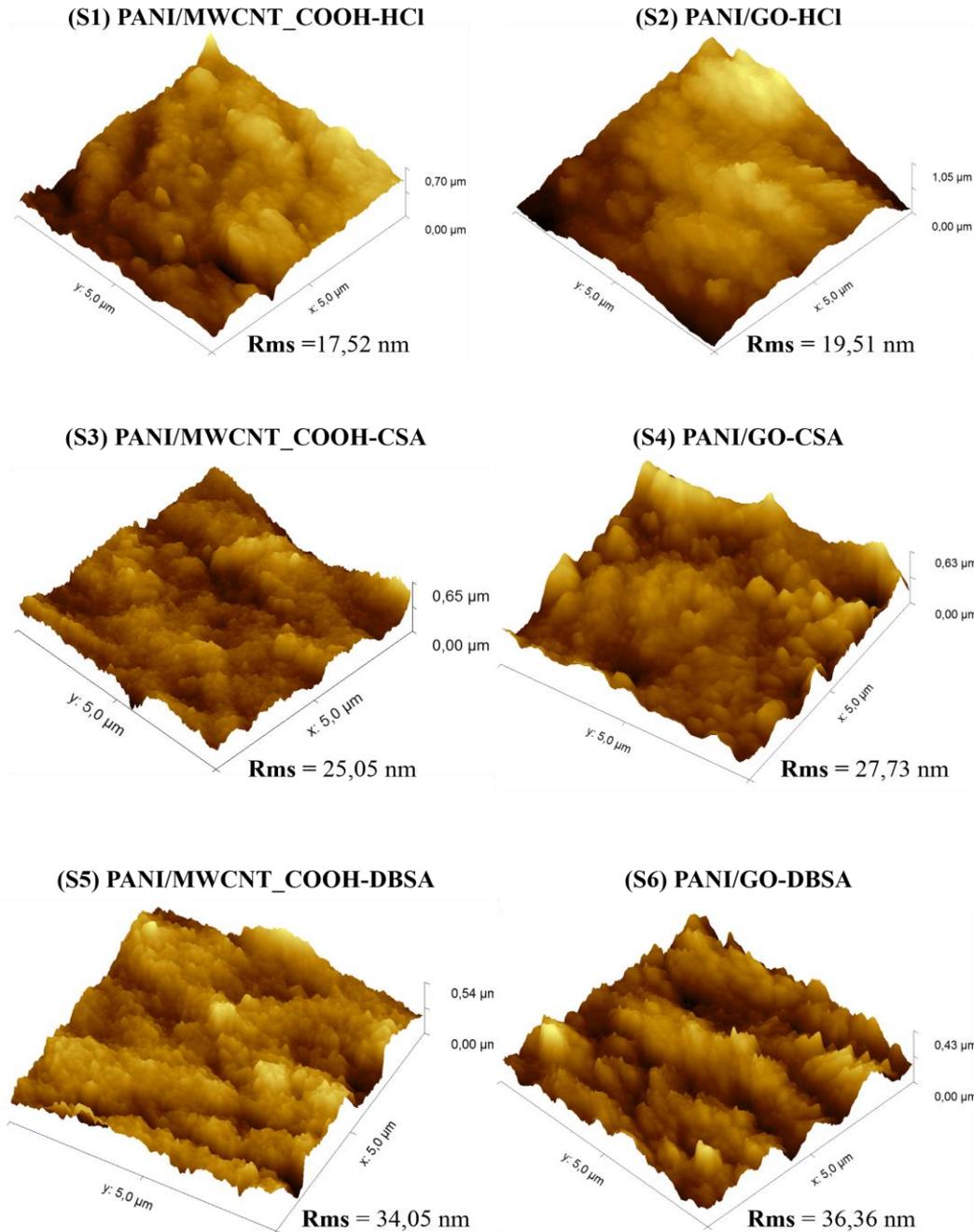
Espera-se que uma área de superfície alta forneça aos compósitos locais mais ativos na superfície, enquanto os grandes volumes de poros dos compósitos permitem o transporte rápido, um menor tamanho raio de poro do nanocompósito parecem ser responsáveis pelo maior valor de capacitância específica dessa amostra (GUL et al., 2020).

5.2.8 Microscopia de força atômica (AFM)

A Figura 22 apresenta, as imagens topográficas em 3D e a Rms das superfícies dos filmes com os compósitos poliméricos PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO utilizando 3 diferentes dopantes construídos sobre EIG com substrato de papel vegetal.

Com a análise de topografia obtida por AFM, pode-se observar que a deposição ocorreu de forma uniforme e apresentou morfologia granular típica da PANI para todos os filmes estudados (MATTOSO, 1996; GIZ; MARANHÃO; TORRESI, 2000; TIGGEMANN et al., 2016; GRABOSKI et al., 2018). A presença dos grânulos indica que as moléculas do polímero encontravam-se enoveladas, o que é típico para muitas macromoléculas como a PANI (LOBOV; DAVLETKILDEEV; SOKOLOV, 2017). Estes sulcos observados se devem a superoxidação dos filmes, o que conseqüentemente melhora a sensibilidade dos mesmos (SHAHROKHIAN; SABERI, 2011).

Figura 22 - Imagens topográficas de AFM em 3D e Rms dos filmes de PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO dopados com HCl, CSA e DBSA utilizados no arranjo sensitivo do nariz eletrônico, elaborados sobre EIG (área $10 \mu\text{m}^2$).



Fonte: O autor (2019).

Tanto para os filmes que utilizaram MWCNT_COOH como para os que utilizaram o GO, a polimerização da PANI ocorreu na superfície destes nanomateriais (MWCNT_COOH ou GO), ou seja aglomerados de crescimento foram formados, sendo que no centro destes núcleos encontravam-se os nanomateriais e sobre estes formou-se uma camada do polímero, demonstrando que as partículas circulares observadas nas imagens topográficas se devem a

ligação da PANI na superfície dos MWCNT_COOH ou GO (LOBOV; DAVLETKILDEEV; SOKOLOV, 2017; IBRAHIM; WASFI, 2019). Este fato explica porque não foi observada diferença na morfologia dos filmes utilizando MWCNT_COOH ou GO, pois os mesmos foram recobertos pelo polímero. Benetti et al. (2016), observaram o mesmo comportamento encontrado neste estudo, relatando que a principal diferença induzida pela presença de MWCNT_COOH ou GO nos filmes de nanocompósitos poliméricos é a variação na porosidade / rugosidade como demonstrado pelo valor de Rms na Figura 22.

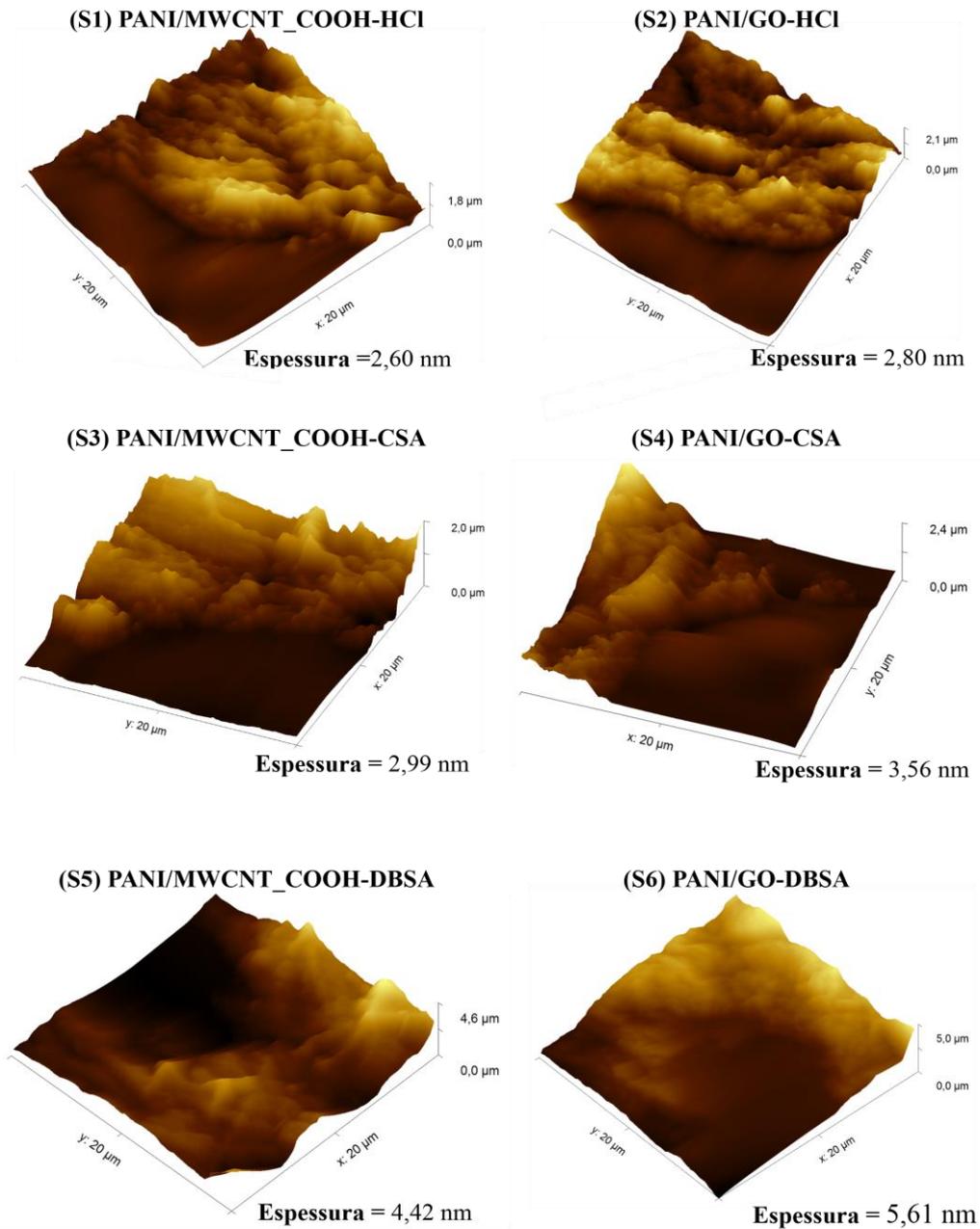
Já os dopantes utilizados nos filme influenciaram na aparência morfológica, sendo que o dopante DBSA apresentou a morfologia mais rugosa (Rms maior), pois é constituído de uma longa cauda de hidrocarboneto com uma molécula grande se comparado aos outros dopantes (HCl e CSA), o que gera um Rms maior para estes filmes, indicando a incorporação destas moléculas dopantes entre os planos poliméricos (LOBOV; DAVLETKILDEEV; SOKOLOV, 2017), como pode ser visto na Figura 22 para os filmes S5 e S6.

Os valores de Rms encontrados neste estudo encontram-se em concordância aos apresentados na literatura. Dhand et al. (2008) utilizando filmes de PANI/MWCNT preparados eletroforéticamente a partir de uma suspensão coloidal sobre uma placa de vidro revestida com índio e óxido-estanho encontraram uma rugosidade de 33 nm. Ibrahim; Wasfi (2019), investigando as propriedades de Rms dos filmes de nanocompósitos PANI/MWCNT_COOH, obtidos por polimerização com plasma sobre substrato de vidro encontraram um Rms de 25 nm e morfologia homogênea, valores estes próximos aos encontrados neste estudo. Já para os filmes de PANI/GO, Saini; Basu (2012), utilizando polimerização *in situ*, obtiveram filmes com uma Rms de 19,8 nm, morfologias uniformes de nódulos nanoparticulados homogêneos e contínuos, semelhantes aos destes estudo.

A AFM foi empregada também para determinar a espessura das camadas sensoras, utilizada neste estudo, como mostrado na Figura 23. Os filmes demonstraram serem finos, na escala manométrica, com uma espessura variando de 2,60 a 4,42 nm para os filmes de PANI/MWCNT_COOH e 2,80 a 5,61 nm para os filmes de PANI/GO.

Os valores de espessura encontrados neste estudo, estão de acordo com filmes obtidos por outros autores da literatura. WU et al. (2018) reportaram uma espessura de ~ 5 nm para filmes de PANI/GO produzidos pela técnica de auto-montagem, onde a PANI é incorporada antes, tomando o GO como surfactante bidimensional (2D) para dispersar o PANI, sendo obtido um gel composto de PANI/GO. Os autores atribuem o ótimo desempenho dos sensores a esta pequena espessura, que permite uma mais rápida difusão dos analitos no filme sensor.

Figura 23 - Imagens topográficas de AFM em 3D da interface entre os EIG e os filmes sensitivos do arranjo de sensores do nariz eletrônico, obtidas para cálculo de espessura (área $40 \mu\text{m}^2$).



Fonte: O autor (2019).

No estudo de Chiou et al. (2017) utilizando a PANI sintetizada via polimerização *in situ* e MWCNT_COOH obtiveram um filme de PANI/MWCNT_COOH com espessura de 4-9 nm. Os valores baixos de espessura encontrados neste estudo se devem ao fato de que foi utilizada uma única camada dos filmes de nanocompósitos e pelo fato de que estes filmes foram depositados sobre EIG confeccionados sobre papel vegetal. De acordo com Graboski et al. (2018) os filmes de PANI depositados sobre papel vegetal apresentam alta rugosidade

(111 nm), fazendo com que o crescimento do filme ocorra sobre as fibras celulósicas, ocorrendo um preenchimento dos poros do papel vegetal.

A estrutura porosa dos filmes formados facilita a difusão dos compostos voláteis, aumentando assim a detecção e como consequência, apresentando altas sensibilidades, baixos limites de detecção, rápidos tempos de resposta e retorno e maiores valores de reversibilidade, devido à rápida difusão do gás nas estruturas porosas e maior área de exposição e penetração das moléculas voláteis (BALLEN et al., 2019).

5.2.9 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM)

A FEG-SEM permite a visualização da morfologia e informações importantes sobre as superfícies dos materiais. As micrografias obtidas com diferentes aumentos são apresentadas na Figura 24.

As micrografias obtidas para os filmes de PANI que utilizaram MWCNT_COOH (S1, S3, S5) indicam que os nanocompósitos PANI/MWCNT_COOH foram efetivamente formados. As estruturas tubulares referentes aos MWCNT_COOH (BACHHAV; PATIL, 2015; KAUSAR; MEER; IQBAL, 2017) foram homoganeamente dispersas na matriz da PANI e podem ser vistas em todos os filmes utilizando os diferentes dopantes.

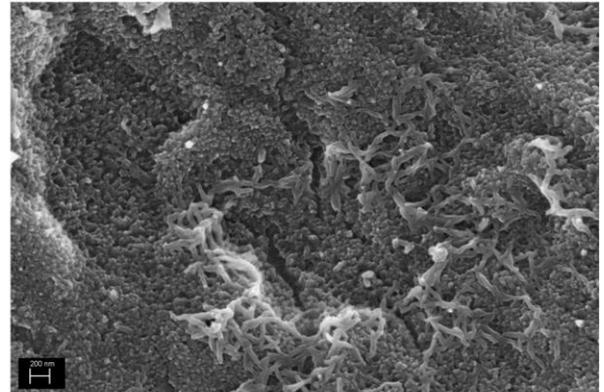
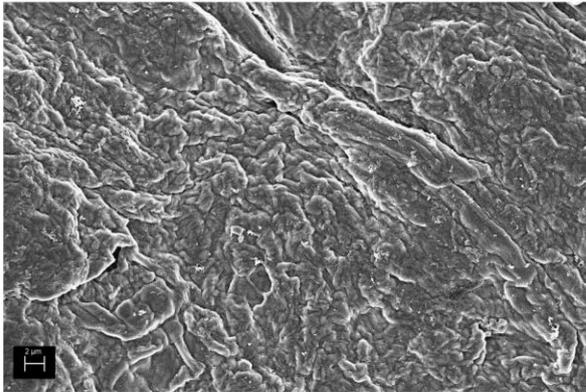
Os MWCNT_COOH se conectam e agrupam-se pelas cadeias de PANI formando uma rede, esta nova rede condutora é responsável pela condutividade dos nanocompósitos (KAR; CHOUDHURY, 2013a).

A presença de MWNT_COOH com a PANI pode promover a adsorção dos analitos devido à sua estrutura central oca, o que fornece mais locais de interação nos nanocompósitos formados (SRIVASTAVA et al., 2009).

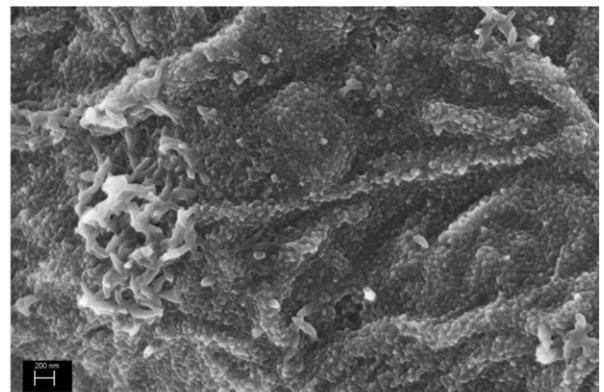
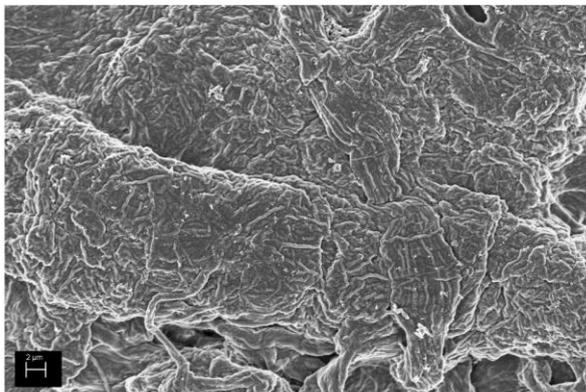
Como relatado nas imagens topográficas de AFM (Figura 22), as micrografias de FEG-MEV também demonstram que os nanocompósitos são formados por uma estrutura do tipo núcleo-casca, em que os nanomateriais são envoltos pelas partículas condutoras de PANI, pode-se dizer que o monômero anilina é adsorvido primeiro na superfície do nanomaterial e posteriormente ocorre a polimerização da PANI levando a um crescimento tubular uniforme. Eles levam à formação de ligações de hidrogênio entre MWCNTs e o nitrogênio dos grupos benzenóide e quinóide do PANI e entre o anel quinóide da PANI e a ligação π dos MWCNT_COOH, como pode ser visto na banda 1146 cm^{-1} dos espectros de FTIR (Figura 17, Tabela 6) (BORA et al., 2017; DESHMUKH et al., 2020).

Figura 24 - Micrografias dos 6 filmes sensitivos de PANI/MWCNT_COOH (S1, S3, S5) e PANI/GO (S2, S4, S6) obtidas por FEG-SEM com diferentes magnificações.

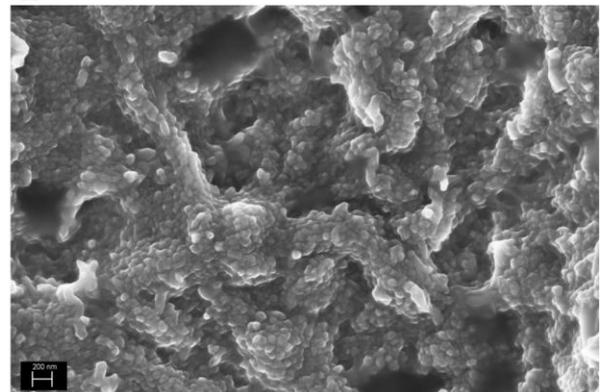
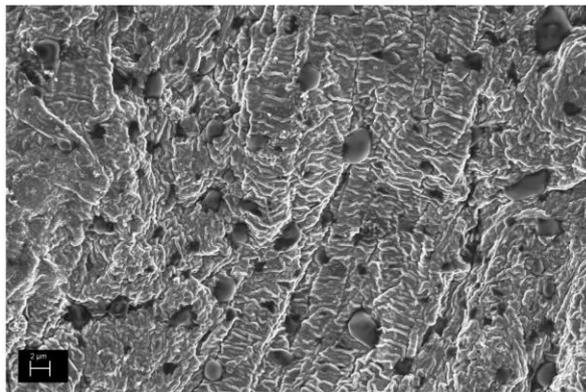
(S1) PANI/MWCNT_COOH-HCl



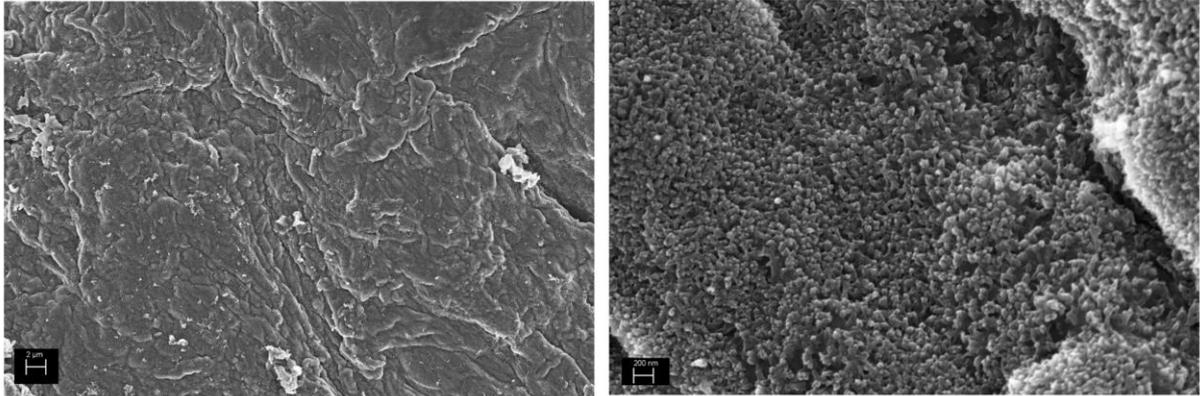
(S3) PANI/MWCNT_COOH-CSA



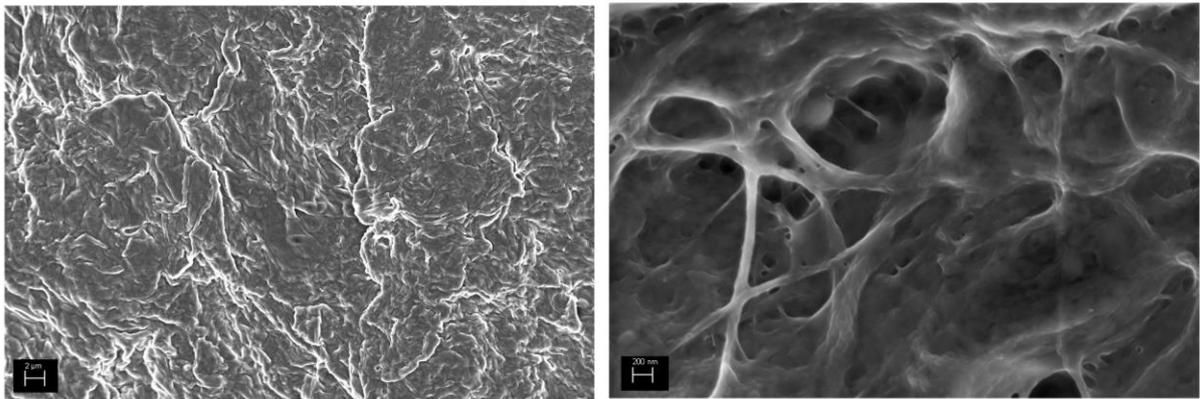
(S5) PANI/MWCNT_COOH-DBSA



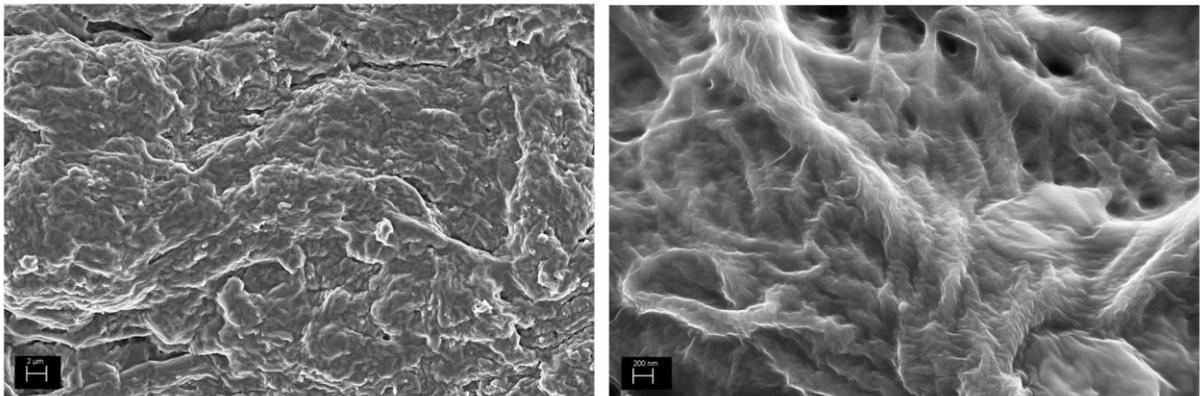
(S2) PANI/GO-HCl



(S4) PANI/GO-CSA



(S6) PANI/GO-DBSA



Fonte: O autor (2020).

Kar; Choudhury (2013) elaborando nanocompósitos de PANI/MWCNT-COOH por polimerização *in situ*, observaram um revestimento uniforme e espesso de PANI na superfície do MWCNT-COOH. Segundo os autores, estes resultados demonstram que as macromoléculas de PANI são inicialmente adsorvidas sobre a superfície dos MWCNT-COOH pela forte interação eletrostática dos grupos -COOH do MWCNT-COOH com os grupos N= da matriz de PANI e as cadeias de polímero são então encapsuladas, formando uma fina camada de PANI, como também observado no presente estudo.

Para os sensores com filme de PANI/+GO (S2, S4 E S6) uma estrutura mais ondulada, plana e agrupada é observada sendo que se referem ao GO. A morfologia globular da PANI é mascarada, pois segundo Imran et al. (2014), quando o polímero é adicionado, ocorre uma interação entre a PANI e as folhas onduladas do GO, onde ficam localizadas entre as partículas de PANI, que são parcialmente encapsuladas, como pode ser visto na Figura 24. Para todos os filmes de PANI/GO, independente do dopante, o GO atua como uma estrutura que envolve a maioria das partículas exibindo uma estrutura escamosa típica para estes filmes como relatado em estudos da literatura (WANG et al., 2010; IMRAN et al., 2014; CHENG et al., 2016; VARGAS et al., 2017).

Segundo Wang et al. (2010) e Vargas et al. (2017) a interação entre PANI e GO ocorre pelo empilhamento π - π ; interações eletrostáticas e ligação de hidrogênio. Esta interação entre grupos polares (portadores de carga de polímero) e grupos oxigenados de GO resulta na possível formação de complexos iônicos ou coordenados, além disso, podem ser formadas ligações de hidrogênio entre os grupos amina não protonados com átomos de hidrogênio hidroxil. O que pode também ocorrer entre grupos epóxido e átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio carregado eletricamente.

Combinado aos resultados das outras caracterizações realizadas pode-se confirmar pela morfologia obtida que há formação dos nanocompósitos (PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO) comprovando as interações entre o polímero e os nanomateriais para todos os dopantes utilizados (HCl, CSA, DBSA).

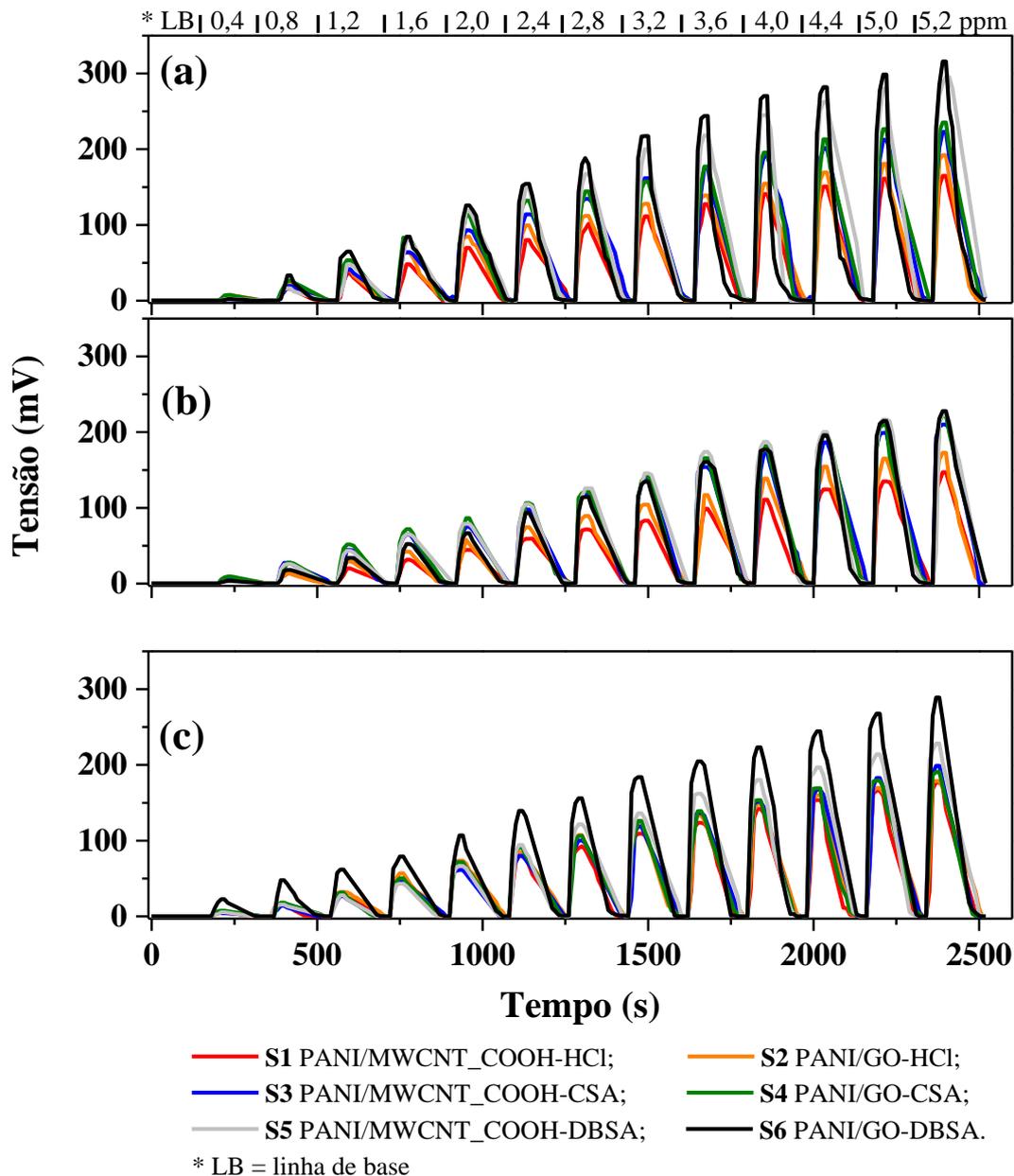
5.3 Aplicação do nariz eletrônico na detecção de OEC, EUG e ACET.EUG

As respostas dos 6 diferentes sensores com camadas sensitivas de nanocompósitos poliméricos de PANI/MWCNT_COOH-HCl (S1), PANI/GO-HCl (S2), PANI/MWCNT_COOH-CSA (S3), PANI/GO-CSA (S4), PANI/MWCNT_COOH-DBSA (S5), PANI/GO-DBSA (S6) que compunham o sistema de nariz eletrônico foram avaliados na detecção de diferentes concentrações de OEC, EUG e ACET.EUG, sendo que estas respostas foram caracterizadas quanto a: sensibilidade linear, limite de detecção, reversibilidade, tempo de resposta, tempo de retorno e histerese. O nariz eletrônico foi utilizado também na detecção OEC adulterado com várias porcentagens de vaselina.

5.3.1 Respostas de detecção do nariz eletrônico a diferentes concentrações de OEC, EUG e ACET.EUG

Os sensores do nariz eletrônico foram expostos as concentrações de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm, em ordem crescente de concentração de OEC (Figura 25 (a)), EUG (Figura 25 (b)), ACET.EUG (Figura 25 (c)). Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de 45°C (± 2) e uma umidade relativa de 38 % (± 2).

Figura 25 - Resposta do arranjo dos sensores de gases expostos a diferentes concentrações (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2; 3,6; 4,0; 4,4; 4,8; 5,2 ppm) de (a) OEC, (b) EUG e (c) ACET.EUG.



Na Figura 25 verifica-se que todos os sensores de gases conseguiram distinguir as diferentes concentrações de OEC, EUG e ACET.EUG, onde houve o aumento dos valores das tensões até a sua estabilização e conforme os compostos voláteis se esgotavam dentro da câmara de amostragem, os sensores retornavam a seus valores de linha de base.

A adição dos dopantes nos filmes sensores melhorou as propriedades condutivas da PANI (BRUGNOLLO et al., 2008), aumentando também sua cristalinidade como pode ser visto na XRD (Figuras 19 e 20), e conseqüentemente houve uma maior sensibilidade aos analitos detectados. A PANI dopada com os ácidos HCl, CSA e o DBSA tende a criar filmes mais ordenados, facilmente solúveis, quimicamente estáveis e eletricamente condutivos (TIGGEMANN et al., 2017). Pode-se perceber que os sensores S6 e S5 foram os que apresentaram os maiores valores de tensão para as 3 diferentes amostras, seguidos dos sensores S4, S3, S2 e S1. Portanto, os sensores dopados com DBSA (S5 e S6) foram os que apresentaram os maiores valores de tensões, seguidos dos dopados com CSA e HCl quando expostos ao OEC, EUG e ACET.EUG.

O mecanismo de detecção do arranjo de sensores deste estudo pode ser explicado pelo uso dos diferentes dopantes. O DBSA, utilizado como dopante nos sensores (S5 e S6) que apresentaram as mais altas tensões, consiste em um grupo sulfônico (SO_3H) hidrofílico e uma cauda alquílica longa e hidrofóbica. A cadeia alquílica aumenta a solubilidade do sal condutor da PANI e atua como um surfactante, podendo melhorar a processabilidade das misturas (BARRA et al., 2002; DING; MAO; ZHANG, 2008). Além disso ele tem a característica peculiar de interferir nas interações polímero-polímero e melhorar as interações polímero-solvente simultaneamente, através da grande cauda de hidrocarbonetos hidrofóbicos ligada à cabeça hidrofílica (MALPANI et al., 2018). Por ser o dopante mais hidrofóbico se comparado ao CSA e HCl, as maiores tensões encontradas para estes sensores se explicam pelo fato de que ocorreu uma maior interação e absorção das amostras voláteis analisadas por elas também serem hidrofóbicas.

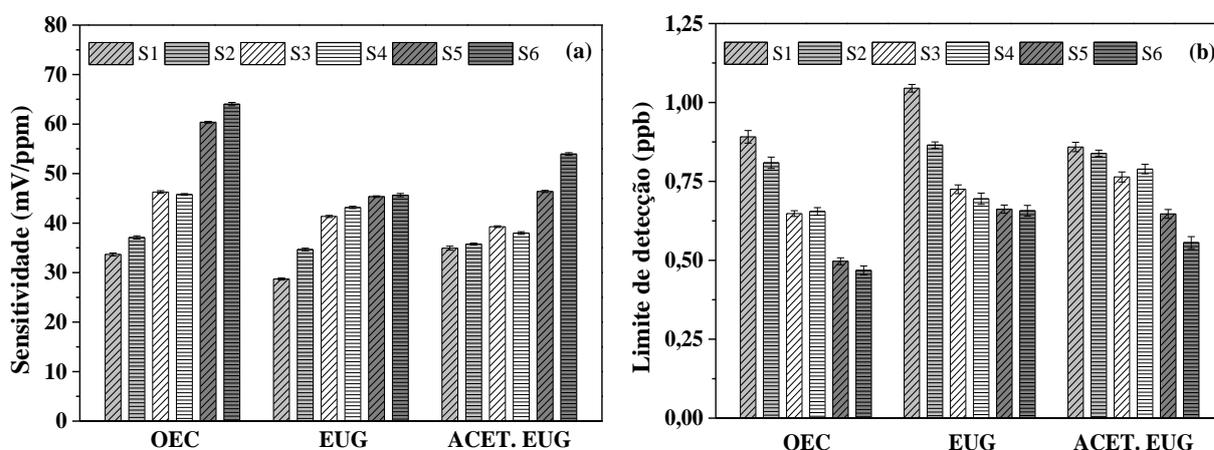
5.3.2 Sensitividade linear e limite de detecção

A sensitividade linear foi calculada para cada sensor de gás, por meio do coeficiente angular da reta da curva de calibração obtida por meio do sinal de tensão máxima *versus* a concentração de OEC, EUG ou ACET.EUG (Apêndice A). A partir desta sensitividade linear foi calculado o limite de detecção utilizando o valor da linha base mais o múltiplo do desvio padrão (o qual foi utilizado o 3, pois implica em um nível de confiança de 98 %) (ANVISA,

2003; SKOOG et al., 2004). As sensitividades lineares e os limites de detecção obtidos para os 6 diferentes sensores são apresentados na Figura 26.

As sensitividades lineares encontradas demonstraram que os sensores foram bem sensíveis na detecção do OEC e seus constituintes (EUG e ACET.EUG), apresentando um coeficiente de correlação de Pearson (R), acima de 0,99 para todos os sensores (Apêndice A).

Figura 26 - Valores de (a) sensitividades lineares e (b) limites de detecção dos 6 sensores de nanocompósitos poliméricos na detecção de OEC, EUG e ACET.EUG. Foi utilizado o valor médio da triplicata, (\uparrow) desvio padrão positivo e (\downarrow) desvio padrão negativo.



S1 (PANI/MWCNT_COOH-HCl); S2 (PANI/GO-HCl); S3 (PANI/MWCNT_COOH-CSA); S4 (PANI/GO-CSA); S5 (PANI/MWCNT_COOH-DBSA) e S6 (PANI/GO-DBSA)

Fonte: O autor (2019).

A ordem decrescente de sensibilidade para os sensores levando em consideração o agente dopante foi DBSA > CSA > HCl, sendo assim as maiores sensitividades encontradas foram para os sensores S5 e S6 para todos compostos analisados. As menores sensitividades lineares foram para o sensor S1 (PANI/MWCNT_COOH-HCl) para todos os compostos analisados, onde encontrou-se valores de sensibilidade de 33,67; 28,72 e 34,94 mV.ppm⁻¹ para o OEC, EUG e ACET.EUG, respectivamente. Vale salientar que quanto maiores os valores de sensitividades, mais sensíveis são os sensores e melhores são suas respostas (SKOOG et al., 2004).

Os limites de detecção encontrados neste estudo foram abaixo de 1,045 ppb (1,045 nL/L), visto que quanto menores os valores de limites de detecção, maiores as concentrações mínimas que o sensor consegue detectar. Sendo que os sensores com PANI/GO são os que apresentaram os melhores valores

Portanto, sensores com maiores sensibilidades e menores limites de detecção, mais adequados são na detecção de voláteis (Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2003; SKOOG et al., 2004; IUPAC, 2014).

Tanto as sensibilidades como os limites de detecção encontrados neste estudo, apresentaram resultados bastante promissores com a utilização de nanomateriais condutores, como os MWCNT-COOH e GO, quando combinado com PANI podem aumentar não apenas a condutividade elétrica, mas também a resistência mecânica dos compósitos resultantes, sendo que o GO aumenta mais a condutividade se comparado aos CNTs, por isso neste estudo verificou-se uma maior sensibilidade e limite de detecção para estes sensores (S2, S4, S6) (BANIASADI et al., 2014; NGUYEN et al., 2015). Os espectros de PM-IRRAS encontrados (Figura 18, item 5.2.3) ,confirmam tal fato, os quais demonstraram uma maior interação do dopante (especialmente para o dopante DBSA) com o filme que utiliza GO se comparado aos MWCNT-COOH sendo que este comportamento está relacionado a orientação molecular encontrada.

De fato, a organização molecular encontrada na área da banda dos dipolos C = C a 1615 cm^{-1} do espectro de PM-IRRAS podem explicar as maiores sensibilidades e menores limites de detecção para os sensores que utilizaram o DBSA como dopante (S5 e S6). As maiores áreas de banda para estes filmes estão relacionadas a uma maior interação dos compostos utilizados na fabricação dos sensores do nariz eletrônico com os analitos de interesse.

Yoo et al. (2015), observaram que houve uma melhora significativa nas propriedades de detecção de dimetil-metil-fosfonato (substância utilizada em guerras químicas) pelos sensores quando estes foram combinados de dois constituintes a PANI e os MWCNT-COOH. Este comportamento do sensor se deve pelo fato de que o transporte de portadores de carga é realizado de maneira muito rápida pelos MWCNTs e a PANI haze como um bom coletor de carga, sendo assim um complementa o outro, gerando uma combinação efetiva que resulta em detecções mais eficientes. Nos nanocompósitos a estrutura é composta, o grande espaço vazio entre os MWCNT-COOH adjacentes é preenchido com a PANI, aumentando a condução de corrente e diminuindo a barreira de energia para o transporte de carga através dos MWCNT-COOH.

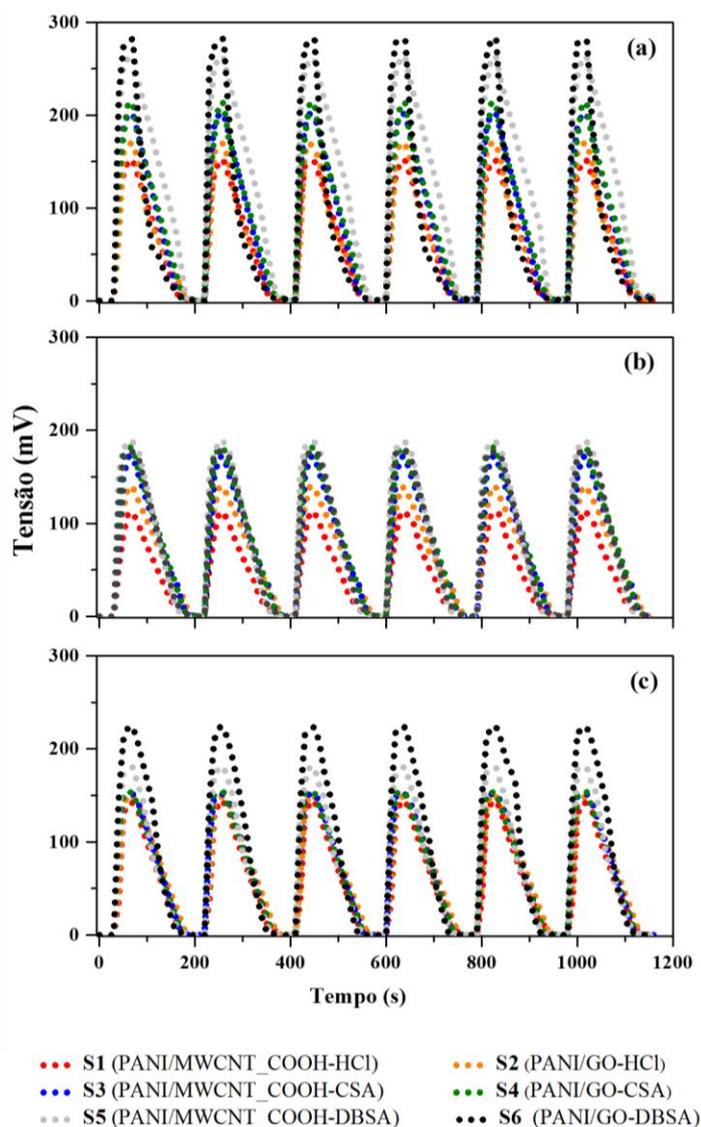
Pode-se dizer que os limites de detecção e sensibilidades encontrados são bastante relevantes visto que, os sensores conseguiram detectar o mínimo dos compostos voláteis presentes. Quando comparado a outro estudo da literatura como nos estudos de Pham; Kim (2016) utilizando sensor de hidrogênio com filme 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 hidrogénio, os resultados confirmam que os resultados deste estudo foram bastante promissores, visto que se encontram na unidade de ppb.

5.3.3 Reversibilidade

Em relação a reversibilidade todos os sensores demonstraram reversibilidades acima de 99 %, após 6 ciclos de exposição a concentração de 4,0 ppm de OEC (Figura 27 (a)), EUG (Figura 27 (b)) e ACET.EUG ((Figura 27 (c))).

Figura 27 - Reversibilidade dos sensores de gases expostos ao (a) OEC, (b) EUG, (c) ACET.EUG.



A reversibilidade é a capacidade dos sensores em voltarem ao seu estado inicial depois de expostos a um determinado gás (STEFFENS et al., 2009), por isso é um dos parâmetros mais importantes na avaliação do desempenho dos sensores de gases. Sendo que foi observada uma excelente reversibilidade dos sensores de gases para ambos nanocompósitos utilizados (PANI/MWCNT-COOH, PANI/GO) nas camadas sensoras, independente do dopante utilizado (HCl, CSA, DBSA). Os filmes sensitivos sofreram portanto uma mudança física e/ou química reversível em todos os ciclos avaliados (ARSHAK et al., 2004).

Os resultados de reversibilidade encontrados indicam que os sensores desenvolvidos neste trabalho apresentaram reversibilidades bastante satisfatórias, sendo que não houve perdas do sinal elétrico durante os sucessivos ciclos realizados, para todos os sensores testados, demonstrando que um mesmo sensor pode ser utilizado de forma consecutiva pois tiveram uma recuperação completa da linha de base após detecção de OEC, EUG e ACET. EUG.

5.3.4 Tempo de resposta e tempo de retorno

O tempo de resposta e tempo de retorno são dois fatores de grandezas importantes para os sensores de gases (LIU et al., 2015) e são utilizados para definir a velocidade de resposta à um determinado analito. O tempo de resposta, mais especificadamente, é definido como o tempo necessário para que um sensor atinja 90 % da resposta total do sinal, como a tensão após a exposição ao gás alvo. Já o tempo de retorno é definido como o tempo necessário para um sensor retornar a 90 % do sinal de linha de base, ou seja, 10 % da tensão inicial, original após a remoção do analito analisado (ARAFAT et al., 2012).

O tempo de resposta e tempo de retorno foram avaliados para a concentração de 4,0 ppm e são apresentados na Tabela 8. Como pode ser visto para todos os sensores nos 3 analitos detectados, os sensores se mostraram rápidos na detecção, assim como na recuperação/retorno do sinal.

Assim como nas caracterizações anteriores de sensibilidade e limite de detecção o tempo de resposta e tempo de retorno foram melhores para os sensores que utilizaram o dopante DBSA. Segundo Rañola; Santiago; Sevilla (2016) a resposta da matriz de sensores é influenciada pelo dopante utilizado e eles tem efeito sobre a condutividade e conseqüentemente sobre a sensibilidade do polímero em relação à amostra. A estrutura do dopante pode controlar a difusão dos compostos voláteis no interior do filme dos polímeros, interferindo diretamente nos tempos de resposta e tempos de retorno.

Tabela 8 - Tempo de resposta (T.Resp) e tempo de retorno (T.Ret) dos diferentes sensores de gases na detecção de 4,0 ppm de OEC, EUG e ACET.EUG.

Sensores	OEC		EUG		ACET.EUG	
	T.Resp (s)	T.Ret (s)	T.Resp (s)	T.Ret (s)	T.Resp (s)	T.Ret (s)
S1	11,09	94,73	13,26	106,29	9,84	101,04
S2	10,33	80,79	12,75	100,97	9,16	98,70
S3	9,73	78,80	10,68	91,09	7,32	87,70
S4	8,46	64,66	9,14	89,69	7,09	86,63
S5	7,24	30,99	7,97	85,26	5,87	74,54
S6	6,91	23,30	7,44	82,12	5,39	60,00

S1 (PANI/MWCNT_COOH-HCl); S2 (PANI/GO-HCl); S3 (PANI/MWCNT_COOH-CSA); S4 (PANI/GO-CSA); S5 (PANI/MWCNT_COOH-DBSA) e S6 (PANI/GO-DBSA)

Fonte: O autor (2019).

As características de tempo de resposta e retorno dos sensores de nanocompósitos apresentaram bons resultados, com tempos de resposta variando de 5,39 - 13,26 s e tempos de retorno variando de 23,30 – 106,29 s. Tais resultados estão de acordo com estudos de Roy et al. (2018), utilizando PANI/MWCNT_COOH sintetizado através de um processo de polimerização química oxidativa *in situ* na detecção de CO, onde obtiveram um tempo de resposta de 105 s na presença de 500 ppm de CO e um tempo de retorno de 210 s, se comparado aos resultados encontrados neste estudo, considerando o sensor S1 (PANI/MWCNT_COOH), o qual apresentou os maior tempo de resposta (13,26 s) e recuperação (106,29 s). Wei et al. (2017), utilizando sensores de amônia fabricados com nanocompósito de PANI/GO obtiveram um tempo de resposta de 61 s e um tempo de retorno de 10 s na detecção de amônia na concentração de 50 ppm. Pode-se dizer os filmes fabricados neste estudo obtiveram ótimos resultados.

Pandey (2016) relata em seu estudo que a PANI quando funcionalizada ou incorporada com compostos a base de carbono melhoram os tempos de respostas dos sensores, aumentando a relação superfície-volume se comparado a sensores baseados em filmes de PANI pura. O uso de nanomateriais como o MWCNT_COOH e GO aumenta a permeabilidade das fibras do filme, permitindo com que as moléculas do gás alvo entrem em contato rapidamente, com as fibras do filme sensor, devido a maior mobilidade de transporte e pela rápida difusão através dos canais, diminuindo conseqüentemente o tempo de resposta e retorno e aumentando a sensibilidade (ZHANG et al., 2019).

Filmes de nanofibras têm uma estrutura porosa com uma rede tridimensional interconectada de fibras com pequenos diâmetros. A estrutura porosa permite a fácil difusão

de gases para dentro e para fora do filme, diâmetros de fibras pequenas levam à uma rápida difusão, esta alta área de superfície das nanofibras também podem levar a tempos de resposta mais rápidos e melhores sensibilidades em relação a filmes convencionais de PANI (VIRJI et al., 2004).

De acordo com Bai; Shi (2007), partículas menores apresentam maiores superfícies de contato e maiores número de sítios ativos disponíveis. Isso reduz conseqüentemente o tempo necessário para a interação entre as moléculas do analito e a superfície do sensor. A estrutura porosa permite a fácil difusão de gases para dentro e para fora do filme, diâmetros de fibras pequenas levam à uma rápida difusão, esta alta área de superfície das nanofibras também levam a tempos de resposta mais rápidos e melhores sensibilidades em relação a filmes convencionais de PANI (VIRJI et al., 2004).

Os bons resultados de tempo de resposta e retorno são consequência também da morfologia e obtida para estes filmes que utilizam MWCNT-COOH e GO como pode ser visto na caracterização morfológica (AFM) da superfície do sensores, os quais demonstraram serem filmes finos, bastante rugosos e homogêneos, resultando em sensores com tempos de respostas e retorno mais rápidos.

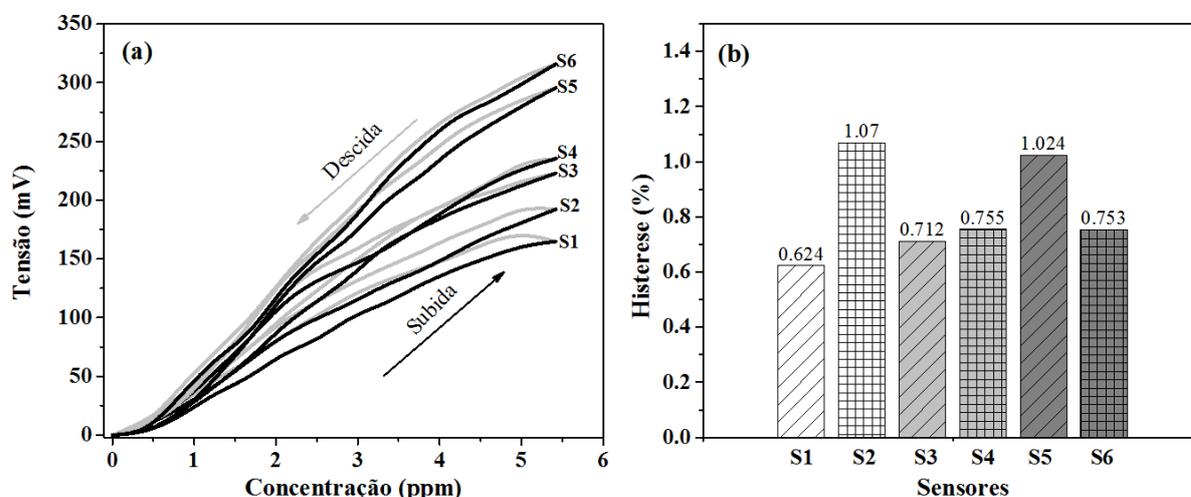
5.3.5 Histerese

A histerese dos sensores foi avaliada submetendo-se um mesmo sensor a ciclos de aumento e diminuição de concentração (0 ppm \rightarrow 5,2 ppm e 5,2 ppm \rightarrow 0 ppm) de OEC, este teste foi realizado para os 6 diferentes sensores utilizados no sistema do nariz eletrônico. Os valores de histerese foram determinados por meio da diferença do valor médio a cada concentração, avaliados de forma ascendente e descendente, sendo que obteve-se um valor médio de histerese para cada sensor (Figura 28).

Pode-se observar por meio da Figura 28, que a histerese não foi influenciada pelo tipo de dopante, nem pelo nanomaterial utilizado. Para todos os sensores a histerese encontrada foi bem baixa, menor que 1,1 %, sendo menor para o HCl seguido do CSA e DBSA. de uma maneira geral os sensores apresentaram praticamente o mesmo percurso de subida como de descida nas concentrações, independente da ordem dos estímulos exibiram variações mínimas, vale ressaltar que histereses menores que 2 % são consideradas adequadas segundo Singamaneni et al. (2008).

A histerese é provocada após ocorrer a sorção e penetração das moléculas do analito no filme, causando um inchamento do mesmo, durante o processo de dessorção algumas moléculas ficam retidas gerando assim a histerese (YU et al., 2019).

Figura 28 – Resposta da histerese (a) curvas em fluxo ascendente e descendentes e (b) valores médios de histerese para os 6 sensores utilizados na detecção do OEC.



S1 (PANI/MWCNT_COOH-HCl); S2 (PANI/GO-HCl); S3 (PANI/MWCNT_COOH-CSA); S4 (PANI/GO-CSA); S5 (PANI/MWCNT_COOH-DBSA) e S6 (PANI/GO-DBSA)

Fonte: O autor (2019).

A PANI é conhecida por possuir histerese, a qual pode estar relacionada ao nível de dopagem deste polímero, a qual pode estar relacionada ao nível de dopagem deste polímero, essa histerese aparente poderia estar relacionada ao “efeito memória” dos sensores durante as análises, atribuído aos relaxamentos estruturais dos polímeros condutores. Outro fator que implica no aumento da histerese é a espessura do filme, pela razão das discrepâncias nas taxas de absorção e dessorção, ou também pela porosidade do filme, que facilita o processo de absorção devido a uma grande área de superfície, tornando o processo de dessorção um pouco trabalhoso (SONG; CHOI, 2013; TIGGEMANN et al., 2016).

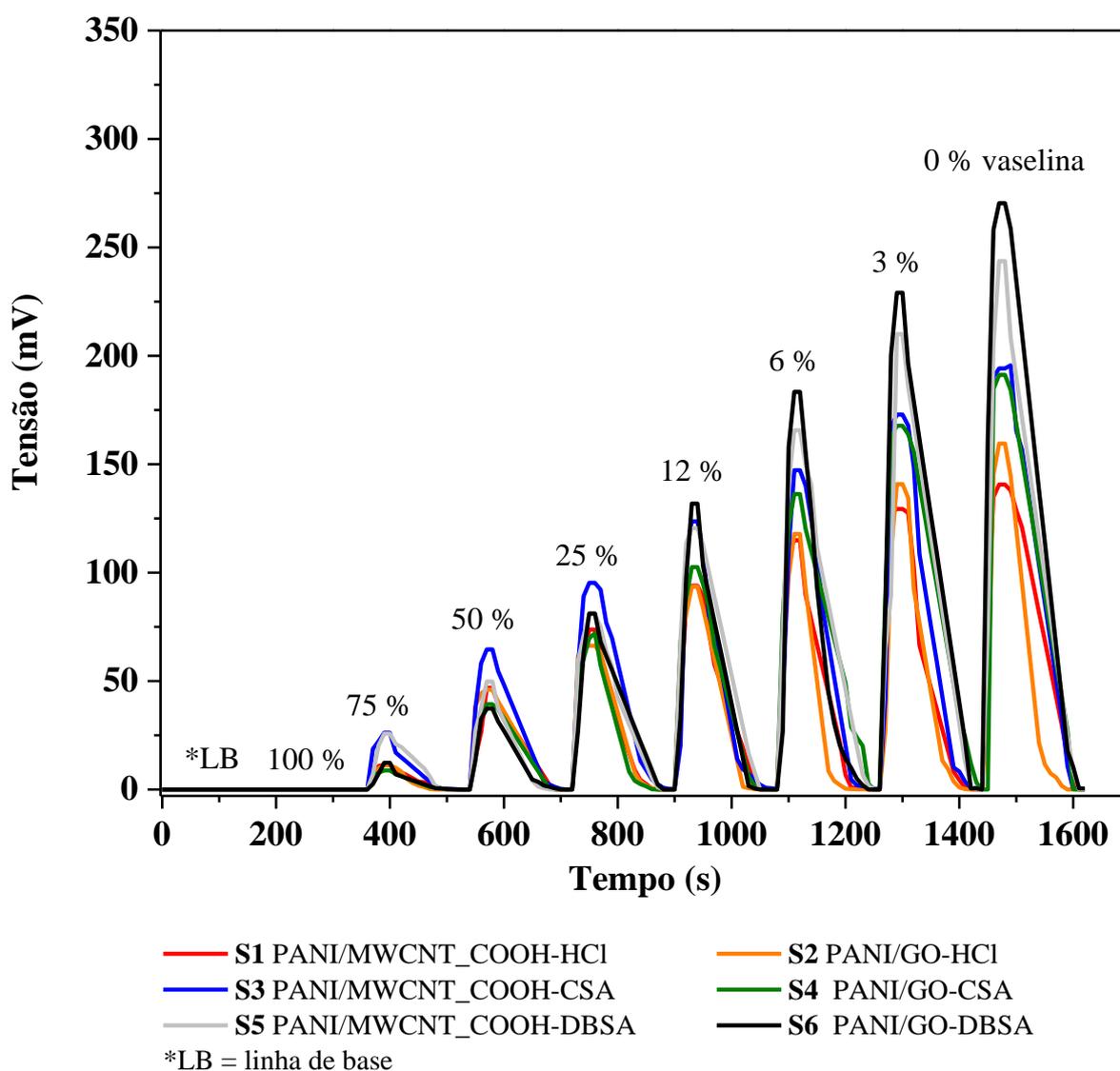
5.3.6 Adulteração do OEC

A análise de detecção da adulteração do OEC foi realizada com diferentes porcentagens (0; 3; 6; 12; 25; 50; 75 e 100 %) de vaselina, vale ressaltar que 0 % significa só OEC puro na concentração de 4 ppm e 100 % seria só vaselina pura. Os sensores foram expostos em ciclos alternados de ar e OEC adulterado em ordem decrescente de adição de vaselina como pode ser visto na Figura 29. A temperatura e umidade foram monitoradas durante o experimento, tendo apresentado uma temperatura de 45°C (± 1) e uma umidade de 30% (± 3).

Pode-se observar pela Figura 29, que a vaselina quando inserida na porcentagem de 100 % na câmara de amostragem não provocou nenhuma resposta de tensão para os diferentes sensores, sendo que os valores permaneceram os mesmos da LB. Este fato pode ser explicado

pela vaselina ser um óleo mineral inodoro, composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados (alcanos, cicloalcanos) e hidrocarbonetos aromáticos entre C_{15} e C_{50} (SPEIGHT, 2002; POCHIVALOV et al., 2018), que não apresentam liberação de compostos voláteis. Pode-se dizer que a vaselina agiu como um agente diluente do OEC, sendo por esta razão que a mesma é comumente utilizada na adulteração dos OE (SKARIA, 2007).

Figura 29 - Resposta do arranjo de sensores de gases do nariz eletrônico expostos a diferentes concentrações de OEC adulterado.



Fonte: O autor (2019).

A partir da porcentagem de adulteração de 75 % até 0 %, houve um aumento da tensão indicando a detecção dos compostos voláteis do OEC. Conforme foi diminuindo a porcentagem de adulterante e aumentada a concentração de OEC, a tensão aumentou progressivamente, indicando que uma maior concentração de OEC estava presente na

amostra. Foi possível verificar também que durante todos os ciclos de detecção realizados alternadamente em ar e OEC adulterado com vaselina, os sensores não saturaram, retornando a tensão inicial de LB. O arranjo de sensores foi capaz de distinguir todas as porcentagens de vaselina adicionadas no OEC, assim como o OEC de cravo puro na concentração de 4,0 ppm (0 % de vaselina), apresentando assim respostas distintas.

Sudarmaji et al. (2018), ressalta que um dos atributos mais importantes para indicar a qualidade do OE é o teor e quantidade de gases e voláteis. A qualidade dos mesmos é difícil de ser avaliada e monitorada pois pode variar devido a vários fatores tais como: genética, variação e condições de plantio para colheita, processamento de destilação, embalagem, armazenamento, manuseio, assim como adição de outros constituintes (SUDARMAJI et al., 2018).

Russo et al. (2012) reiteram a ideia mencionada por Sudarmaji et al. (2018), afirmando que a qualidade de um OE é determinada pela sua composição e pelos seus aromas, sendo que o nariz eletrônico vem se mostrando como uma técnica capaz de fornecer respostas rápidas e confiáveis. Em seu estudo os sensores de semicondutores de óxido de metal conseguiram discriminar óleos essenciais de bergamota obtidos por diferentes métodos de extração, de diferentes cultivares; diferentes locais de produção e de óleos essenciais sintéticos, podendo representar a base para futuras abordagens na indústria de produção de OE, bem como na indústria de perfumes e outras.

Nos estudos de Gorji-Chakespari et al. (2017) também é relatado que o nariz eletrônico é uma ferramenta útil para detecção de óleos, sendo que autores utilizaram um nariz eletrônico composto de sensores semicondutores de óxido de metal para a detecção de óleo de rosa damascena. O sistema foi capaz de discriminar os diferentes genótipos das rosa, demonstrando ser uma técnica útil, precisa, de fácil utilização, de resposta rápida, com baixo custo e adaptável a tempo real tanto para análises de laboratório, operação a campo como para a indústria, a fim de garantir a autenticidade e qualidade destes óleos.

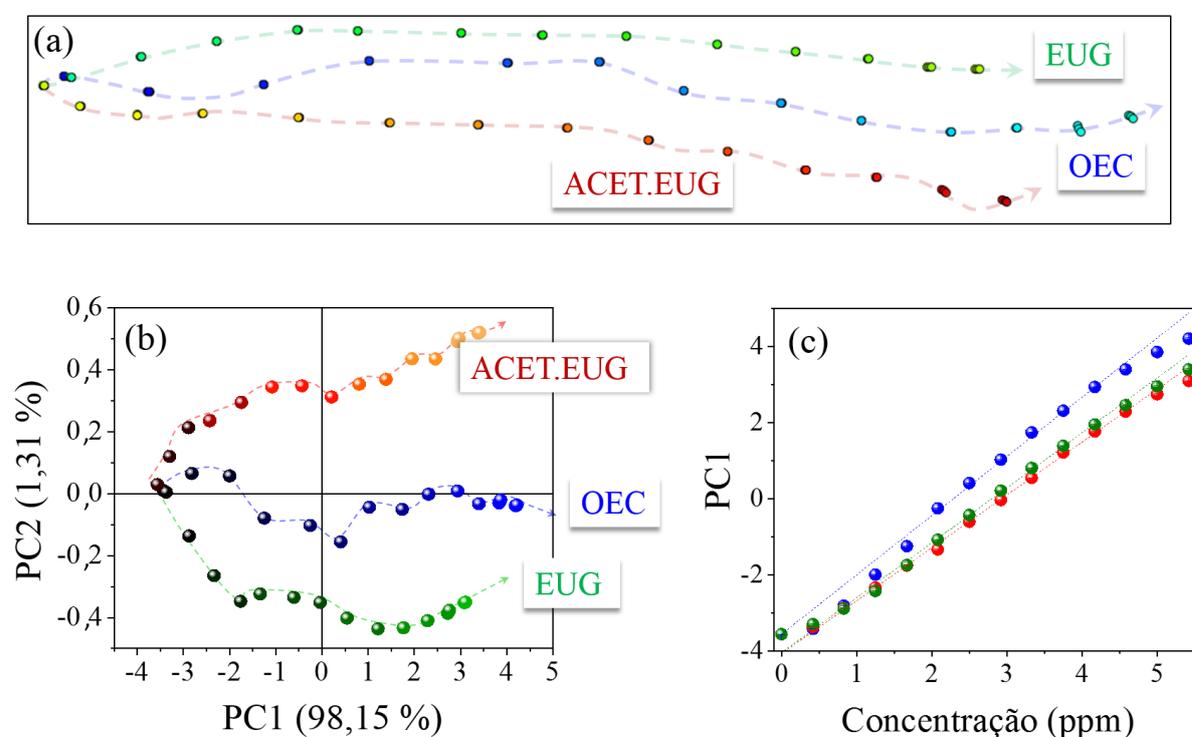
5.4 Discriminação da resposta para OEC, EUG e ACET.EUG

Para melhor ilustrar a capacidade de discriminação dos dados obtidos com o sistema de nariz eletrônico na detecção de diferentes concentrações de OEC, EUG e ACET. EUG, os valores de tensões máximas de cada unidade sensorial (S1, S2, S3, S4, S5, S6) foram analisadas utilizando as técnicas de visualização de informação PCA e IDMAP para que

assim pudesse ser projetado um novo conjunto de dados em um plano 2D como pode ser visualizado na Figura 30.

A Figura 30a mostra o IDMAP, onde cada valor de tensão das seis unidades sensoriais foram convertidas para um ponto (colorido). Os dados confirmam que o nariz eletrônico foi eficaz para detectar as diferentes porcentagens das diferentes amostras, com um coeficiente de silhueta de 0,91, de acordo com Rousseeuw (1987), o que leva a afirmar que houve uma forte discriminação das amostras.

Figura 30 - (a) IDMAP e (b) PCA das respostas de tensão dos 6 sensores na detecção das diferentes porcentagens de OEC, EUG e ACET. EUG e (c) construção da curva analítica com o primeiro componente principal.



Fonte: O autor (2020).

Para a discriminação utilizando o método de PCA, verifica-se (Figura 30 b) que houve uma ótima discriminação do OEC, EUC e ACET. EUG pela distribuição nos diferentes quadrantes do plano. Esta discriminação pode ser comprovada e explicada pelo somatório das duas componentes principais (PC1+PC2) que representam a quantidade total de informação disponibilizada no gráfico, sendo que o resultado encontrado do somatório foi de 99,46 %. É interessante notar que cada amostra ficou disposta em diferentes regiões da segunda componente principal, onde o ACET.EUG esta demonstrado no quadrante superior, o OEC na região central e o EUG no quadrante inferior do gráfico. Além disso, o nariz eletrônico foi

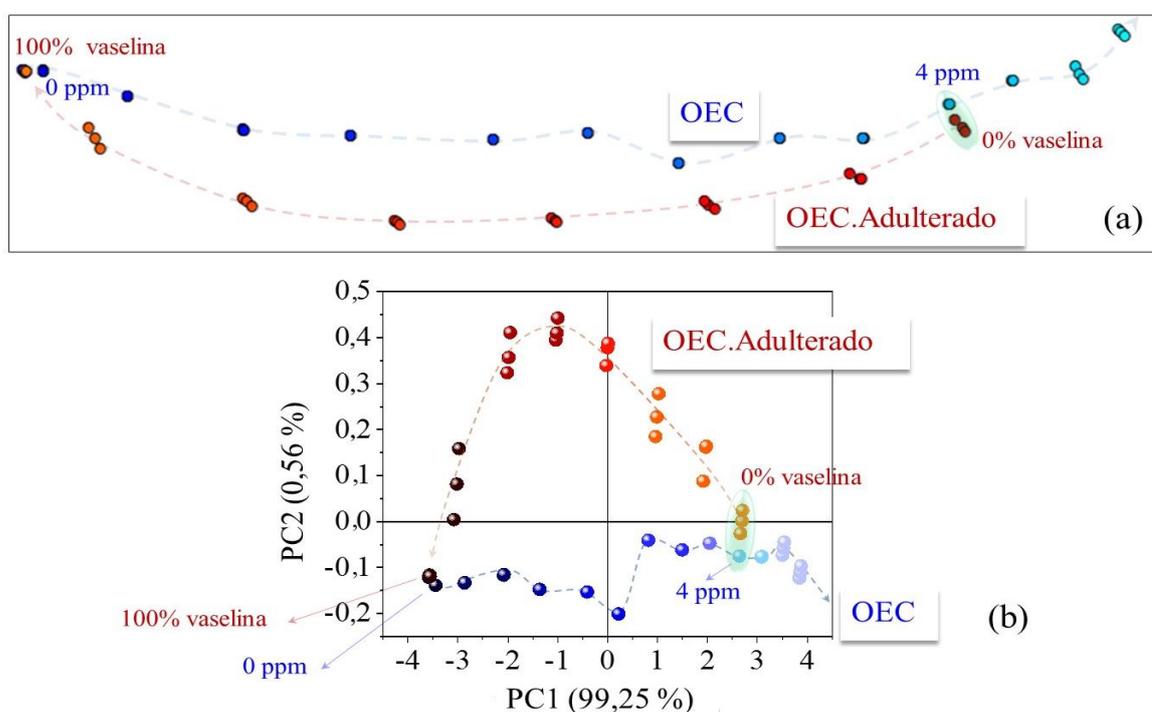
capaz de discriminar os óleos em diferentes concentrações (0 a 5,2 ppm) aumentando o valor de PC1 linearmente com a concentração, conforme mostrado na Figura 30c.

O uso de métodos de visualização de informações para análise de dados de detecção são considerados muito importantes, pois permitem a distinção das amostras (BRAUNGER et al., 2017). Ambas técnicas demonstraram forte capacidade de discriminação dos três constituintes analisados (OEC, EUG, ACET. EUG), assim como na discriminação das diferentes concentrações utilizadas, sendo que o PCA, por ser uma técnica linear, conseguiu uma maior representatividade dos dados; pelo fato de que os dados apresentarem um comportamento linear em função da concentração.

5.5 Discriminação da resposta para OEC e OEC adulterado

Os dados obtidos na detecção pelo nariz eletrônico das diferentes porcentagens (0; 3; 6; 12; 25; 50; 75; 100 %) de adulteração do OEC utilizando vaselina foram submetidos as técnicas de visualização de informação PCA e IDMAP. A Figura 31 mostra os gráficos que demonstram a ótima discriminação dos dados tanto para a técnica linear PCA (Figura 31a), como para a técnica não linear IDMAP (Figura 31b).

Figura 31 - (a) IDMAP e (b) PCA das respostas de tensão dos 6 sensores na detecção das diferentes porcentagens de adulteração do OEC.



portanto, a análise de detecção da adulteração do OEC deve ser baseada neste eixo, embora pequena, a contribuição da PC2 (0,56 %) deve ser considerada para análise.

Pelo PCA, pode-se observar que a adulteração do OEC é percebida pela mudança de quadrantes da segunda componente principal, ou seja, amostras de OEC adulteradas com vaselina encontram-se no quadrante superior, enquanto que a vaselina pura se localiza no quadrante inferior (oposto).

Observa-se também que a concentração de 4 ppm do OEC puro, assim como quando esta é utilizada na adulteração do OEC (indicada na Figura 31 como 0 % de vaselina) os pontos do OEC puro e OEC adulterado ficam próximas, pois trata-se da mesma concentração. Tanto para o PCA como para o IDMAP fica claro que os sensores conseguiram discriminar as diferentes porcentagens de vaselina adicionada ao OEC.

Rañola; Santiago; Sevilla (2016), utilizando sensores de quimiresistores baseados com camada sensitiva de diferentes polímeros condutores na detecção de diferentes tipos de óleo de coco (óleo de coco virgem, óleo de coco refinado, branqueado e desodorizado; óleo de coco virgem aromatizado, óleo de coco virgem caseiro e óleo de coco virgem rançoso), encontraram respostas com diferentes sinais para todos os sensores poliméricos, sendo estas respostas reversíveis, repetíveis e com um bom tempo de resposta. As técnicas quimiométricas como PCA e análise de agrupamento revelaram agrupamentos distintos para os diferentes óleos de coco, um fator que explica estes agrupamentos das amostras é a influência dos dopantes utilizados nos polímeros. Os autores relatam também a importância das análises multidimensionais como uma análise exploratória que reduz o número de variáveis, gerando um gráfico de pontuação de fácil visualização.

Salienta-se ainda que, as projeções multidimensional de IDMAP e PCA para análise dos dados de detecção do OEC puro demonstraram discriminação do OEC adulterado, sendo que as amostras ficaram bem distintas nos quadrantes, indicando serem métodos válidos para promoverem uma melhor visualização dos dados.

6 CONCLUSÕES

A análise cromatográfica do OEC apontou o eugenol (68,30 %) como componente majoritário, seguido pelo β - cariofileno (21,95 %), e acetato de eugenila (06,12 %).

Os filmes sensores de nanocompósitos poliméricos (PANI/MWCNT_COOH e PANI/GO) utilizando 3 diferentes dopantes permitiram identificação dos grupos funcionais, que confirmaram a estrutura molecular características dos materiais, sendo que para todos os sensores a PANI se encontrava em sua forma dopada, condutora e semicristalina. A morfologia predominante foi tubular para os filmes de PANI/MWCNT_COOH, com uma espessura variando de 2,60 a 4,42 nm, uma morfologia mais plana para a PANI/GO foi com espessura de 2,80 - 5,61 nm foi encontrada. A análise térmica demonstrou que os filmes que utilizam dopante HCl e CSA são mais termicamente estáveis. A maior área superficial encontrada foi para os MWCNT_COOH, porém quando levado em consideração o tamanho de poro os filmes de GO que tiveram os maiores valores.

Os resultados encontrados comprovaram que o nariz eletrônico foi eficiente na determinação de OEC, EUG e ACET.EUG, apresentando distinção entre as concentrações avaliadas, assim como uma boa sensibilidade e limite de detecção, com baixos tempos de resposta (menores que 13,26 s) e retorno (menores que 106,3 s), histerese menor que 2 %, reversibilidade média acima de 99 %.

O IDMAP e a PCA utilizadas como métodos de visualização de informações das respostas obtidas das detecção com o uso do nariz eletrônico mostraram uma boa discriminação das diferentes concentrações e compostos de OEC, EUG e ACET.EUG apresentando um coeficiente de silhueta de 0,91, sendo que para o PCA foi reportada uma discriminação de 99,46 %. A adulteração do OEC com diferentes porcentagens de vaselina também foram muito bem discriminadas (IDMAP, coeficiente de silhueta de 0,91 e PCA, PC1+PC2 = 99,81 %).

Os resultados, são bastante promissores, uma vez que os sensores obtidos parecem ser aptos para uso no nariz eletrônico aplicado na detecção do OEC, EUG, ACET.EUG e OEC adulterado, assim como muitas outras áreas, tais como na indústria de alimentos, química, farmacéutica, controle ambiental, diagnóstico médico, dentre outros, reduzindo assim tempo de análise e custos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões de trabalhos futuros relacionadas a aplicação de nariz eletrônico composto de sensores de gases poliméricos.

- Desenvolvimento de diferentes métodos de polimerização, utilizando diferentes polímeros e materiais para confecção das camadas sensoras;
- Avaliar diferentes substratos (vidro, politereftalato de etileno(PET)) para a confecção dos sensores;
- Analisar o efeito de outros ácidos de dopagem (ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3));
- Caracterizar os sensores de gases com filme de PANI empregando diferentes configurações de eletrodo;
- Avaliar diferentes óleos e adulterantes quanto a detecção pelo uso do nariz eletrônico;
- Avaliar a capacidade de detecção do nariz eletrônico a produtos alimentícios, farmacêuticos, químicos, controle ambiental, diagnóstico de cânceres , dentre outros compostos;
- Validar os dados experimentais utilizando um método supervisionado para validação dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFFONSO, R. da S.; RENNÓ, M. N.; SLANA, G. B. C. A.; FRANCA, T. C. C. Chemical and biological aspects of the essential oil of Indian cloves. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 2, p. 146–161, 2012. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20120012>>.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução de diretoria colegiada – RDC Nº 2, DE 15 de Janeiro de 2007**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_02_2007_COMP.pdf/c966caff-1c19-4a2f-87a6-05f7a09e940b>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. p. 1–15, 2003.
- AL-DAGHMAN, A. N. J. Optoelectronic properties of conducting polyaniline (PANI-ES/HCl). **International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)**, n. 4, 2018.
- ALMEIDA, D. A.; FONSECA, C. P.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. CF/PAni/MWNT composites material, A novel electrode to supercapacitor. In: Student posters (General) - 220th ECS Meeting, **Anais...2012**. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=d_BdDwAAQBAJ&pg=PA16&lpg=PA16&dq=1480+cm-1+quinoide+polyaniline&source=bl&ots=UpugCEKkdz&sig=ACfU3U2D7YAz7LRIU6lLUCPk8799Vfd1Sw&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKewibxIyEksLiAhVIIrkGHWTJD4gQ6AEwBXoECAkQAQ#v=onepage&q=1480+cm-1+qu>. Acesso em: 29 maio. 2019.
- ALRAMMOUZ, R.; PODLECKI, J.; ABBOUD, P.; SORLI, B.; HABCHI, R. A review on flexible gas sensors: From materials to devices. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 284, p. 209–231, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424718308100>>.
- ALVES, K. G. B.; DE MELO, E. F.; ANDRADE, C. A. S.; DE MELO, C. P. Preparation of fluorescent polyaniline nanoparticles in aqueous solutions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 1, p. 1339, 16 jan. 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11051-012-1339-x>>. Acesso em: 30 maio. 2018.
- AMELIA, B.; SAEPUDIN, E.; CAHYANA, A. H.; RAHAYU, D. U.; SULISTYONINGRUM, A. S.; HAIB, J. GC-MS analysis of clove (*Syzygium*

- aromaticum) bud essential oil from Java and Manado. In: AIP Conference Proceedings 1862, **Anais...**2017. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4991186>>.
- ANDRE, R. S.; SHIMIZU, F. M.; MIYAZAKI, C. M.; RIUL, A.; MANZANI, D.; RIBEIRO, S. J. L.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, D. S. Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 795–801, jan. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516311431>>. Acesso em: 13 mar. 2018.
- ARAFAT, M. M.; DINAN, B.; AKBAR, S. A.; HASEEB, A. S. M. A. Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review. **Sensors**, v. 12, n. 6, p. 7207–7258, 30 maio 2012. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/12/6/7207>>. Acesso em: 24 maio. 2019.
- ARFAT, Y. A.; AHMED, J.; EJAZ, M.; MULLAH, M. Polylactide/graphene oxide nanosheets/clove essential oil composite films for potential food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 194–203, 1 fev. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017328325>>. Acesso em: 3 jul. 2018.
- 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.
- ASIKIN, Y.; MAEDA, G.; TAMAKI, H.; MIZU, M.; OKU, H.; WADA, K. Cultivation line and fruit ripening discriminations of Shiikuwasha (*Citrus depressa* Hayata) peel oils using aroma compositional, electronic nose, and antioxidant analyses. **Food Research International**, v. 67, p. 102–110, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996914007054>>.
- 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. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/0809.3552>>.
- AWUZIE, C. I. Conducting Polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 4, p. 5721–5726, 1 jan. 2017.
- BABU, V. J.; VEMPATI, S.; RAMAKRISHNA, S. Conducting polyaniline-electrical charge transportation. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, n. 01, p. 1–10, 2013. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2013.41001>>.

- BACHHAV, S. G.; PATIL, D. R. Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites and its electrical percolation behavior. **American Journal of Materials Science**, v. 5, n. 4, p. 90–95, 2015.
- BAI, H.; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267–307, 7 mar. 2007. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/7/3/267/>>.
- 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>>.
- BALLEN, S. C.; GRABOSKI, A. M.; MANZOLI, A.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Monitoring aroma release in gummy candies during the storage using electronic nose. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. January 2020, p. 1–10, 4 abr. 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12161-019-01496-6>>.
- BANIASADI, H.; RAMAZANI S.A., A.; MASHAYEKHAN, S.; GHADERINEZHAD, F. Preparation of conductive polyaniline/graphene nanocomposites via in situ emulsion polymerization and product characterization. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 199–205, 1 out. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677914002732>>. Acesso em: 7 maio. 2018.
- BĂNICĂ, F.-G. Resistive gas sensors (Chemiresistors). In: **Chemical Sensors and Biosensors**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p. 246–257.
- 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.
- BARRA, G. M. .; LEYVA, M. E.; SOARES, B. G.; SENS, M. Solution-cast blends of polyaniline–DBSA with EVA copolymers. **Synthetic Metals**, v. 130, n. 3, p. 239–245, out. 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677902001157>>.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, jan. 1951. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01145a126>>.
- BARRIOS, V. A. E.; MÉNDEZ, J. R. R.; AGUILAR, N. V. P.; ESPINOSA, G. A.; RODRÍGUEZ, J. L. D. FTIR - An essential characterization technique for polymeric materials. In: **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**. [s.l.] InTech, 2012. p. 195–212.
- BEDOUI, S.; FALEH, R.; SAMET, H.; KACHOURI, A. Electronic nose system and

- principal component analysis technique for gases identification. In: 10th International Multi-Conferences on Systems, Signals & Devices 2013 (SSD13), **Anais...IEEE**, mar. 2013. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6564152/>>.
- BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555–3562, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC00800C>>.
- BHADRA, J.; POPELKA, A.; ABDULKAREEM, A.; AHMAD, Z.; TOUATI, F.; AL-THANI, N. Fabrication of polyaniline–graphene/polystyrene nanocomposites for flexible gas sensors. **RSC Advances**, v. 9, n. 22, p. 12496–12506, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C9RA00936A>>.
- BISCARO, R. S.; BOTELHO, E. C.; TAKAHASHI, M. F. K.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Estudo reológico de tintas de poliuretano Contendo PANi-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de microondas (8-12 GHz). **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 318–327, out. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282002000400016&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009. Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/vol32no3_588_04-qn09038.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2018.
- BLÁHA, M.; TRCHOVÁ, M.; BOBER, P.; MORÁVKOVÁ, Z.; ZUJOVIC, Z. D.; FILIPPOV, S. K.; PROKEŠ, J.; PILAŘ, J.; STEJSKAL, J. Structure and properties of polyaniline interacting with H-phosphonates. **Synthetic Metals**, v. 232, p. 79–86, 1 out. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677917302114>>. Acesso em: 26 fev. 2018.
- BOBER, P.; KOVÁŘOVÁ, J.; PFLEGER, J.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; NOVÁK, I.; BEREK, D. Twin carbons: The carbonization of cellulose or carbonized cellulose coated with a conducting polymer, polyaniline. **Carbon**, v. 109, p. 836–842, nov. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316307138>>.
- BORA, A.; MOHAN, K.; PEGU, D.; GOHAIN, C. B.; DOLUI, S. K. A room temperature methanol vapor sensor based on highly conducting carboxylated multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanotube composite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 253,

- p. 977–986, dez. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517312315>>.
- BOUNAAS, K.; BOUZIDI, N.; DAGHBOUCHE, Y.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M.; EL HATTAB, M. Essential oil counterfeit identification through middle infrared spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 139, p. 347–356, 1 jun. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X17311815>>. Acesso em: 3 jul. 2018.
- BRAUNGER, M.; SHIMIZU, F.; JIMENEZ, M.; AMARAL, L.; PIAZZETTA, M.; GOBBI, Â.; MAGALHÃES, P.; RODRIGUES, V.; OLIVEIRA, O.; RIUL, A. Microfluidic electronic tongue applied to soil analysis. **Chemosensors**, v. 5, n. 2, p. 14, 27 abr. 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2227-9040/5/2/14>>.
- BRNAWI, W. I.; HETTIARACHCHY, N. S.; HORAX, R.; KUMAR-PHILLIPS, G.; SEO, H.-S.; MARCY, J. Comparison of cinnamon essential oils from leaf and bark with respect to antimicrobial activity and sensory acceptability in strawberry shake. **Journal of Food Science**, v. 83, n. 2, p. 475–480, fev. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/1750-3841.14041>>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- BRUGNOLLO, E. D.; PATERNO, L. G.; LEITE, F. L.; FONSECA, F. J.; CONSTANTINO, C. J. L.; ANTUNES, P. A.; MATTOSO, L. H. C. Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 10, p. 3274–3281, mar. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060900701468X>>. Acesso em: 26 out. 2015.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>.
- BURLACHENKO, J.; KRUGLENKO, I.; SNOPOK, B.; PERSAUD, K. Sample handling for electronic nose technology: State of the art and future trends. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 222–236, set. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.007>>.
- BUTOI, B.; GROZA, A.; DINCA, P.; BALAN, A.; BARNA, V. Morphological and structural analysis of polyaniline and poly(o-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 732, dez. 2017.
- CANEVAROLO JR., S. V. Estrutura molecular dos polímeros. In: **Ciência dos polímeros**. 3º

- edição ed. São Paulo: Artliber Editor, 2010. p. 21.
- CANSIAN, R. L.; VANIN, A. B.; ORLANDO, T.; PIAZZA, S. P.; PUTON, B. M. S.; CARDOSO, R. I.; GONÇALVES, I. L.; HONAISSER, T. C.; PAROUL, N.; OLIVEIRA, D.; CANSIAN, R. L.; VANIN, A. B.; ORLANDO, T.; PIAZZA, S. P.; PUTON, B. M. S.; CARDOSO, R. I.; GONÇALVES, I. L.; HONAISSER, T. C.; PAROUL, N.; OLIVEIRA, D. Toxicity of clove essential oil and its ester eugenyl acetate against *Artemia salina*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 77, n. 1, p. 155–161, 4 jul. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-69842017000100155&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 1 jul. 2018.
- CARDOSO, M. J. R.; LIMA, M. F. S.; LENZ, D. M. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture. In: *Materials Research*, 4, **Anais...** Universidade Federal de Sao Carlos, 2007.
- CELLINI, A.; BLASIOLI, S.; BIONDI, E.; BERTACCINI, A.; BRASCHI, I.; SPINELLI, F. Potential applications and limitations of electronic nose devices for plant disease diagnosis. **Sensors**, v. 17, n. 11, p. 2596, 11 nov. 2017.
- CHAKRABORTY, G.; GUPTA, K.; RANA, D.; MEIKAP, A. K. Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrical conductivity and magnetoconductivity of polyaniline. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 035015, 2 ago. 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/2043-6262/3/i=3/a=035015?key=crossref.03802a4bfe125cfd511be605e6449851>>.
- CHATTERJEE, D.; BHATTACHARJEE, P. Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: Shelf-life and frying stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 545–550, ago. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877412005687>>. Acesso em: 1 jul. 2018.
- CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. X-ray diffraction study of doped polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 1, p. 15–18, 3 out. 1996. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819961003%2962%3A1%3C15%3A%3AAID-APP3%3E3.0.CO%3B2-V>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- CHENG, X.; KUMAR, V.; YOKOZEKI, T.; GOTO, T.; TAKAHASHI, T.; KOYANAGI, J.; WU, L.; WANG, R. Highly conductive graphene oxide/polyaniline hybrid polymer nanocomposites with simultaneously improved mechanical properties. **Composites Part**

- A: Applied Science and Manufacturing**, v. 82, p. 100–107, mar. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X15004704>>.
- CHEW, T.; DAIK, R.; HAMID, M. Thermal conductivity and specific heat capacity of dodecylbenzenesulfonic acid-doped polyaniline particles—water based nanofluid. **Polymers**, v. 7, n. 7, p. 1221–1231, 7 jul. 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/7/7/1221>>.
- CHIOU, Y.-J.; CHUNG, M.-Y.; LIN, H.-M.; LIU, H.-Y.; BORODZINSKI, A.; STOBINSKI, L.; LIN, C.-K.; KUPIEC, K. R. Synthesis and characterization of PANI-MWCNTs supported nano hybrid electrocatalysts. **Journal of Materials Science and Engineering A**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 28 fev. 2017. Disponível em: <<http://www.davidpublisher.org/index.php/Home/Article/index?id=30989.html>>.
- CICHOSZ, S.; MASEK, A.; WOLSKI, K.; ZABORSKI, M. Universal approach of cellulose fibres chemical modification result analysis via commonly used techniques. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 5, p. 2147–2162, 20 maio 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00289-018-2487-7>>. Acesso em: 27 maio. 2019.
- ÇIPLAK, Z.; YILDIZ, N.; ÇALIMLI, A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, n. 4, p. 361–370, 3 abr. 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/1536383X.2014.894025>>. Acesso em: 27 abr. 2018.
- CORTÉS-ROJAS, D. F.; DE SOUZA, C. R. F.; OLIVEIRA, W. P. Clove (*Syzygium aromaticum*): a precious spice. **Asian Pacific journal of tropical biomedicine**, v. 4, n. 2, p. 90–6, fev. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25182278>>. Acesso em: 26 jun. 2018.
- COSTA, R. C. da; SOUZA, F. G. de. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 243–249, 2014. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2014.035>>. Acesso em: 28 maio. 2019.
- CUI, H.; YAN, X.; MONASTERIO, M.; XING, F. Effects of various surfactants on the dispersion of MWCNTs–OH in aqueous solution. **Nanomaterials**, v. 7, n. 9, p. 262, 6 set. 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4991/7/9/262>>.
- DASARI, B. L.; NOURI, J. M.; BRABAZON, D.; NAHER, S. Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications. **Energy**, v. 140, p. 766–778, 1 dez. 2017. Disponível em:

- <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217314263#tb11>>. Acesso em: 6 mar. 2018.
- DE GÉA NEVES, M.; POPPI, R. J. Monitoring of adulteration and purity in coconut oil using raman spectroscopy and multivariate curve resolution. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 7, p. 1897–1905, 18 jul. 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12161-017-1093-x>>.
- DESHMUKH, S. P.; DHODAMANI, A. G.; PATIL, S. M.; MULLANI, S. B.; MORE, K. V.; DELEKAR, S. D. Interfacially Interactive Ternary Silver-Supported Polyaniline/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites for Catalytic and Antibacterial Activity. **ACS Omega**, v. 5, n. 1, p. 219–227, 14 jan. 2020. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b02526>>.
- DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p. 206–217, 1 mar. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510717303574>>. Acesso em: 15 fev. 2018.
- DHAND, C.; ARYA, S. K.; SINGH, S. P.; SINGH, B. P.; DATTA, M.; MALHOTRA, B. D. Preparation of polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite by novel electrophoretic route. **Carbon**, v. 46, n. 13, p. 1727–1735, nov. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622308003722>>.
- DHIFI, W.; BELLILI, S.; JAZI, S.; BAHLOUL, N.; MNIF, W. Essential oils' chemical characterization and investigation of some biological activities: A critical review. **Medicines (Basel, Switzerland)**, v. 3, n. 4, p. 25, 22 set. 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28930135>>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- DI ROSA, A. R.; LEONE, F.; CHELI, F.; CHIOFALO, V. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment – A review. **Journal of Food Engineering**, v. 210, p. 62–75, out. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.024>>.
- DING, S.; MAO, H.; ZHANG, W. Fabrication of DBSA-doped polyaniline nanorods by interfacial polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 5, p. 2842–2847, set. 2008.
- DISPENZA, C.; SABATINO, M. A.; DEGHIEDY, N.; CASALETTO, M. P.; SPADARO, G.; PIAZZA, S.; ABD EL-REHIM, H. A. In-situ polymerization of polyaniline in radiation functionalized polypropylene films. **Polymer**, v. 67, p. 128–138, jun. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238611500364X>>.

- DO, T. K. T.; HADJI-MINAGLOU, F.; ANTONIOTTI, S.; FERNANDEZ, X. Authenticity of essential oils. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 146–157, mar. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993614002519>>.
- DYWILI, N. R.; NTZIOUNI, A.; IKPO, C.; NDIPINGWI, M.; HLONGWA, N. W.; YONKEU, A.; MASIKINI, M.; KORDATOS, K.; IWUOHA, E. I. Graphene oxide decorated nanometal-poly(anilino-dodecylbenzene sulfonic acid) for application in high performance supercapacitors. **Micromachines**, v. 10, n. 2, p. 115, fev. 2019.
- EL-HADARY, A. E.; RAMADAN HASSANIEN, M. F. Hepatoprotective effect of cold-pressed *Syzygium aromaticum* oil against carbon tetrachloride (CCl₄)-induced hepatotoxicity in rats. **Pharmaceutical Biology**, v. 54, n. 8, p. 1364–1372, 2 ago. 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/13880209.2015.1078381>>.
- ELMORE, J. S. Extraction techniques for analysis of aroma compounds. In: **Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 31–46.
- ELNAGGAR, E. M.; KABEL, K. I.; FARAG, A. A.; AL-GAMAL, A. G. Comparative study on doping of polyaniline with graphene and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 75–83, 3 mar. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s40097-017-0217-6>>.
- 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, 31 mar. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513013646#sec0005>>. Acesso em: 15 fev. 2018.
- FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P.; COSTA, A. P. da; NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 8 jan. 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000500412&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 11 jul. 2018.
- FISAL ALESARY, H.; KHALIL ISMAIL, H.; FADHIL KHUDHAIR, A.; QASIM MOHAMMED, M. Effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 5, p. 2525–2533, 20 out. 2018. Disponível em: <<http://www.orientjchem.org/vol34no5/effects-of-dopant-ions-on-the-properties-of-polyaniline-conducting-polymer/>>.

- FORNARI, T.; VICENTE, G.; VÁZQUEZ, E.; GARCÍA-RISCO, M. R.; REGLERO, G. Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1250, p. 34–48, 10 ago. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967312006437>>. Acesso em: 3 jul. 2018.
- 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514806000903>>.
- GAIKWAD, G.; PATIL, P.; PATIL, D.; NAIK, J. Synthesis and evaluation of gas sensing properties of PANI based graphene oxide nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 218, p. 14–22, 1 abr. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510717300259>>. Acesso em: 8 maio. 2018.
- GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; DOS SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. Compósitos de Borracha natural com polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 93–97, 2007. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v17n2/v17n2a03.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
- GANCARZ, M.; WAWRZY尼亚K, J.; GAWRYSIAK-WITULSKA, M.; WIĄCEK, D.; NAWROCKA, A.; TADLA, M.; RUSINEK, R. Application of electronic nose with MOS sensors to prediction of rapeseed quality. **Measurement**, v. 103, p. 227–234, 1 jun. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224117301380>>. Acesso em: 8 fev. 2018.
- GANZERA, M.; MURAUER, A. Separation of natural products. In: **Supercritical Fluid Chromatography**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 439–460.
- 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.
- GAYLOR, R.; MICHEL, J.; THIERRY, D.; PANJA, R.; FANJA, F.; PASCAL, D. Bud, leaf and stem essential oil composition of *Syzygium aromaticum* from Madagascar, Indonesia and Zanzibar. **International Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, 31 maio 2014. Disponível em: <<http://www.sciencepubco.com/index.php/ijbas/article/view/2473>>.
- GĘBICKI, J.; SZULCZYŃSKI, B. Discrimination of selected fungi species based on their

- odour profile using prototypes of electronic nose instruments. **Measurement**, v. 116, p. 307–313, fev. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263224117307388>>.
- GEETHALAKSHMI, D.; MUTHUKUMARASAMY, N.; BALASUNDARAPRABHU, R. Effect of dopant concentration on the properties of HCl-doped PANI thin films prepared at different temperatures. **Optik**, v. 125, n. 3, p. 1307–1310, fev. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402613011777>>.
- GINIC-MARKOVIC, M.; MATISONS, J. G.; CERVINI, R.; SIMON, G. P.; FREDERICKS, P. M. Synthesis of new polyaniline/nanotube composites using ultrasonically initiated emulsion polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6258–6265, dez. 2006.
- GIZ, M.; MARANHÃO, S. L. A.; TORRESI, R. . AFM morphological study of electropolymerised polyaniline films modified by surfactant and large anions. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 6, p. 377–381, 1 jun. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248100000412>>.
- GOLDEN, W. A method for measuring infrared reflection? Absorption spectra of molecules adsorbed on low-area surfaces at monolayer and submonolayer concentrations. **Journal of Catalysis**, v. 71, n. 2, p. 395–404, out. 1981. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951781902438>>.
- 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. Disponível em: <<http://article.sapub.org/10.5923.j.ajps.20120202.02.html>>.
- GORJI-CHAKESPARI, A.; NIKBAKHT, A. M.; SEFIDKON, F.; GHASEMI-VARNAMKHASTI, M.; VALERO, E. L. Classification of essential oil composition in Rosa damascena Mill. genotypes using an electronic nose. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 4, p. 27–34, mar. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214786116300328>>.
- GORJI-CHAKESPARI, A.; NIKBAKHT, A.; SEFIDKON, F.; GHASEMI-VARNAMKHASTI, M.; BREZMES, J.; LLOBET, E. Performance Comparison of Fuzzy ARTMAP and LDA in Qualitative Classification of Iranian Rosa damascena Essential Oils by an Electronic Nose. **Sensors**, v. 16, n. 5, p. 636, 4 maio 2016. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/16/5/636>>.
- GRABOSKI, A. M.; BALLEEN, S. C.; MANZOLI, A.; SHIMIZU, F. M.; ZAKRZEWSKI, C. A.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Array of different polyaniline-based sensors for

- detection of volatile compounds in gummy candy. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 1, p. 77–87, 2018.
- GREENLER, R. G. Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, n. 1, p. 310–315, jan. 1966. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1726462>>.
- GUI, D.; LIU, C.; CHEN, F.; LIU, J. Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 172–177, jul. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214007703>>.
- GUL, H.; SHAH, A.-H. A.; KREWER, U.; BILAL, S. Study on direct synthesis of energy efficient multifunctional polyaniline–graphene oxide nanocomposite and its application in aqueous symmetric supercapacitor devices. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 118, 8 jan. 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/10/1/118>>.
- GUO, Q.; GHADIRI, R.; WEIGEL, T.; AUMANN, A.; GUREVICH, E.; ESEN, C.; MEDENBACH, O.; CHENG, W.; CHICHKOV, B.; OSTENDORF, A. Comparison of in situ and ex situ methods for synthesis of two-photon polymerization polymer nanocomposites. **Polymers**, v. 6, n. 7, p. 2037–2050, 14 jul. 2014. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/6/7/2037>>.
- HADDI, Z.; ALAMI, H.; EL BARI, N.; TOUNSI, M.; BARHOUMI, H.; MAAREF, A.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; BOUCHIKHI, B. Electronic nose and tongue combination for improved classification of Moroccan virgin olive oil profiles. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1488–1498, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996913005231>>.
- HAKKI ALMA, M.; ERTAŞ, M.; NITZ, S.; KOLLMANNNSBERGER, H. Chemical composition and content of essential oil from the bud of cultivated turkish clove (*syzygium aromaticum* L). **BioResources**, v. 2, n. 2, p. 265–269, 2007. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes_02/BioRes_02_2_265_269_Alma_ENK_Clove_Oil_Turkish.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2018.
- HAN, T.; NAG, A.; CHANDRA MUKHOPADHYAY, S.; XU, Y. Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 291, p. 107–143, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424718319769>>.
- HARDOYONO, F.; ISWANTO, B. H.; TRIYANA, K. Comparative analysis of feature extraction methods in the clustering of electronic nose response correlated with GC/MS

- analysis. In: AIP Conference Proceedings 1755, 1, **Anais...**2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4958608>>. Acesso em: 2 jul. 2018.
- HE, L.; JIA, Y.; MENG, F.; LI, M.; LIU, J. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 163, n. 2, p. 76–81, jul. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510709002219>>.
- HEREDIA-GUERRERO, J. A.; CESERACCIU, L.; GUZMAN-PUYOL, S.; PAUL, U. C.; ALFARO-PULIDO, A.; GRANDE, C.; VEZZULLI, L.; BANDIERA, T.; BERTORELLI, R.; RUSSO, D.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Antimicrobial, antioxidant, and waterproof RTV silicone-ethyl cellulose composites containing clove essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 150–158, 15 jul. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171830314X>>. Acesso em: 26 jun. 2018.
- HERRERO, J. L.; LOZANO, J.; SANTOS, J. P.; SUÁREZ, J. I. On-line classification of pollutants in water using wireless portable electronic noses. **Chemosphere**, v. 152, p. 107–116, jun. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516302685>>.
- HOHNHOLZ, D.; MACDIARMID, A. G. Line patterning of conducting polymers: New horizons for inexpensive, disposable electronic devices. **Synthetic Metals**, v. 121, n. 1–3, p. 1327–1328, mar. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677900006329>>. Acesso em: 5 jun. 2018.
- HOSSAIN, M. A.; HARBI, S. R. AL; WELI, A. M.; AL-RIYAMI, Q.; AL-SABAHI, J. N. Comparison of chemical constituents and antimicrobial activities of three essential oils from three different brands' clove samples collected from Gulf region. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 4, n. 4, p. 262–268, ago. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2222180814605703>>.
- HU, H.; ZHAO, B.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13838–13842, dez. 2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp035719i>>.
- HUANG, L.; LIU, H.; ZHANG, B.; WU, D. Application of electronic nose with multivariate analysis and sensor selection for botanical origin identification and quality determination of honey. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 2, p. 359–370, 18 fev. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11947-014-1407-6>>.

- HÜBERT, T.; DETJENS, M.; TIEBE, C. Response time measurement of hydrogen sensors. In: Int Conf Hydrogen Saf (September 11–13, 2017), Hamburg. **Anais...** Hamburg: Paper ID 211, 2017. Disponível em: <https://www.hysafe.info/wp-content/uploads/2017_papers/211.pdf>. Acesso em: 6 set. 2019.
- HUSSAIN, N. H. I.; MUSTAFA, M. K.; ASMAN, S. Synthesis of PANI/Iron (II, III) oxide hybrid nanocomposites using solgel method. **Journal of Science and Technology**, v. 10, n. 1, p. 1–4, 1 jun. 2018. Disponível em: <<http://penerbit.uthm.edu.my/ojs/index.php/JST/article/view/2005/1445>>.
- HUSSAIN, T.; JABEEN, S.; SHEHZAD, K.; MUJAHID, A.; AHMAD, M. N.; FAROOQI, Z. H.; RAZA, M. H. Polyaniline/silver decorated-MWCNT composites with enhanced electrical and thermal properties. **Polymer Composites**, v. 39, n. S3, p. E1346–E1353, jun. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.24219>>.
- IBÁÑEZ-REDÍN, G.; FURUTA, R. H. M.; WILSON, D.; SHIMIZU, F. M.; MATERON, E. M.; ARANTES, L. M. R. B.; MELENDEZ, M. E.; CARVALHO, A. L.; REIS, R. M.; CHAUR, M. N.; GONÇALVES, D.; OLIVEIRA JR, O. N. Screen-printed interdigitated electrodes modified with nanostructured carbon nano-onion films for detecting the cancer biomarker CA19-9. **Materials Science and Engineering: C**, v. 99, p. 1502–1508, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493118329680>>.
- IBRAHIM, K. A. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2668–S2674, maio 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187853521300350X>>.
- IBRAHIM, N. I.; WASFI, A. S. A comparative study of polyaniline/MWCNT with polyaniline/SWCNT nanocomposite films synthesized by microwave plasma polymerization. **Synthetic Metals**, v. 250, p. 49–54, abr. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677918306209>>.
- IMRAN, S. M.; KIM, Y.; SHAO, G. N.; HUSSAIN, M.; CHOA, Y.; KIM, H. T. Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 3, p. 1328–1335, fev. 2014.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Óleos e gorduras. . 2008, p. 595–629.
- IUPAC. Compendium of chemical terminology gold book. 2014.
- JAIROCE, C. F.; TEIXEIRA, C. M.; NUNES, C. F. P.; NUNES, A. M.; PEREIRA, C. M. P.; GARCIA, F. R. M. Insecticide activity of clove essential oil on bean weevil and maize

- weevil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 72–77, jan. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662016000100072&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- JANATA, J. Introduction to sensors. In: **Principles of chemical sensors**. 2. ed. Boston, MA: Springer US, 2009. p. 1–11.
- JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, n. 1, p. 89–94, abr. 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979702001765>>. Acesso em: 4 jun. 2019.
- JUNQUEIRA, G. M. A.; MENDONÇA, J. P. A.; LIMA, A. H.; QUIRINO, W. G.; SATO, F. Enhancement of nonlinear optical properties of graphene oxide-based structures: push–pull models. **RSC Advances**, v. 6, n. 97, p. 94437–94450, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA18314J>>.
- KANG, S.-T.; SEO, J.-Y.; PARK, S.-H. The characteristics of CNT/cement composites with acid-treated MWCNTs. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–9, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/amse/2015/308725/>>.
- 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. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/14/6/10042/>>.
- KAPADIYA, S. M.; PARIKH, J.; DESAI, M. A. A greener approach towards isolating clove oil from buds of *Syzygium aromaticum* using microwave radiation. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 626–632, 1 fev. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017308920>>. Acesso em: 3 jul. 2018.
- KAR, P.; CHOUDHURY, A. Electrical and dielectric properties of polyaniline doped with carboxyl-functionalized multiwalled carbon nanotube. **Advances in Polymer Technology**, v. 32, n. S1, p. E760–E770, mar. 2013a. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adv.21319>>.
- KAR, P.; CHOUDHURY, A. Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 25–33, jul. 2013b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400513003821>>.

- KAUSAR, A.; MEER, S.; IQBAL, T. Structure, morphology, thermal, and electro-magnetic shielding properties of polystyrene microsphere/polyaniline/multi-walled carbon nanotube nanocomposite. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 33, n. 3, p. 262–289, 18 jul. 2017. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/8756087916663813>>.
- KAZEMI, S. H.; KIANI, M. A.; MOHAMADI, R.; ESKANDARIAN, L. Metal-polyaniline nanofibre composite for supercapacitor applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 37, n. 5, p. 1001–1006, 20 ago. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12034-014-0037-y>>.
- KHEAWFU, K.; PIKULKAEW, S.; RADES, T.; MÜLLERTZ, A.; OKONOJI, S. Development and characterization of clove oil nanoemulsions and self-microemulsifying drug delivery systems. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 46, p. 330–338, ago. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1773224718300169>>.
- KHENBLOUCHE, A.; BECHKI, D.; GOUAMID, M.; CHARRADI, K.; SEGNI, L.; HADJADJ, M.; BOUGHALI, S. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from Retama raetam stems. **Polímeros**, v. 29, n. 1, 18 mar. 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282019000100402&lng=en&tlng=en>.
- KIANI, S.; MINAEI, S.; GHASEMI-VARNAMKHAJASTI, 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1695403312003116>>.
- KIM, E. Effects of binary doping on chiroptical, electrochemical, and morphological properties of chiral polyaniline. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 59, n. 5, p. 423–428, out. 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.
- KONG, P.; LIU, P.; GE, Z.; TAN, H.; PEI, L.; WANG, J.; ZHU, P.; GU, X.; ZHENG, Z.; LI, Z. Conjugated HCl-doped polyaniline for photocatalytic oxidative coupling of amines under visible light. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 753–761, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CY02280A>>.
- KONYUSHENKO, E. N.; KAZANTSEVA, N. E.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁŘOVÁ, J.; SAPURINA, I.; TOMISHKO, M. M.; DEMICHEVA, O. V.; PROKEŠ,

- J. Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 3–4, p. 231–240, fev. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885307007354>>.
- KOUROSH KALANTAR-ZADEH. Sensors characteristics. In: **Sensors : an introductory course**. Boston, MA: John Wiley & Sons Inc, 2013. p. 11–27.
- KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 1 nov. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000699>>. Acesso em: 2 mar. 2018.
- KUMARI, S.; PUNDIR, S.; PRIYA, P.; JEENA, G.; PUNETHA, A.; CHAWLA, K.; FIRDOS JAFAREE, Z.; MONDAL, S.; YADAV, G. EssOilDB: a database of essential oils reflecting terpene composition and variability in the plant kingdom. **Database : the journal of biological databases and curation**, v. 2014, p. 1–12, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25534749>>. Acesso em: 28 jun. 2018.
- KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; BIKIARIS, D. N.; MITROPOULOS, A. C. Graphene composites as dye adsorbents: Review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 75–88, 1 jan. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876217306093>>. Acesso em: 2 mar. 2018.
- LAI, J.; YI, Y.; ZHU, P.; SHEN, J.; WU, K.; ZHANG, L.; LIU, J. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 782, p. 138–153, 1 dez. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157266571630563X>>. Acesso em: 21 fev. 2018.
- LAKARD, B.; CARQUIGNY, S.; SEGUT, O.; PATOIS, T.; LAKARD, S. Gas sensors based on electrodeposited polymers. **Metals**, v. 5, n. 3, p. 1371–1386, 29 jul. 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2075-4701/5/3/1371>>.
- LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 150, 23 abr. 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/9/4/150>>.
- LEE, C.-T.; WANG, Y.-S. High-performance room temperature NH₃ gas sensors based on polyaniline-reduced graphene oxide nanocomposite sensitive membrane. **Journal of**

- Alloys and Compounds**, v. 789, p. 693–696, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819309314>>.
- LEE, E.; KIM, E. Substituent effects on conformational changes in (+)-CSA doped polyaniline derivatives. **Substituent Effects on Conformational Changes Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 34, n. 7, p. 2111, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.201300071>>. Acesso em: 8 jul. 2019.
- LEE, S. P. Electrodes for semiconductor gas sensors. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 17, n. 4, p. 1–19, 25 mar. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28346349>>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- LEEPER, C. M.; NEAL, M. D.; MCKENNA, C.; BILLIAR, T.; GAINES, B. A. Principal component analysis of coagulation assays in severely injured children. **Surgery**, v. 163, n. 4, p. 827–831, 13 abr. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039606017306712>>. Acesso em: 8 mar. 2018.
- LI, X.; ZHONG, Q.; ZHANG, X.; LI, T.; HUANG, J. In-situ polymerization of polyaniline on the surface of graphene oxide for high electrochemical capacitance. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 348–352, jun. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609015000991>>.
- LI, Y.; ZHANG, C.; PAN, S.; CHEN, L.; LIU, M.; YANG, K.; ZENG, X.; TIAN, J. Analysis of chemical components and biological activities of essential oils from black and white pepper (*Piper nigrum* L.) in five provinces of southern China. **LWT**, v. 117, n. 108644, p. 1–9, jan. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643819309867>>.
- LIAS, S.; MOHAMAD ALI, N. A.; JAMIL, M.; TOLMANAN, M. S. Y.; MISMAN, M. A. A study on the application of electronic nose coupled with DFA and statistical analysis for evaluating the relationship between sample volumes versus sensor intensity of agarwood essential oils blending ratio. **MATEC Web of Conferences**, v. 201, n. 02008, p. 1–6, 14 set. 2018. Disponível em: <<https://www.matec-conferences.org/10.1051/mateconf/201820102008>>.
- LIMA, A. H.; MENDONÇA, J. P.; DUARTE, M.; STAVALE, F.; LEGNANI, C.; DE CARVALHO, G. S. G.; MACIEL, I. O.; SATO, F.; FRAGNEAUD, B.; QUIRINO, W. G. Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. **Organic Electronics**, v. 49, p. 165–173, out. 2017. Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119917302550>>.
- LIN, C.-H.; LIN, S. H.; LIN, C.-C.; LIU, Y.-C.; CHEN, C.-J.; CHU, C.-L.; HUANG, H.-C.; LIN, M.-K. Inhibitory effect of clove methanolic extract and eugenol on dendritic cell functions. **Journal of Functional Foods**, v. 27, p. 439–447, dez. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1756464616303048>>. Acesso em: 1 jul. 2018.
- LINDFORS, T.; BOEVA, Z. A.; LATONEN, R.-M. Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide. **RSC Adv.**, v. 4, n. 48, p. 25279–25286, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA03423F>>.
- LIU, M.; REN, S. P.; ZHANG, R. Y.; XUE, Z. Y.; MA, C. R.; YIN, M. L.; XU, X.; BAO, S. Y.; CHEN, C. L. Gas sensing properties of epitaxial LaBaCo₂O_{5.5+δ} thin films. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 10784, 6 set. 2015. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep10784>>.
- LOBOV, I. A.; DAVLETKILDEEV, N. A.; SOKOLOV, D. V. AFM study of the supramolecular transformation of polyaniline and polyaniline/carbon nanotubes composite upon doping with dodecylbenzenesulfonic acid in the presence of a solvent. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 256, p. 012017, out. 2017. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1757-899X/256/i=1/a=012017?key=crossref.328c5a83413b3211f5a76f734d5a11b3>>.
- LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 712A-724A, 22 jun. 1983. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00258a001>>.
- 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877414003276>>.
- LUCEÑO-SÁNCHEZ, J. A.; MATIES, G.; GONZALEZ-ARELLANO, C.; DÍEZ-PASCUAL, A. M. Synthesis and characterization of graphene oxide derivatives via functionalization reaction with hexamethylene diisocyanate. **Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 8, 30 ago. 2018. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2504-3900/3/1/8>>.
- MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317, 1989. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=dc9898800317>>.

- MAJCHRZAK, T.; WOJNOWSKI, W.; DYMERSEKI, T.; GĘBICKI, J.; NAMIEŚNIK, J. Electronic noses in classification and quality control of edible oils: A review. **Food Chemistry**, v. 246, p. 192–201, 25 abr. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461731806X>>. Acesso em: 8 fev. 2018.
- MALPANI, D.; MAJUMDER, A.; SAMANTA, P.; SRIVASTAVA, R. K.; NANDAN, B. Supramolecular route for enhancing polymer electrospinnability. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15666–15678, 30 nov. 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b02029>>.
- MAMATHA, B. S.; PRAKASH, M.; NAGARAJAN, S.; BHAT, K. K. Evaluation of the flavor quality of pepper (*Piper Nigrum* L.) cultivars by GC-MS, electronic nose and sensory analysis techniques. **Journal of Sensory Studies**, v. 23, n. 4, p. 498–513, ago. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1745-459X.2008.00168.x>>. Acesso em: 2 jul. 2018.
- 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.
- MANIWA, Y.; MATSUDA, K.; KYAKUNO, H.; OGASAWARA, S.; HIBI, T.; KADOWAKI, H.; SUZUKI, S.; ACHIBA, Y.; KATAURA, H. Water-filled single-wall carbon nanotubes as molecular nanovalves. p. 135–141, 2007.
- MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R. T.; CORREA, A.; ALVES, W.; LEITE, F.; HERRMANN, P. Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness. **Sensors**, v. 11, n. 12, p. 6425–6434, 17 jun. 2011. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/11/6/6425/htm>>.
- MARKETWATCH. **Clove oil market 2019 - Global industry demand status with recent trends, size and share analysis by with top players forecast to 2025 - MarketWatch**. Disponível em: <<https://www.marketwatch.com/press-release/clove-oil-market-2019-global-industry-demand-status-with-recent-trends-size-and-share-analysis-by-with-top-players-forecast-to-2025-2019-11-13>>. Acesso em: 6 mar. 2020.
- MATTOSO, L. H. C. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. **Quimica Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.
- MAZZEU, M. A. C.; FARIA, L. K.; CARDOSO, A. D. M.; GAMA, A. M.; BALDAN, M. R.; GONÇALVES, E. S.; MAZZEU, M. A. C.; FARIA, L. K.; CARDOSO, A. de M.; GAMA, A. M.; BALDAN, M. R.; GONÇALVES, E. S. Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale. **Journal of Aerospace**

- Technology and Management**, v. 9, n. 1, p. 39–47, 28 fev. 2017. Disponível em: <<http://www.jatm.com.br/ojs/index.php/jatm/article/view/726>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Introdução aos polímeros condutores. In: **Uso de Polímeros Condutores em Sensores**. 2. ed. [s.l: s.n.]p. 62–77.
- MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140252>>. Acesso em: 11 jul. 2018.
- 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.
- MELAD, O.; JARUR, M. Studies on the effect of doping agent on the structure of polyaniline. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 10, n. 1, p. 41–44, 15 mar. 2016. Disponível em: <<http://science2016.lp.edu.ua/chcht/studies-effect-doping-agent-structure-polyaniline>>.
- MENDELSON, R.; MAO, G.; FLACH, C. R. Infrared reflection–absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid–protein interaction in Langmuir films. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, v. 1798, n. 4, p. 788–800, abr. 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20004639>>. Acesso em: 13 jun. 2019.
- MENDES, L. C.; FALCO, A. P. S.; PINHO, M. S.; MARQUES, P. O. Sulfonated polyaniline: influence of sulfonation routes on its thermal and structural characteristics. **Materials Research**, v. 14, n. 4, p. 466–471, dez. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392011000400007&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 26 fev. 2018.
- MISHRA, S. K.; TRIPATHI, S. N.; CHOUDHARY, V.; GUPTA, B. D. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 199, p. 190–200, ago. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514003852>>.
- MITRA, M.; KULSI, C.; CHATTERJEE, K.; KARGUPTA, K.; GANGULY, S.; BANERJEE, D.; GOSWAMI, S. Reduced graphene oxide-polyaniline composites—synthesis, characterization and optimization for thermoelectric applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 31039–31048, 2015. Disponível em:

- <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA01794G>>.
- MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S.-J.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, jan. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X14001762>>.
- MITTAL, H.; KUMAR, A.; KHANUJA, M. In-situ oxidative polymerization of aniline on hydrothermally synthesized MoSe₂ for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 836–845, fev. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319610319300213>>.
- 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861708004293>>.
- 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.
- MOHAMAD, N. R.; MARZUKI, N. H. C.; BUANG, N. A.; HUYOP, F.; WAHAB, R. A. An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes. **Biotechnology, biotechnological equipment**, v. 29, n. 2, p. 205–220, 4 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26019635>>. Acesso em: 13 abr. 2018.
- MOLAPO, K. M.; NDANGILI, P. M.; AJAYI, R. F.; MBAMBISA, G.; MAILU, S. M.; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; BAKER, P.; IWUOHA, E. I. Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 7, p. 11859–11875, 2012. Disponível em: <www.electrochemsci.org>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- MOSTAFAEI, A.; ZOLRIASATEIN, A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 4, p. 273–280, 1 ago. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007112000792>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- MOULIK, S. Construction. In: **Project engineering and management textbook**. [s.l.] Authorhouse, 2012. p. 195.
- MURALIKRISHNA, S.; NAGARAJU, D. H.; BALAKRISHNA, R. G.; SURAREUNGCHAI, W.; RAMAKRISHNAPPA, T.; SHIVANANDAREDDY, A. B.

- Hydrogels of polyaniline with graphene oxide for highly sensitive electrochemical determination of lead ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 990, p. 67–77, out. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267017310516>>.
- NGUYEN, V. H.; LAMIEL, C.; KHARISMADEWI, D.; TRAN, V. C.; SHIM, J.-J. Covalently bonded reduced graphene oxide/polyaniline composite for electrochemical sensors and capacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 758, p. 148–155, 1 dez. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665715301624?via%3Dihub>>. Acesso em: 1 mar. 2018.
- OGURTSOV, N. A.; NOSKOV, Y. V.; BLIZNYUK, V. N.; ILYIN, V. G.; WOJKIEWICZ, J.-L.; FEDORENKO, E. A.; PUD, A. A. Evolution and interdependence of structure and properties of nanocomposites of multiwall carbon nanotubes with polyaniline. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 1, p. 230–242, jan. 2016.
- OLIVEIRA, R. A. de; REIS, T. V.; SACRAMENTO, C. K. do; DUARTE, L. P.; OLIVEIRA, F. F. de. Constituintes químicos voláteis de especiarias ricas em eugenol. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, n. 3, p. 771–775, set. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-695X2009000500020&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 3 jul. 2018.
- OSORIO-FUENTE, J. E.; GÓMEZ-YÁÑEZ, C.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, M. de los Á.; PÉREZ-MORENO, F. Camphor sulfonic acid-hydrochloric acid codoped polyaniline/polyvinyl alcohol composite: synthesis and characterization. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 52–58, 2014. Disponível em: <<http://www.jmcs.org.mx/PDFS/V58/1/08 JMCS13033 Camphor sulfonic.pdf>>.
- OSPINA, J. D.; TOVAR, C. D. G.; FLORES, J. C. M.; OROZCO, M. S. S. Relationship between refractive index and thymol concentration in essential oils of *Lippia Origanoides* Kunth. **Anim. Sci., ex Agro-Ciencia**, v. 32, n. 2, p. 127,133, 2016. Disponível em: <https://scielo.conicyt.cl/pdf/chjaasc/v32n2/art_06.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- OUEINY, C.; BERLIOZ, S.; PERRIN, F.-X. Carbon nanotube–polyaniline composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 707–748, abr. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013001068>>.
- PANDEY, S. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 4, p. 431–453, 1 dez. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468217916301630>>. Acesso em: 18

- jun. 2019.
- PARMAR, M.; BALAMURUGAN, C.; LEE, D.-W. PANI and Graphene/PANI nanocomposite films—comparative toluene gas sensing behavior. **Sensors**, v. 13, n. 12, p. 16611–16624, 3 dez. 2013. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/13/12/16611/>>.
- 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. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500048&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.
- 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. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.201100242>>.
- PATTANANUWAT, P.; AHT-ONG, D. Electrochemical Synthesis of Sensitive Layer of Polyaniline: Effects of Acid Doping on Ethylene Gas Sensing. **Materials Science Forum**, v. 654–656, p. 2285–2288, jun. 2010. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=23094369>>. Acesso em: 26 out. 2015.
- PAULOVICH, F. V.; MORAES, M. L.; MAKI, R. M.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N.; DE OLIVEIRA, M. C. F. Information visualization techniques for sensing and biosensing. **The Analyst**, v. 136, n. 7, p. 1344, 2011. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c0an00822b>>.
- PENKOVA, T. G. Principal component analysis and cluster analysis for evaluating the natural and anthropogenic territory safety. **Procedia Computer Science**, v. 112, p. 99–108, 1 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877050917315363>>. Acesso em: 13 abr. 2018.
- PERIS, M.; ESCUDER-GILABERT, L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration. **Trends in Food Science & Technology**, v. 58, p. 40–54, dez. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.014>>.
- 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. Disponível em: <<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/299352a0>>.
- 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. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11814-015-0122-y>>.
- 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**, v. 167, p. 77–86, dez. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877415000862>>.
- 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.
- POCHIVALOV, K. V.; BASKO, A. V.; SHILOV, A. N.; LEBEDEVA, T. N.; ILYASOVA, A. V.; SHANDRYUK, G. A.; KUDRYAVTSEV, Y. V. Thermal and optical studies on the compositions of low-density polyethylene with highly refined mineral oil. **Thermochimica Acta**, v. 669, p. 45–51, 10 nov. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603118305318>>. Acesso em: 27 jun. 2019.
- POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, jan. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110010372>>.
- PRADHAN, A. K.; SWAIN, S. K. Electrical conductivity and oxygen permeability of polyacrylonitrile/multiwalled carbon nanotubes composites. **Polymer Composites**, v. 33, n. 7, p. 1114–1119, jul. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.22239>>.
- PRAKASH, A.; BASKARAN, R.; PARAMASIVAM, N.; VADIVEL, V. Essential oil based nanoemulsions to improve the microbial quality of minimally processed fruits and vegetables: A review. **Food Research International**, v. 111, p. 509–523, 1 set. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996918304356>>. Acesso em: 3 jul. 2018.
- PRIYANKA, D.; DENKATESH, K. S. Synthesis, characterization and electrical properties of polyaniline doped with different acids. **Journal of Engineering Research and Applications www.ijera.com**, v. 5, n. 123, p. 2248–962253, 2015. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/4f2d/03ae09afd005025b92bdf368617b8f4e634d.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- PROMPHET, N.; RATTANARAT, P.; RANGKUPAN, R.; CHAILAPAKUL, O.;

- RODTHONGKUM, N. An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 526–534, 1 fev. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514013380>>. Acesso em: 1 mar. 2018.
- QIU, B.; XU, C.; SUN, D.; WANG, Q.; GU, H.; ZHANG, X.; WEEKS, B. L.; HOPPER, J.; HO, T. C.; GUO, Z.; WEI, S. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 7–14, abr. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214015645>>.
- RAHMAN, S. M. A.; VAN, T. C.; HOSSAIN, F. M.; JAFARI, M.; DOWELL, A.; ISLAM, M. A.; NABI, M. N.; MARCHESE, A. J.; TRYNER, J.; RAINEY, T.; RISTOVSKI, Z. D.; BROWN, R. J. Fuel properties and emission characteristics of essential oil blends in a compression ignition engine. **Fuel**, v. 238, p. 440–453, fev. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236118318660>>.
- RANA, I. S.; RANA, A. S.; RAJAK, R. C. Evaluation of antifungal activity in essential oil of the *Syzygium aromaticum* (L.) by extraction, purification and analysis of its main component eugenol. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 4, p. 1269–1277, dez. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-83822011000400004&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 27 jun. 2018.
- RANGEL-VAZQUEZ, N.-A.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, C.; FELIX, F. R. Spectroscopy analyses of polyurethane/polyaniline IPN using computational simulation (Amber, MM+ and PM3 method). **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 453–463, ago. 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000400008&lng=en&tlng=en>.
- 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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914015302460>>.
- RASHID, F. N. A.; MAAMOR, H. N.; ZAKARIA, N. Z. I.; YUSUF, N.; ADNAN, K. A. K.; ZAKARIA, A.; KAMARUDIN, L. M.; SHAKAFF, A. Y. M. Electronic nose as the rapid technique for aroma assesment of vegetable oils. In: 2013 IEEE Conference on Wireless Sensor (ICWISE), **Anais...IEEE**, dez. 2013. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6728794/>>.
- RIAZ, A. Effect of polymerization of aniline on thermal stability, electrical conductivity and

- band gap of graphene oxide/polyaniline nanocomposites. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 1785–1796, mar. 2017. Disponível em: <www.electrochemsci.org>. Acesso em: 5 jun. 2019.
- RIVAS, G. A.; RODRÍGUEZ, M. C.; RUBIANES, M. D.; GUTIERREZ, F. A.; EGUÍLAZ, M.; DALMASSO, P. R.; PRIMO, E. N.; TETTAMANTI, C.; RAMÍREZ, M. L.; MONTEMERLO, A.; GALLAY, P.; PARRADO, C. Carbon nanotubes-based electrochemical (bio)sensors for biomarkers. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 566–588, dez. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352940717303086>>.
- RIYAJAN, S.-A. Green natural fibre reinforced natural rubber composites. In: THOMAS, S.; HAN CHAN, C.; POTHEN, L.; JOY, J.; MARIA, H. (Ed.). **Natural Rubber Materials**. Polymer Chemistry Series. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. 2p. 360.
- ROUSSEUW, P. J. Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 20, p. 53–65, nov. 1987. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0377042787901257>>.
- ROY, A.; RAY, A.; SADHUKHAN, P.; NASKAR, K.; LAL, G.; BHAR, R.; SINHA, C.; DAS, S. Polyaniline-multiwalled carbon nanotube (PANI-MWCNT): Room temperature resistive carbon monoxide (CO) sensor. **Synthetic Metals**, v. 245, p. 182–189, 1 nov. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677918303102#eq0015>>. Acesso em: 15 jun. 2019.
- RUSSO, M.; SERRA, D.; SURACI, F.; POSTORINO, S. Effectiveness of electronic nose systems to detect bergamot (Citrus bergamia Risso et Poiteau) essential oil quality and genuineness. **Journal of Essential Oil Research**, v. 24, n. 2, p. 137–151, abr. 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10412905.2012.659530>>. Acesso em: 2 jul. 2018.
- SAINI, D.; BASU, T. Synthesis and characterization of nanocomposites based on polyaniline-gold/graphene nanosheets. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 4, p. 467–479, 2 dez. 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13204-012-0059-y>>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- SAINI, P.; ARORA, M.; ARYA, S. K.; TAWALE, J. S. Effect of controlled doping on electrical properties and permittivity of PTSA doped polyanilines and their EMI shielding performance. v. 52, n. 3, p. 175–182, 2014.
- SAINI, P.; CHOUDHARY, V.; SINGH, B. P.; MATHUR, R. B.; DHAWAN, S. K.

- Polyaniline–MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2–3, p. 919–926, fev. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058408006597>>.
- SANAEIFAR, A.; ZAKIDIZAJI, H.; JAFARI, A.; GUARDIA, M. de la. Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 257–271, dez. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993617302005>>.
- SANCHES, E. A.; DA SILVA, J. M. S.; DE O. FERREIRA, J. M.; SOARES, J. C.; DOS SANTOS, A. L.; TROVATI, G.; FERNANDES, E. G. R.; MASCARENHAS, Y. P. Nanostructured Polyaniline Emeraldine-base form (EB-PANI): a structural investigation for different neutralization times. **Journal of Molecular Structure**, v. 1074, p. 732–737, set. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286014005456>>.
- SÁNCHEZ, J. A. L.; DÍEZ-PASCUAL, A. M.; CAPILLA, R. P.; DÍAZ, P. G. The effect of hexamethylene diisocyanate-modified graphene oxide as a nanofiller material on the properties of conductive polyaniline. **Polymers**, v. 11, n. 6, p. 1032, 11 jun. 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/11/6/1032>>.
- SANTOS, A.; PADUAN, R. H.; GAZIN, Z. C.; JACOMASSI, E.; D’OLIVEIRA, P. S.; CORTEZ, D. A. G.; CORTEZ, L. E. R. Determinação do rendimento e atividade antimicrobiana do óleo essencial de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf em função de sazonalidade e consorciamento. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, n. 2a, p. 436–441, jun. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-695X2009000300017&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- SANTOS, J. P.; LOZANO, J.; ALEIXANDRE, M. Electronic noses applications in beer technology. In: **Brewing Technology**. [s.l.] InTech, 2017. p. 177–200.
- SCHIMIDT, E.; WANNER, J. Adulteration of essential oils. In: BASER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. (Ed.). **Handbook of essential oils: science, technology, and applications**. Second edi ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2015. p. 707–746.
- SEBAALY, C.; JRAIJ, A.; FESSI, H.; CHARCOSSET, C.; GREIGE-GERGES, H. Preparation and characterization of clove essential oil-loaded liposomes. **Food Chemistry**, v. 178, p. 52–62, 1 jul. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615000692>>. Acesso em: 4 jul. 2018.

- SHAHROKHIAN, S.; SABERI, R.-S. Voltammetric determination of acetaminophen in the presence of codeine and ascorbic acid at layer-by-layer MWCNT/Hydroquinone sulfonic acid-overoxidized polypyrrole modified glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–10, 2011. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijelc/2011/764294/>>.
- SHI, J.; SONG, W. Sparse principal component analysis with measurement errors. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 175, p. 87–99, 1 ago. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378375816000422>>. Acesso em: 8 mar. 2018.
- SHIMIZU, F. M.; PASQUALETI, A. M.; TODÃO, F. R.; DE OLIVEIRA, J. F. A.; VIEIRA, L. C. S.; GONÇALVES, S. P. C.; DA SILVA, G. H.; CARDOSO, M. B.; GOBBI, A. L.; MARTINEZ, D. S. T.; OLIVEIRA, O. N.; LIMA, R. S. Monitoring the surface chemistry of functionalized nanomaterials with a microfluidic electronic tongue. **ACS Sensors**, v. 3, n. 3, p. 716–726, 23 mar. 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.8b00056>>.
- SHINDE, S. S.; KHER, J. A. A review on polyaniline and its noble metal composites. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (An ISO Certified Organization)**, v. 3297, n. 9, p. 16570–16576, 2007. Disponível em: <www.ijirset.com>. Acesso em: 21 fev. 2018.
- SHYAA, A. A.; HASAN, O. A.; ABBAS, A. M. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 101–107, jan. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319610312000038>>.
- SILVA, J. E. P. da; TORRESI, S. I. C. de; TEMPERINI, M. L. A. Redox behavior of crosslinked polyaniline films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 91–94, fev. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532000000100016&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 29 maio. 2019.
- SILVA, J. S.; DE BARROS, A.; CONSTANTINO, C. J. L.; SIMOES, F. R.; FERREIRA, M. Layer-by-layer films based on carbon nanotubes and polyaniline for detecting 2-Chlorophenol. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 6586–6592, 1 set. 2014. Disponível em: <<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1533-4880&volume=14&issue=9&spage=6586>>.

- SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. a.; MENEGUZZI, Á. Filme autoportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas. **Polímeros**, v. 22, p. 288–294, 2012.
- SILVESTRI, J. D. F.; PAROUL, N.; CZYEWski, E.; LERIN, L.; ROTAVA, I.; CANSIAN, R. L.; MOSSI, A.; TONIAZZO, G.; OLIVEIRA, D. de; TREICHEL, H. Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 589–594, out. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-737X2010000500004&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 26 jun. 2018.
- SINGAMANENI, S.; LEMIEUX, M. C.; LANG, H. P.; GERBER, C.; LAM, Y.; ZAUSCHER, S.; DATSKOS, P. G.; LAVRIK, N. V.; JIANG, H.; NAIK, R. R.; BUNNING, T. J.; TSUKRUK, V. V. Bimaterial microcantilevers as a hybrid sensing platform. **Advanced Materials**, v. 20, n. 4, p. 653–680, 2008.
- SINGH, S. K.; VERMA, A. K.; SHUKLA, R. K. Synthesis and optical studies of pure polyaniline film. **Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci**, v. 3, n. 7, p. 512–517, 2014. Disponível em: <<http://www.ijcmas.com>>. Acesso em: 24 ago. 2018.
- SINHA, S.; BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 5, p. 3135–3140, 5 jun. 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.29708>>. Acesso em: 26 mar. 2019.
- SKARIA, B. P. Quality assurance of essential oils. In: **Aromatic plants**. Índia: New India Pub. Agency, 2007. p. 45–50.
- SKOOG, D. a; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentals of analytical chemistry. **Anal. Chem.**, v. 398, p. 27–28, 2004.
- SONG, E.; CHOI, J.-W. Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing. **Nanomaterials**, v. 3, n. 3, p. 498–523, 2013. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4991/3/3/498/>>.
- SOUZA, A. M. de; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000100039&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>.
- SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

- SPEIGHT, J. G. Mineral oil (White oil). In: **Handbook of petroleum product analysis**. Canadá: Wiley-Interscience, 2002. p. 247.
- SRIVASTAVA, S.; SHARMA, S. S.; AGRAWAL, S.; KUMAR, S.; SINGH, M.; VIJAY, Y. K. Study of chemiresistor type CNT doped polyaniline gas sensor. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 5–6, p. 529–534, mar. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677909006134>>.
- SRIVASTAVA, S.; SHARMA, S. S.; KUMAR, S.; AGRAWAL, S.; SINGH, M.; VIJAY, Y. K. Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 8444–8450, out. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909012646>>.
- STEFFENS, C. **Desenvolvimento e caracterização de sensores de gases em nariz eletrônico para avaliação de compostos orgânicos voláteis com potencial aplicação no amadurecimento de frutas**. 2009. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões Campus Erechim, 2009.
- 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.07.021>>.
- 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, nov. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677909004500>>.
- STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; FATIBELLO, O.; HERRMANN, P. S. P. Atomic force microscope microcantilevers used as sensors for monitoring humidity. **Microelectronic Engineering**, v. 113, p. 80–85, jan. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931713005649>>.
- 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.015>>.
- STEJSKAL, J.; BOBER, P.; TRCHOVÁ, M.; NUZHNYI, D.; BOVTUN, V.; SAVINOV, M.; PETZELT, J.; PROKEŠ, J. Interfaced conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 224, p. 109–115, 1 fev. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677916304726>>. Acesso em: 19 fev. 2018.
- STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, ago. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204814001510>>.
- SUDARMAJI, A.; MARGIWIYATNO, A.; EDIATI, R.; MUSTOFA, A. Vapor measurement system of essential oil based on MOS gas sensors driven with advanced temperature modulation technique. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 147, p. 012046, maio 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1755-1315/147/i=1/a=012046?key=crossref.24e5c7bb782d92f536b94f8a69857eff>>.
- TANGUY, N. R.; THOMPSON, M.; YAN, N. A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 1044–1064, 1 mar. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517321299>>. Acesso em: 26 fev. 2018.
- TANWAR, S.; HO, J. Green synthesis of novel polyaniline nanofibers: Application in pH sensing. **Molecules**, v. 20, n. 10, p. 18585–18596, 13 out. 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1420-3049/20/10/18585>>.
- TAYEL, M. B.; SOLIMAN, M. M.; HARB, M. E. Fabrication of supercapacitor based on graphene and polyaniline for energy storage applications. **International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering**, v. 4, p. 8064–8072, 30 out. 2015. Disponível em: <http://www.ijareeie.com/upload/2015/october/33_Fabrication.pdf>.
- TEODORO, K. B. R.; SHIMIZU, F. M.; SCAGION, V. P.; CORREA, D. S. Ternary nanocomposites based on cellulose nanowhiskers, silver nanoparticles and electrospun nanofibers: Use in an electronic tongue for heavy metal detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 290, p. 387–395, jul. 2019. Disponível em:

- <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519304915>>.
- 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. 180, p. 16–21, jul. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877416300383>>.
- TIGGEMANN, L.; BALLEEN, S. C.; BOCALON, C. M.; GRABOSKI, A. M.; MANZOLI, A.; STEFFENS, J.; VALDUGA, E.; STEFFENS, C. Electronic nose system based on polyaniline films sensor array with different dopants for discrimination of artificial aromas. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 43, p. 112–116, out. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466856417302771>>.
- TRAORÉ, M.; KAAL, J.; CORTIZAS, A. M. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. **Wood Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 487–504, mar. 2018.
- TRCHOVÁ, M.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; TOBOLKOVÁ, E.; STEJSKAL, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179–185, out. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004001077>>.
- ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR spectroscopy for Carbon family study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 502–520, 3 nov. 2016. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2016.1157013>>.
- TUDOR KALIT, M. Application of electronic nose and electronic tongue in the dairy industry. **Mljekarstvo**, v. 64, p. 228–244, 2014. Disponível em: <http://hrcaak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=191962>.
- UÇAR, A.; ÖZALP, R. Efficient android electronic nose design for recognition and perception of fruit odors using Kernel Extreme Learning Machines. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 166, p. 69–80, jul. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169743917301715>>.
- VAN BEEK, T. A.; JOULAIN, D. The essential oil of patchouli, Pogostemon cablin : A review. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 33, n. 1, p. 6–51, 1 jan. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ffj.3418>>. Acesso em: 24 jun. 2019.
- VARGAS, L. R.; POLI, A. K. D. S.; DUTRA, R. de C. L.; DE SOUZA, C. B.; BALDAN, M. R.; GONÇALVES, E. S. Formation of composite polyaniline and graphene oxide by physical mixture method. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 9, n.

- 1, p. 29–38, 28 fev. 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/jatm/v9n1/2175-9146-jatm-09-01-0029.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
- 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.; KANER, R. B.; WEILLER, B. H. Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms. **Nano Letters**, v. 4, n. 3, p. 491–496, 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl035122e>>.
- WAN, M.; LI, J. Microtubules of polyaniline doped with HCl and HBF₄. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 24, p. 4605–4609, 15 dez. 1999. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291099-0518%2819991215%2937%3A24%3C4605%3A%3AAID-POLA18%3E3.0.CO%3B2-D>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- WANG, B.; ZHENG, L.; ZHOU, L. Surface acoustic wave sensors with Graphene/PANI nanocomposites for nitric oxide detection. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 100, p. 012044, dez. 2017. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1755-1315/100/i=1/a=012044?key=crossref.46d17cbca4ebc246303393ff2f7f4d0d>>.
- WANG, H.; HAO, Q.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1158–1161, jun. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248109001568>>.
- WANG, H.; HAO, Q.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 3, p. 821–828, 24 mar. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am900815k>>.
- WANG, N.; LI, G.; ZHANG, X.; QI, X. Chemical synthesis and characterization of dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline/viscose fiber. **RSC Advances**, v. 5, n. 55, p. 44687–44695, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA04752H>>.
- WANG, Y.-F.; JIA, J.-X.; TIAN, Y.-Q.; SHU, X.; REN, X.-J.; GUAN, Y.; YAN, Z.-Y. Antifungal effects of clove oil microcapsule on meat products. **LWT**, v. 89, p. 604–609, mar. 2018a. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643817308617>>.
- WANG, Y.; LI, R.; JIANG, Z.-T.; TAN, J.; TANG, S.-H.; LI, T.-T.; LIANG, L.-L.; HE, H.-

- J.; LIU, Y.-M.; LI, J.-T.; ZHANG, X.-C. Green and solvent-free simultaneous ultrasonic-microwave assisted extraction of essential oil from white and black peppers. **Industrial Crops and Products**, v. 114, p. 164–172, abr. 2018b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669018300980>>.
- WARDENCKI, W.; CHMIEL, T.; DYMERSKI, T. Gas chromatography-olfactometry (GC-O), electronic noses (e-noses) and electronic tongues (e-tongues) for in vivo food flavour measurement. In: **Instrumental Assessment of Food Sensory Quality**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 195–229.
- WEI, J.; LIANG, B.; CAO, Q.; MO, C.; ZHENG, Y.; YE, X. Vertically aligned PANI nanorod arrays grown on graphene oxide nanosheets for a high-performance NH₃ gas sensor. **RSC Advances**, v. 7, n. 53, p. 33510–33520, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA04636G>>.
- WIDJONARKO, N.; EDWIN, N. Introduction to advanced X-ray diffraction techniques for polymeric thin films. **Coatings**, v. 6, n. 4, p. 54, 1 nov. 2016. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-6412/6/4/54>>. Acesso em: 13 abr. 2018.
- WILSON, A. Diverse applications of electronic-nose technologies in agriculture and forestry. **Sensors**, v. 13, n. 2, p. 2295–2348, 8 fev. 2013. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/13/2/2295/>>.
- WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. **Sensors**, v. 9, n. 7, p. 5099–5148, 29 jun. 2009. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3274163&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>.
- WOJNOWSKI, W.; MAJCHRZAK, T.; DYMERSKI, T.; GĘBICKI, J.; NAMIEŚNIK, J. Electronic noses: Powerful tools in meat quality assessment. **Meat Science**, v. 131, n. May, p. 119–131, set. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0309174017302255>>.
- WU, J.; ZHANG, Q.; WANG, J.; HUANG, X.; BAI, H. A self-assembly route to porous polyaniline/reduced graphene oxide composite materials with molecular-level uniformity for high-performance supercapacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1280–1286, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8EE00078F>>.
- WU, T.; LIN, Y. Doped polyaniline / multi-walled carbon nanotube composites : Preparation , characterization and properties. v. 47, p. 3576–3582, 2006.
- WU, Z.; CHEN, X.; ZHU, S.; ZHOU, Z.; YAO, Y.; QUAN, W.; LIU, B. Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. **Sensors and Actuators B:**

- Chemical**, v. 178, p. 485–493, mar. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.014>>.
- XU, G.; WANG, N.; WEI, J.; LV, L.; ZHANG, J.; CHEN, Z.; XU, Q. Preparation of Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposite with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide for Supercapacitor Electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 44, p. 14390–14398, nov. 2012.
- XU, J.-G.; LIU, T.; HU, Q.-P.; CAO, X.-M. Chemical composition, antibacterial properties and mechanism of action of essential oil from clove buds against *Staphylococcus aureus*. **Molecules**, v. 21, n. 9, p. 1194, 8 set. 2016a. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1420-3049/21/9/1194>>.
- XU, L.; YU, X.; LIU, L.; ZHANG, R. A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose. **Food Chemistry**, v. 202, p. 229–235, jul. 2016b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814616301443>>. Acesso em: 22 ago. 2017.
- XUE, L.; WANG, W.; GUO, Y.; LIU, G.; WAN, P. Flexible polyaniline/carbon nanotube nanocomposite film-based electronic gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 47–53, jun. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516320263>>.
- YADAV, P.; SRIVASTAVA, A. K.; YADAV, M. K.; KRIPAL, R.; SINGH, V.; LEE, D. B.; LEE, J.-H. Synthesis and dielectric characterization of polycarbonate/multi-wall carbon nanotubes nanocomposite. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 440–446, mar. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535215003111>>.
- YADAV, S. K.; MAHAPATRA, S. S.; YADAV, M. K.; DUTTA, P. K. Mechanically robust biocomposite films of chitosan grafted carbon nanotubes via the [2 + 1] cycloaddition of nitrenes. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, p. 23631, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra41990h>>. Acesso em: 4 jun. 2019.
- YAN, H.; KOU, K. Enhanced thermoelectric properties in polyaniline composites with polyaniline-coated carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 3, p. 1222–1228, 19 fev. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-013-7804-9>>. Acesso em: 24 jan. 2019.
- YANG, Y. P.; ZHANG, Y.; LANG, Y. X.; YU, M. H. Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 213, p. 012039, jun. 2017. Disponível em: <

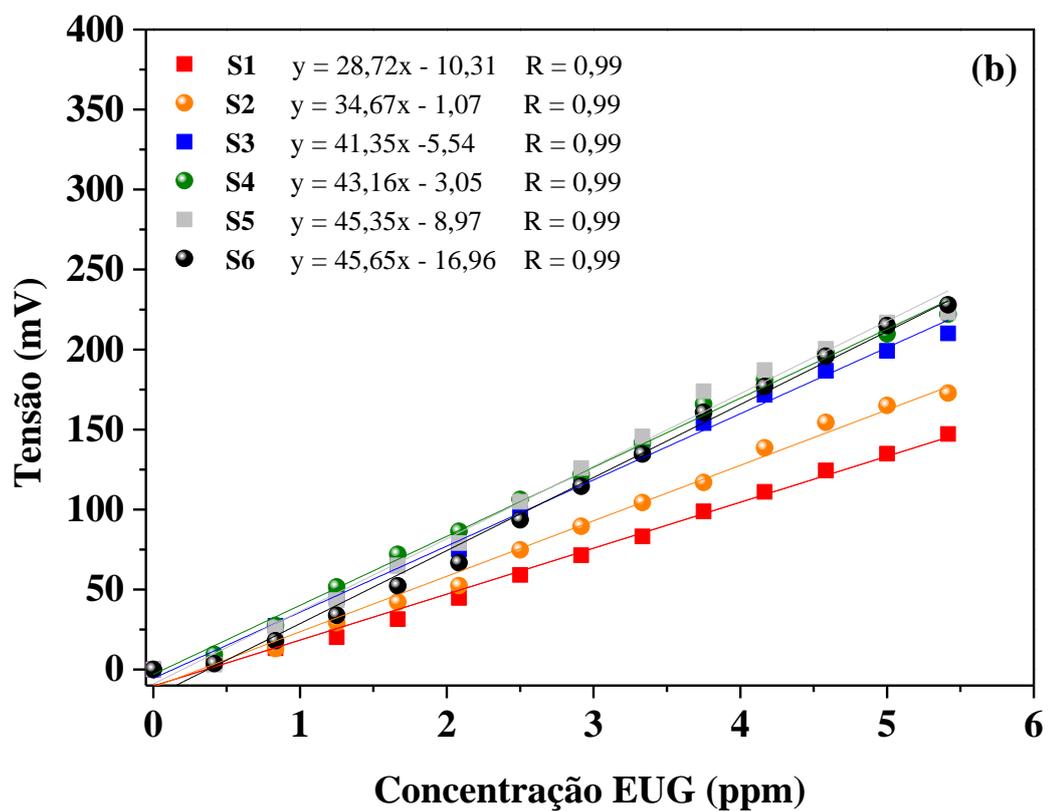
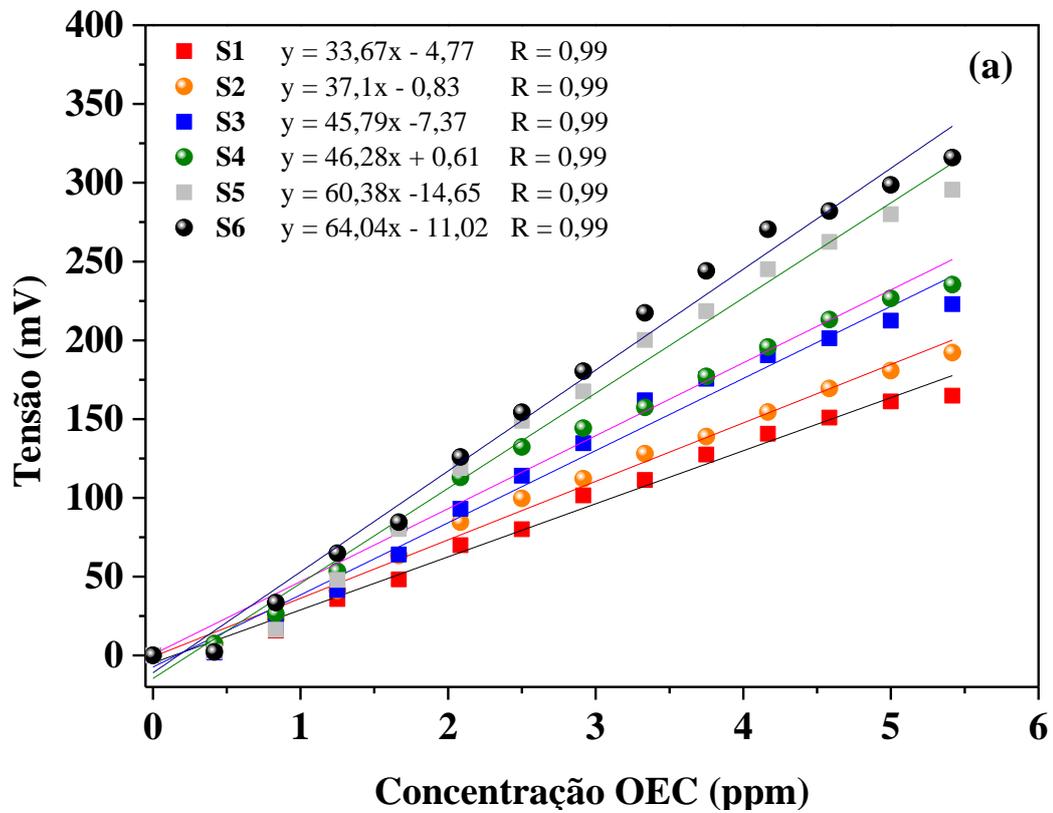
- 899X/213/i=1/a=012039?key=crossref.7f861ebe19b833524afae07180aab4e1>.
- YOO, R.; KIM, J.; SONG, M.-J.; LEE, W.; NOH, J. S. Nano-composite sensors composed of single-walled carbon nanotubes and polyaniline for the detection of a nerve agent simulant gas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 444–448, mar. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514015329>>.
- YU, X.; CHEN, X.; DING, X.; CHEN, X.; YU, X.; ZHAO, X. High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 283, p. 761–768, mar. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400518321762>>.
- 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. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2008/786405/>>.
- ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013001000009&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 6 mar. 2018.
- 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**, v. 37, p. 440–446, 2014.
- ZHANG, J.; KONG, L.-B.; WANG, B.; LUO, Y.-C.; KANG, L. In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 3–4, p. 260–266, fev. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037967790800338X>>.
- ZHANG, W.; CAO, S.; WU, Z.; ZHANG, M.; CAO, Y.; GUO, J.; ZHONG, F.; DUAN, H.; JIA, D. High-performance gas sensor of polyaniline/carbon nanotube composites promoted by interface engineering. **Sensors**, v. 20, n. 1, p. 149, 25 dez. 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/20/1/149>>.
- ZHAO, Y.; WU, W.; CHEN, J.; ZOU, H.; HU, L.; CHU, G. Preparation of polyaniline/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites by high gravity chemical oxidative polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 9, p. 3811–3818, mar. 2012.
- ZHENG, T.; XU, N.; KAN, Q.; LI, H.; LU, C.; ZHANG, P.; LI, X.; ZHANG, D.; WANG, X.

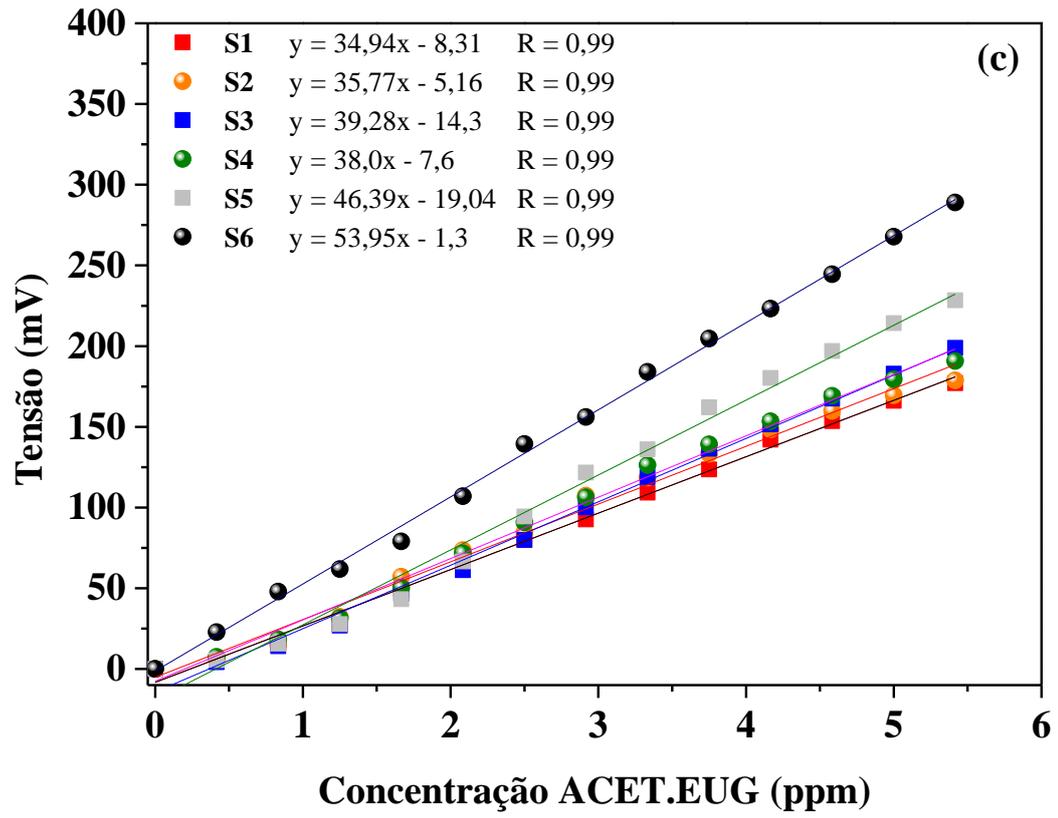
Wet-spinning assembly of continuous, highly stable hyaluronic/multiwalled carbon nanotube hybrid microfibers. **Polymers**, v. 11, n. 5, p. 867, 13 maio 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/11/5/867>>.

ZHONG, Y. L.; TIAN, Z.; SIMON, G. P.; LI, D. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. **Materials Today**, v. 18, n. 2, p. 73–78, 1 mar. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114003022>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

ZHU, H.; ZHANG, Y.; TIAN, J.; CHU, Z. Effect of a new shell material—Jackfruit seed starch on novel flavor microcapsules containing vanilla oil. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 47–52, fev. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669017307458>>. Acesso em: 2 jul. 2018.

APÊNDICE A – Curvas de calibração da concentração versus tensão e equações lineares dos 6 sensores na resposta de detecção de (a) OEC, (b) EUG e (c) ACET.EUG.





ANEXO A – Ficha técnica do OEC da marca Ferquima



LAUDO TÉCNICO
Óleo Essencial de Cravo Botão
(*Eugenia caryophyllus*)

Fabricação: Julho/2018	Validade: Julho/2020
------------------------	----------------------

Itens Controlados	Resultados	Especificações
Aparência	Líquido	Líquido
Cor	Amarelo	Amarelo Palha a Castanho
Impurezas	Isento	Isento
Odor	Típico - Spice	Típico - Spice
Densidade (20°C)	1,040	1,020 – 1,060
Índice de Refração (20°C)	1,530	1,527 – 1,540
Data da Análise	06/09/2018	
Resultado	Aprovado	
Origem	Brasil	
Extração	Destilação a vapor dos botões	
Principais componentes (valores aproximados)	Eugenol = 68% Beta-cariofileno = 25%	Acetato Eugenila = 5% Alfa-humuleno = 3%
Obs.: não contem OGM nem foi utilizado para teste em animais.		

Recomendações Especiais	
Manuseio	Perigos mínimos, máscara e luvas recomendável. Não ingerir. Evitar contato com a pele, olhos e mucosa. Se isso ocorrer, lavar imediatamente com água límpida em abundância. Pode causar irritação à pele sensível Em caso de derramamento, absorver o material derramado com material absorvente (areia, terra).
Incêndio	Caso haja fogo, utilizar extintor de pó químico seco e água em forma de neblina, não utilizando jatos de água para não espalhar o produto.
Explosividade	Nenhum perigo em condições normais.
Uso	Este produto destina-se ao uso profissional / industrial e como é elaborado a partir de substâncias naturais pode apresentar pequenas variações de cor e cromatografia sem causar qualquer problema na performance do produto.
Armazenamento	Armazenar em local seco, longe de umidade e do calor, protegido da luz, em recipiente original bem vedado. Não reutilizar a embalagem vazia.
Transporte	Número de risco:90 / Número da ONU:3082 / Classe ou Subclasse de risco: 9 / Descrição da classe ou subclasse: Substâncias perigosas diversas / Grupo de Embalagem: III

As informações contidas nesta publicação representam o melhor de nosso conhecimento. Entretanto, nada aqui mencionado deve ser entendido como garantia de uso. Os consumidores devem efetuar seus próprios ensaios para determinar a viabilidade da aplicação.

Engenheira Química Responsável: Alice Lasthaus CRQ: IV 04330754