

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE POLÍMEROS CONDUTORES
PARA AVALIAÇÃO DE SUCOS DE LARANJA

Eliton Souto de Medeiros

São Carlos
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE POLÍMEROS CONDUTORES
PARA AVALIAÇÃO DE SUCOS DE LARANJA

Eliton Souto de Medeiros

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Co-orientador: Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos - SP
2006

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar

M537ds

Medeiros, Eliton Souto de.
Desenvolvimento de sensores de polímeros condutores
para avaliação de sucos de laranja / Eliton Souto de
Medeiros. -- São Carlos: UFSCar, 2006.
218 p.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São
Carlos, 2006.

1. Sensores. 2. Polímeros condutores. 3. Nanomateriais.
4. Nanotubos de carbono. 5. Suco de laranja – indústria. 6.
Filmes finos I. Título.

CDD: 621.381536 (20ª)

DEDICATÓRIA

Às minhas tias-mães, Adélia, Alzira e Francisca, e aos meus irmãos, Edglei, Eryl e Everaldo, pelo apoio moral, amor, carinho e incentivo que sempre fizeram questão de compartilhar comigo em todos os momentos de minha vida, mesmo estando fisicamente distantes. A todos eles meus sinceros agradecimentos.

A minha mãe Maria de Lourdes, meu padrinho-pai Francisco e aos meus tios Rosa, Filomena e Joaquim, meus eternos agradecimentos (*in memoriam*).

Ao meu pai, Esmeraldino, e minha avó, Maria, meus sinceros agradecimentos.

VITÆ DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais, UFSCar (2002).

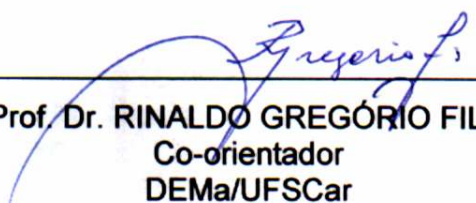
Engenheiro de Materiais, UFPB (2000).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE:

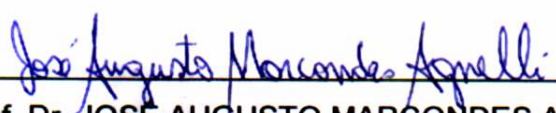
ELITON SOUTO DE MEDEIROS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE MARÇO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:



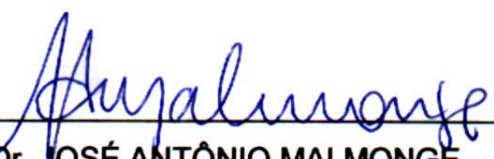
Prof. Dr. RINALDO GREGÓRIO FILHO
Co-orientador
DEMa/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
DEMa/UFSCar



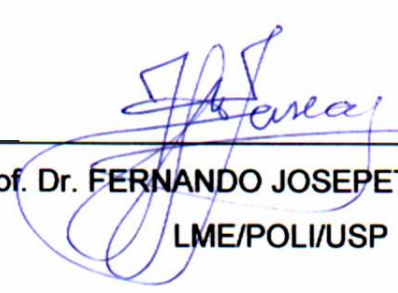
Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA
DEMa/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ ANTÔNIO MALMONGE
DFQ/FEIS/UNESP

APROVADO/HOMOLOGADO PELA
CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
N.º 443/06, DE 09/05/2006.

SECRETARIA DO PPG/CEM



Prof. Dr. FERNANDO JOSEPETTI FONSECA
LME/POLI/USP



Que o nome de Deus seja bendito desde sempre e para sempre, porque a ele pertencem a sabedoria e o poder!

לְהוֹא שְׁמֵהּ דִּי אֱלֹהֵא מְבָרַךְ מִן עַלְמָא וְעַד
עַלְמָא | דִּי חֲכָמְתָּא וּגְבוּרָתָא דִּי לֵהּ הִיא:

É ele quem faz mudar os tempos e as circunstâncias...

וְהוּא מְהַשְׁנֵא עֲדָנִיָּא וְזַמְנִיָּא...

É ele quem dá sabedoria aos sábios e conhecimento àqueles que sabem discernir.

יְהִיב חֲכָמְתָּא לְחַכְמִין וּמִנְדַּע לִידְעֵי בִינָה:

É ele quem revela os profundos e secretos mistérios, quem conhece o que ainda não nos foi permitido conhecer, pois toda a sabedoria emana dele.

הוּא גְלֵא עֲמִיקְתָּא וּמִסְתָּרָתָא | יִדַּע מָה
בְּחֻשׁוֹכָא וּבְהוֹרָא עִמָּה שְׂרָא:

Daniel: 2, 20-22
(Tradução livre do texto original em aramaico)

□ דְּנִיָּאל: ב, 22-20



“Todo estudioso da natureza deve ter por suspeito o que o intelecto retém por predileção. Em vista disso, muito grande deve ser a preocupação para que o intelecto se mantenha íntegro e puro”.

(Francis Bacon, *Novum Organum*, Livro I, LVIII)



“If we lived on a planet where nothing ever changed, there would be little to do. There would be nothing to figure out. There would be no impetus for science. And if we lived in an unpredictable world, where things changed in random or very complex ways, we would not be able to figure things out. Again, there would be no such thing as science. But we live in an in-between universe, where things change, but according to patterns, rules, or, as we call them, laws of nature. If I throw a stick up in the air, it always falls down. If the sun sets in the west, it always rises again the next morning in the east. And so, it becomes possible to figure things out. We can do science, and with it we can improve our lives”.

(Carl Sagan, *Cosmos*, Chapter III: The Harmony of Worlds)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por me conceder Sua infinita e preciosa ajuda.

Aos professores doutores Luiz Henrique C. Mattoso e Rinaldo Gregório Filho, pela orientação, amizade, incentivo e dedicação concedidos durante a realização desta pesquisa.

Aos amigos Rodrigo Martinez, Rubens, Ueki e Washington pela ajuda, paciência, confiança, sugestões e colaboração.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao DEMa/UFSCar, CNPDIA/EMBRAPA, IFSC/USP e LIEC/DQ/UFSCar pelos equipamentos disponibilizados e seus funcionários pela presteza nos auxílios concedidos.

Aos doutores Edson R. Leite (LIEC/DQ/UFSCar), Fernando J. Fonseca (LME/POLI/USP) e Sanjeev K. Manohar (UTD, USA) pela disponibilização de equipamentos e fornecimento de materiais usados nesta pesquisa.

Aos professores do DEMa/UFSCar, especialmente aos doutores José Alexandrino de Sousa, Maria Zanin e Sati Manrich, pelas sugestões dadas durante a qualificação que, sem dúvidas, foram bastante úteis e pertinentes.

A todos – sem nomeá-los para não cometer a injustiça de esquecer alguém – que contribuíram com equipamentos, metodologias, análises, críticas, sugestões e discussões.

Aos meus colegas da EMBRAPA/CNPDIA e da UFSCar e aos amigos do convívio diário fora do ambiente de trabalho, com os quais tive a oportunidade de conviver em harmonia desde o início desta pesquisa.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um conjunto de sensores à base de polímeros condutores para estudo de sucos de laranja: diferenciação entre sucos de marcas e variedades diferentes e detecção de seu envelhecimento em função do tempo e das condições de armazenamento. O princípio de operação dos sensores foi baseado em medidas de impedância e a análise de componentes principais (PCA) foi usada para exame dos padrões de resposta do arranjo de sensores, obtidos para cada suco. Estes sensores foram produzidos usando filmes automontados ou depositados por “*casting*” – a partir de soluções/dispersões de polianilina e poli(o-etoxianilina) sintetizadas por polimerização interfacial e nanotubos de carbono – sobre microeletrodos interdigitados (MEI). Os filmes automontados foram alternados com ácido capróico, poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e resina fenólica tipo *novolaca* (PF). O desenvolvimento dos sensores se baseou numa investigação sistemática da combinação desses materiais, desde a formação de filmes até a etapa de sensoriamento (resposta para os sucos e para alguns de seus componentes), para produzir um arranjo que fosse adequado para caracterização de sucos de laranja. Para tal, tentou-se elucidar a correlação entre as condições de preparação dos filmes (pH, concentração e tipo de dopante) com sua morfologia e estrutura (estudados por AFM, UV-Vis, FTIR e FESEM) e, por conseguinte, com as propriedades dos filmes (estabilidade, reprodutibilidade e sensibilidade). Estes estudos permitiram otimizar as condições de preparação dos sensores para aplicação em sucos de laranja e elucidar, até certo ponto, a relação estrutura vs. propriedades vs. aplicação dos materiais sensoativos usados na composição do arranjo de sensores estudado. Foi possível desenvolver sensores com filmes estáveis e capazes de diferenciar entre sucos distintos e de detectar e diferenciar a degradação desses sucos em função do tempo e das condições de armazenamento, indicando, portanto, que os sensores desenvolvidos podem ser usados no controle de qualidade de sucos de laranja em indústrias cítricas.

DEVELOPMENT OF CONDUCTING POLYMERS – BASED SENSORS FOR ORANGE JUICE EVALUATION

ABSTRACT

In this work, a conducting polymer-based sensor array was developed to characterize orange juices, i.e., discriminate juices from different brands and varieties and monitor the aging process as a function of time and storage conditions. Impedance measurements and principal component analysis (PCA) were used, respectively, for sensor interrogation and analysis of the patterns obtained from each juice. These sensors were produced either by self-assembly or casting of the films onto interdigital microelectrodes (IME) from polyaniline and poly(o-ethoxyaniline) solutions/dispersions and carbon nanotubes (CNT). The conducting polymers used were synthesized by interfacial polymerization and the self-assembled films were produced by alternate deposition with sodium poly(styrene sulphonate) – PSS, caproic acid and a *novolac* type phenolic resin (PF). Sensor development was based on a systematic investigation of these materials, from film assembly to the sensing stage (by analyzing the response of the sensor array to the juices and some of their components) in order to produce a tailored sensor array to orange juice characterization. Some attempts were made to elucidate the correlation between the conditions used for film preparation (pH, polymer concentration and dopant type) and their structure and morphology (studied by AFM, UV–Vis, FTIR and FESEM) and, therefore, their influence on film properties (stability, repeatability and sensitivity). These studies allowed the optimization of the conditions used in sensor fabrication and, to a certain limit, also helped understanding the structure vs. properties vs. properties relationship of the sensing materials. It was possible to obtain a sensor array with stable films which were capable of differentiating among the juices and both detecting and differentiating the aging or degradation process underwent by these juices as a function of the storage conditions and time. These results, therefore, point out that the sensor array developed herein can be used for quality monitoring in citric industries.

x

PUBLICAÇÕES

Capítulos de Livro

MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia. in: DURÁN, N. C.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Eds.). **Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. São Carlos: Artliber, 2006. Cap. 1, p. 13-29.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C Aplicações da nanotecnologia no agronegócio. in: DURÁN, N. C.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Eds.). **Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. São Carlos: Artliber, 2006. cap.13, p.195-209.

PATERNO, L. G.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Fabricação de Filmes Nanoestruturados pela Técnica de Automontagem. in: DURÁN, N. C.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Eds.). **Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. São Carlos: Artliber, 2006. Cap.3 p. 59-81.

MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Sensing Applications of Conjugated Polymers. In: Grimes, C. A.; Dickey, E. C.; Pishko, M. V. (Eds.), **Encyclopedia of Sensors**. v. 10. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2006, (no prelo).

Trabalhos em Congressos Nacionais e Internacionais

MEDEIROS, E. S.; HERRMANN, P. S. P.; MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A.G.; MATTOSO, L. H. C. Synthesis and characterization of conducting polymer nanofibers using interfacial polymerization. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO EM MATERIAIS (SBPMat) 3., 2004. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBPMat, 2004, p. 182.

MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A., UEKI, M. M.; CONSOLIN FILHO, N.; PAULA, G. F.; GREGÓRIO FILHO, R.; HERRMANN, P. S. P.; MATTOSO, L. H. C.: An artificial taste sensor made of conjugated polymer nanofibers for beverages quality assessment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OLFACTION AND ELECTRONIC NOSE (ISOEN), 11. 2005. **Proceedings...** Barcelona: Universitat de Barcelona, 2005, p. 180-184.

MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A., BORATO, C. E.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. An artificial taste sensor using nanostructured ultra thin films for evaluation of beverages. ENCONTRO DA REDE DE NANOBIOTECNOLOGIA (NANOBIOTEC), 3., 2005. **Anais...** São Pedro: NANOBIOTEC, 2005, p. 176-177.

MEDEIROS, E. S.; BERNARDES FILHO, R.; MARTINEZ, R. A., GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Atomic force microscopy (AFM) of cured self-assembled films. In: LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON SCANNING PROBE MICROSCOPY (LASPM), 3., 2005. **Anais em CD...** Ouro Preto: SBMM, 2005.

MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A.; BERNARDES FILHO, R.; FONSECA, F. J.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Efeito da técnica de deposição de filmes ultrafinos de polianilina na resposta temporal de sensores gustativos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPol). **Anais...** Águas de Lindóia: ABPol, 2005, p. 1308-1309.

PATERNIO, L. G.; CONSOLIN-FILHO, N.; MEDEIROS, E. S.; TAKEDA, H. H.; MARTINEZ, R. A.; MATTOSO, L. H. C. Studies on the deposition of nanostructured films of conducting polymers. In: WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR NANODEVICES AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANOSEMIMAT), 3., 2004, Salvador. **Anais...** Salvador, 2004, p. 132-133.

PATERNIO, L. G.; MEDEIROS, E. S.; WIZIACK, N. K.; KANNO, F. H.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. Fabrication of polyaniline films by the

self-assembly technique and their utilization in taste sensor systems. In: SBPMat 3., 2004. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBPMat, 2004, p. 131.

CONSOLIN FILHO, N., FIRMINO, A., MEDEIROS, E. S.; SANTINO, M. B. C.; BIANCHINI, I.; MATTOSO, L. H. C. Sistema sensor de seletividade global para avaliação de corpos d'água usando polímeros condutores nanoestruturados. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA (SIBEE), 14., 2004. **Anais em CD...** Teresópolis: SBEE, 2004.

CONSOLIN FILHO, N.; MEDEIROS, E. S.; TANIMOTO, S. T.; MATTOSO, L. H. C. Sensors of conducting polymers for detection pesticides in contaminated water. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS (ISE), 12., 2005. **Proceedings...** Salvador: IEEE, 2005, p.424-427.

MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. An electronic tongue for orange juice classification. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY MEETING (MRS), 3. 2006. **Proceedings...** San Francisco: MRS, 2006 (submetido).

Artigo em Revistas Informativas

A LÍNGUA ELETRÔNICA: Aparelho consegue identificar sabores com precisão 1000 vezes maior que a do órgão humano. **Revista Veja**, Ano 37, Ed. 1857, No. 23, 9 de julho de 2004, p.78-79.

_____: Londrina Tecnópolis, 7 jun. 2004. Disponível em: <http://www.londrinatecnopolis.org.br/>. Acesso em: 20 out. 2004.

Artigos em Periódicos Nacionais e Internacionais

MEDEIROS, E. S.; BERNARDES FILHO, R.; MARTINEZ, R. A.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Atomic force microscopy (AFM) studies of cured self-assembled films for chemical sensor applications. **Microscopy and Microanalysis**, v.11(S03), p. 114-117, 2005.

CONSOLIN-FILHO, N.; VENÂNCIO, E. C.; MEDEIROS, E. S.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, A. S.; MATTOSO, L. H. C. Voltammetric determination of imazaquin using polyaniline modified carbon paste electrode (CPE). **Sensor Letters**, v.4, p.1-6, 2006.

MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; MARTIN NETO, L. A revolução nanotecnológica e o potencial para o agronegócio, **Revista de Política Agrícola**, (aceito).

MEDEIROS, E. S.; BERNARDES-FILHO, R.; MARTINEZ, R. A.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. A new method for ultra-thin film reticulation based on alternated semi-interpenetrating layers of a conducting polymer with thermosetting phenolic resins. Cure and sensor studies, **Langmuir**, (submetido).

PATERNIO, L. G.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Conducting polymers based sensors, artigo de revisão a ser submetido.

MEDEIROS, E. S.; MELO, W. L. B.; MARTINEZ, R. A.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. A method for estimating optimized operational parameters in electrochemical impedance spectroscopy (EIS)–based sensor arrays, em preparação.

MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A.; FONSECA, F. J.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. A sensor array based on conducting polymers and carbon nanotubes for orange juices classification and degradation studies, em preparação.

MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A.; UEKI, M. M.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Double interfacial polymerization: a new method to obtain *in situ* conducting polymer composites, em preparação.

SUMÁRIO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Polímeros Condutores.....	5
2.2 Aspectos Gerais de Sensores Químicos.....	6
2.2.1 Definição de Sensor.....	7
2.2.2 Componentes de um Sensor.....	10
2.2.3 Classificação de Sensores.....	11
2.2.4 Princípio do Reconhecimento de Paladares pelo Sistema Biológico Humano.....	14
2.2.5 Tipos de Sensores Gustativos.....	15
2.3 Filmes Poliméricos Ultrafinos.....	16
2.4 Nanofibras de Polímeros Condutores.....	20
2.5 Laranja.....	22
2.5.1 Histórico.....	22
2.5.2 Variedades.....	24
2.5.3 Subprodutos.....	24
2.5.4 Principais Componentes do Suco de Laranja.....	25
2.5.5 Fatores que Influem na Qualidade do Suco de Laranja.....	26

2.6	Uso de Sensores para Estudos de Sucos de Laranja	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Materiais	34
3.1.1	Reagentes	34
3.1.2	Materiais Sensoativos	35
3.1.3	Analitos	37
3.1.4	Substratos para Estudo de Crescimento dos Filmes	38
3.1.5	Microeletrodos Interdigitados (MEI)	39
3.2	Métodos	40
3.2.1	Síntese dos Polímeros Usados	40
3.2.1.1	Síntese Química via Polimerização Oxidativa Comum	40
3.2.1.2	Polimerização Interfacial	41
3.2.1.3	Polimerização Interfacial Usando um Sistema de Três Fases (Trifásico) e Membrana de Diálise	43
3.2.2	Caracterização dos Polímeros Sintetizados	44
3.2.2.1	Caracterização por Espectrometria no Infravermelho	44
3.2.2.2	Caracterização por Espectrometria no Ultravioleta e no Visível (UV-Vis)	45
3.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)	45
3.2.2.4	Teste de Solubilidade dos Polímeros Sintetizados	45
3.2.3	Desenvolvimento e Caracterização dos Filmes Sensoativos	47
3.2.3.1	Lavagem dos Substratos para Crescimento dos Filmes	47
3.2.3.2	Preparação das Soluções Poliméricas para Deposição dos Filmes	48
3.2.3.3	Determinação do Ponto Isobéstico e do Absortividade Molar (ϵ) dos Polímeros em Solução	48
3.2.3.4	Cinética de Crescimento dos Filmes	49
3.2.3.5	Deposição dos Filmes por Automontagem	50
3.2.3.6	Caracterização Morfológica dos Filmes por AFM	51
3.2.3.7	Avaliação da Estabilidade dos Filmes	51

3.2.3.8	Desenvolvimento de Filmes Estáveis pelo Processo de Reticulação.....	54
3.2.4	Desenvolvimento e Caracterização de Sensores para Suco de Laranja	54
3.2.4.1	Determinação das Condições de Medida dos Sensores	57
3.2.4.1.1	Determinação da Tensão AC (V_{ac}) de Operação dos Sensores	57
3.2.4.1.2	Determinação da Frequência (ω) ou Faixa de Frequência de Operação dos Sensores	58
3.2.4.1.3	Determinação da Variável de Medida.....	59
3.2.4.1.4	Análise da Resposta do Sensor em Função do Número de Bicamadas.....	60
3.2.4.2	Montagem do Arranjo de Sensores para Análise de Sucos	60
3.2.4.3	Estudo dos Paladares e de Algumas Substâncias Presentes no Suco de Laranja	62
3.2.4.4	Estudos com Sucos: Diferenciação e Degradação de Sucos de Laranja.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	Síntese e Caracterização dos Polímeros	65
4.1.1	Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)	65
4.1.1.1	Síntese Química via Polimerização Oxidativa Comum.....	65
4.1.1.2	Síntese Química via Polimerização Interfacial.....	67
4.1.2	Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	83
4.1.3	Caracterização por Espectroscopia no Ultravioleta – Visível	86
4.2	Desenvolvimento e Caracterização dos Filmes Sensoativos	88
4.2.1	Estudo do Crescimento dos Filmes por Automontagem (SA)	88
4.2.1.1	Determinação dos Pontos Isobésticos e da Absortividade Molar (ϵ) da PANi e da POEA em Solução	88
4.2.1.2	Cinética de Crescimento dos Filmes	92
4.2.2	Caracterização dos Filmes Automontados por Microscopia de Força Atômica (AFM)	99

4.2.3	Estudo da Estabilidade dos Filmes através de Medidas de Dessorção.....	103
4.2.4	Desenvolvimento de Filmes Estáveis por Reticulação.....	105
4.3	Desenvolvimento e Caracterização de Sensores para Suco de Laranja.....	118
4.3.1	Determinação das Condições de Medida dos Sensores: Tensão AC (V_{AC}) de Operação, Frequência de Operação (ω) e Melhor Variável de Medida	118
4.3.2	Análise da Resposta dos Sensores em Função no Número de Bicamadas	127
4.3.3	Estudo dos Paladares e de Algumas Substâncias Presentes no Suco de Laranja.....	132
4.3.4	Estudos com Sucos: Diferenciação e Degradação de Sucos de Laranja.....	146
5	CONCLUSÕES.....	155
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	159
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161
8	APÊNDICES	195
A.1	Polímeros Condutores	195
A.1.1	Histórico.....	195
A.1.2	Condução elétrica em polímeros	197
A.1.3	Polímeros Condutores Utilizados Neste Trabalho	199
A.1.3.1	Polianilina.....	201
A.1.3.2	Polipirrol.....	203
A.1.3.3	Politiofeno	205
A.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	207
A.2.1	Curvas de Força	208
A.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	211
A.4	Propagação de Erros.....	215
A.5	Análise dos Dados Provenientes das Medidas de Corrente Alternada Através de Estatística Multivariada	217

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Descrição da combinação dos materiais sensoativos usados nas unidades sensoriais.	61
Tabela 4.1 Condições experimentais das sínteses não interfaciais usadas para produção de micro/nanoestruturas de PANi.	76
Tabela 4.2 Grau de oxidação dos polímeros PANi e POEA sintetizados via polimerização oxidativa comum e interfacial.	85
Tabela 4.3 Valores dos pontos isobésticos da PANi e POEA dopadas com HCl, ACTR e CSA em meios aquoso e orgânicos.	90
Tabela 4.4 Absortividade molar dos pontos isobésticos nos sistemas PANi (CSA, ACTR e HCl) e POEA (CSA, ACTR e HCl) em meios aquoso e orgânicos.	92
Tabela 4.5 Rugosidade RMS (valor médio quadrático) em função do pH para a POEA dopada com ACTR, CSA e HCl.	101
Tabela 4.6 Fator exponencial (k) medido em adsorção e dessorção em função da concentração de NaCl e do número de bicamadas de POEA (CSA)/PSS.	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática do princípio de operação de um sensor químico.	7
Figura 2.2 Processo de deposição de filmes finos pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB). (a) primeira camada; (b) segunda camada; (c) deposição tipo X; (d) deposição tipo Y, (e) deposição tipo Z [1].	17
Figura 2.3 Esquema ilustrativo do processo de automontagem por adsorção eletrostática. (1) deposição do polycation; (2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de polycation; (3) deposição do polianion e (4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de polycation e polianion [56].	19
Figura 2.4 Principais derivados da laranja e sua percentagem [6].	25
Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental usado no estudo para o desenvolvimento de sensores para suco de laranja.	33
Figura 3.2 Estrutura química dos materiais sensoativos e dopantes usados. (a) PANi; (b) PSS, (c) POEA, (d) PPy, (e) ácido capróico, (f) resina PF, (g) CSA.	36
Figura 3.3 Estrutura química dos principais analitos usados. (a) limoneno, (b) quinino, (c) sacarose, (d) glucose, (e) frutose (unidade piranose), (f) frutose (unidade furanose) e (g) ácido cítrico (ACTR).	38
Figura 3.4 Vista frontal esquemática do microeletrodo interdigitado usado na fabricação dos sensores com detalhe mostrando a região dos dígitos.	39
Figura 3.5 Fotos mostrando vários estágios da polimerização interfacial: (a) adição do monômero em solvente orgânico à solução aquosa contendo iniciante e dopante; (b) estágio imediatamente antes de começar a polimerização (a formação do sal de anilina pode ser vista na fase superior de cor branca leitosa); (c) início da polimerização na interface; (d) estágio intermediário mostrando o aumento na espessura da camada polimerizada e (e) estágio final da polimerização. Condições experimentais: anilina (0,1 M) em acetonitrila; APS (0,025 M) e CSA (1,0M) em água (razão de oxidante/dopante de 1:4).	42

- Figura 3.6 Esquema ilustrativo da: (a) polimerização através de uma membrana de diálise e (b) sistema interfacial com três fases. (i) líquido com densidade <1 ; (ii) líquido com densidade $= 1$ e (iii) líquido com densidade > 1 . As setas indicam o fluxo preferencial dos reagentes..... 43
- Figura 3.7 Procedimento gráfico para determinação da estabilidade das soluções/dispersões poliméricas..... 46
- Figura 3.8 Ilustração do sistema de dessorção. (1) suporte; (2) agitador magnético; (3) barra magnética; (4) placas com filme depositado; (5) líquido e (6) suporte para as placas. 52
- Figura 3.9 Curva de dessorção característica de um filme polimérico. 52
- Figura 3.10 Ilustração esquemática do processo de perda de filme (dessorção). (a) linhas de fluxo envolvendo as placas e (b) cisalhamento (τ) na interface entre o filme e o fluido gerado pelo vórtice formado, representado pelas linhas de fluxo. 53
- Figura 3.11 Esquema ilustrativo do aparato usado para medidas e aquisição de dados do conjunto de sensores. (a) porta-amostra com o analito imerso num banho termostático para controle da temperatura; (b) multiplexador (parte superior) e analisador de resposta em frequência e fase e (c) computador com um software dedicado..... 55
- Figura 3.12. Mostrador do sistema de coleta de dados desenvolvido na Embrapa Instrumentação Agropecuária para aquisição dos dados através do Solartron: (a) painel principal para inserção dos parâmetros de medidas e (b) painel de visualização da medida (impedância em módulo e fase, resistência e/ou capacitância) em tempo real. 56
- Figura 3.13 Resposta de um sensor i (R_i) em função da concentração (c) do analito para: (a) aumento/diminuição do sinal de resposta com a concentração e (b) resposta linearizada..... 58
- Figura 4.1 Micrografias de FESEM mostrando morfologias típicas de: (a) POEA (HCl) e (b) PANi (HCl), obtidas por polimerização oxidativa comum entre 0-5°C. 66
- Figura 4.2 Micrografia de FESEM de partículas de: (a) PANi (CSA), (b) POEA (CSA) e (c) PPy (CSA), obtidas por polimerização interfacial em tolueno. 68

- Figura 4.3 Estágios (a) inicial, (b) intermediário e (c) final da síntese interfacial trifásica. Condições experimentais: anilina (0,1 M) em AN; APS (0,025 M) e CSA (1,0M) em água (razão de oxidante/monômero de 1:4). Fase inferior: pirrol em DCE; fase intermediária: oxidante e dopante em água, e fase superior: anilina em acetonitrila. 69
- Figura 4.4 Estágios (a) inicial, (b) intermediário e (c) final da síntese interfacial usando membrana de diálise. Condições experimentais: anilina (0,1 M) em acetonitrila; APS (0,025 M) e CSA (1,0M) em água (razão de oxidante/monômero de 1:4). O oxidante e o dopante, em água, encontram-se no interior da membrana, enquanto que o monômero e o solvente orgânico (acetonitrila) encontram-se na fase exterior da membrana. 70
- Figura 4.5 Micrografia de FESEM mostrando a mistura da Pani (CSA), fase fibrilar, com o PPy (CSA), fase globular, obtida através da polimerização trifásica..... 71
- Figura 4.6 Micrografias de FESEM mostrando a morfologia da nanofibras de PANi (CSA) sintetizadas usando membrana de diálise: (a) parte externa e (b) parte interna da membrana. 72
- Figura 4.7 Micrografia de FESEM de partículas de: (a) PANi (HCl), (b) PANi (ACTR), (c) POEA (HCl) e (d) POEA (ACTR), obtidas por polimerização interfacial em tolueno..... 74
- Figura 4.8 Micrografias de FESEM mostrando estruturas típicas desenvolvidas pela PANi (CSA) quando polimerizada em meio orgânico: (a) nanofibras e nanopartículas esféricas; (b) detalhes das nanopartículas esféricas apresentadas em (a). 77
- Figura 4.9 Esquema ilustrativo de cadeias de Pani (CSA) assumindo uma conformação helicoidal (a) para formar nanotubos (b) ou fitas enroladas (c). 78
- Figura 4.10 Micrografias de FESEM de PANi (CSA): (a) feixes de fibras por toda a amostra; (b) detalhe uma fibra com cerca de 50 μ m de comprimento por 300 nm e (c) detalhes de orifícios centrais mostrando que essas fibras são na verdade nanotubos. 79

Figura 4.11 Micrografias de FESEM mostrando as diferentes nanoestruturas de PANi(CSA) obtidas via polimerização oxidativa comum à temperatura ambiente (síntese nº. 4): (a) morfologia geral; (b) fitas retorcidas e (c) esferas ocas.	80
Figura 4.12 Micrografias mostrando aumentos progressivos de estruturas esféricas (micro e nanoesferas) porosas formadas de PANi (CSA) obtidas via polimerização oxidativa comum à temperatura ambiente. (a) topografia geral da amostra e (b) detalhe das esferas porosas. Síntese nº 4.	81
Figura 4.13 Espectros de FTIR usando pastilhas de KBr da: (a) PANi (HCl) e (b) POEA (HCl) obtidas por polimerização oxidativa comum.	83
Figura 4.14 Espectros de FTIR usando pastilhas de KBr de: (a) PANi (CSA) e (b) POEA (CSA) obtidas por polimerização interfacial.	84
Figura 4.15 Espectros de absorção no UV-Vis de uma dispersão de nanofibras de PANi (CSA) em água nos estados (i) dopado e (ii) desdopado.	86
Figura 4.16 Espectros de absorção no UV-Vis de uma solução de POEA (CSA) em álcool nos estados (i) dopado e (ii) desdopado.	87
Figura 4.17 Determinação dos pontos isobésticos por UV-Vis da: (a) PANi(CSA) em DMF e (b) POEA (ACTR) em água.	89
Figura 4.18 Determinação da absortividade molar (ϵ) para: (a) PANi (CSA) em DMF; (b) POEA (HCl) em água.	91
Figura 4.19 Curvas de adsorção da primeira camada da POEA (HCl). (a) efeito do pH na cinética de adsorção para $c=10^{-3}$ M e (b) efeito da concentração ($c=10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} M) para pH=2.	94
Figura 4.20 Curvas de adsorção da PANi dopada com CSA, HCl e ACTR em meios orgânico (DMF) e aquoso em pH 3 e concentração de 10^{-3} M.	96
Figura 4.21 Crescimento alternado (policátion/poliânion) e imersões sucessivas (policátion) monitorados nos pontos para: (a) PANi (CSA)/PSS e (b) POEA (CSA)/PF. Notar a baixa correlação para crescimento dos polímeros puros.	97
Figura 4.22 Esquema ilustrativo do crescimento do filme de polímero condutor em substrato de vidro. (a) processo de adsorção/dessorção das moléculas	

e (b) gráfico do aumento na força de repulsão entre as moléculas com o aumento na espessura do filme.....	99
Figura 4.23 Imagens de AFM de filmes de POEA (ACTR) depositados sobre mica: (a) rugosidade para pH 2; (b) topografia 3D para pH 2; (c) rugosidade para pH 3; (d) topografia 3D para pH 3; (e) rugosidade para pH 5; (f) topografia 3D para pH 5.	100
Figura 4.24 Esquema ilustrativo da conformação das cadeias de POEA (ACTR) para: (a) alto e (b) baixo grau de dopagem.....	102
Figura 4.25 Cinética de dessorção de filmes de POEA (HCl). (a) efeito do pH de deposição na perda por dessorção de filme com 5 camadas e (b) efeito do número de camadas, depositadas em pH 3, na perda por dessorção em água destilada em pH neutro.	104
Figura 4.26 Ilustração esquemática do processo de cura da resina PF por HMTA [198].....	106
Figura 4.27 Espectros de transmissão por FTIR da: (a) PF não curada; (b) PF curada; (c) POEA+PF curada; (d) POEA+PF não curada; (e) POEA não submetida ao mesmo tratamento térmico de cura da resina PF e (f) POEA submetida ao tratamento térmico de cura.....	107
Figura 4.28 Anel benzênico mostrando as possíveis substituições para a formação da rede tridimensional da resina PF.....	108
Figura 4.29 (a) espectros de absorção no UV-Vis para filmes de 15 bicamadas de POEA(CSA)/PF não curados e curados por 3 e 6 minutos a 150°C e (b) absorbância (normalizada) no ponto isobéstico em função do tempo de cura.....	110
Figura 4.30 Imagens de AFM mostrando as mudanças na espessura e na rugosidade de filmes de POEA (CSA)/PF com 15 bicamadas: (a) não curado e (b) curado.....	112
Figura 4.31 Curva de força vs. distância para: (a) filme não curado e (b) filme curado.....	113
Figura 4.32 Curvas de dessorção em água dos filmes de POEA/PF com 15 bicamadas curados a 150°C por tempos de 2 a 6 min.....	115

Figura 4.33 Esquema ilustrativo da cura do filme multicamadas alternadas de POEA/PF com a formação de uma rede tridimensional semi-interpenetrante (semi-IPN).	115
Figura 4.34 Curva de histerese dos processos de dopagem e desdopagem de filmes com 15 bicamadas de POEA/PF não curados e curados por 2, 4 e 6 minutos.....	116
Figura 4.35 Gráfico do deslocamento do comprimento de onda em relação ao polímero em pH 7 para ciclagem entre pH 2 e 10 de filmes não curados e curados por tempos variáveis.....	117
Figura 4.36 Gráfico da capacitância em função da amplitude do sinal AC aplicado e da frequência AC para: (a) microeletrodo sem filme, (b) 1 bicamada de POEA/PSS e (c) 5 bicamadas de POEA/PSS. Todos os filmes foram depositados em pH=3 e $c=10^{-3}$ M.	119
Figura 4.37 Variação da capacitância (em relação à capacitância medida a 5 mV) em função da tensão AC do Solartron para uma frequência fixa de 1MHz.	120
Figura 4.38 Resposta (resistência em Ohm) em frequência e em função da concentração de ácido cítrico para: (a) microeletrodo sem filme e (b) sensor com 5 bicamadas de POEA/PF (pH=3, álcool).	121
Figura 4.39 Ilustração do processo de determinação das condições de medida dos sensores. (a) linearização da resposta do sensor em função da concentração de analito e da frequência de 1 Hz a 1 MHz para o Sensor 2 (5 bicamadas de POEA/PF, pH=3, álcool) e (b) coeficiente de correlação em função da frequência para 4 sensores	122
Figura 4.40 Resposta linearizada dos sensores em função da concentração de ACTR usando: (a) medidas a uma frequência fixa de 1 kHz e (b) integrando a resposta dos sensores.	124
Figura 4.41 Resposta linearizada e normalizada em função da concentração de: (a) ácido cítrico (ACTR) e (b) cloreto de sódio (NaCl) para as variáveis de medidas $ Z $, Z' , Z'' , R , C e θ	126
Figura 4.42 Resposta normalizada em relação ao branco em função da concentração de analito para: (a) quinino e (b) HCl.	128

Figura 4.43 Resposta temporal do arranjo de sete sensores para concentrações de NaCl de 50 a 200 ppm.	129
Figura 4.44 Resposta dos sensores (impedância normalizada) em função da concentração de: (a) quinino – arranjo sem filme; (b) quinino-arranjo com filme; (c) NaCl – arranjo sem filme e (d) NaCl – arranjo com filme.	133
Figura 4.45 Eficiência dos filmes para: (a) NaCl; (b) ACTR; (c) glutamato. ...	134
Figura 4.46 Eficiência dos filmes para: (a) quinino; (b) frutose e (c) álcool etílico.	135
Figura 4.47 Eficiência dos filmes para a acetona.	136
Figura 4.48 Número de impulsos emitidos pelas células nervosas quando submetidas a estímulos doces, salgados e ácidos [219].	139
Figura 4.49 Diagrama do sistema de injeção de vapor usado. (1) cilindro contendo N ₂ como gás de arraste; (2) cilindro contendo o analito (etileno, etc.) no estado gasoso; (3) porta-analito (erlenmayer); (4) célula de medida; (5) multiplexador, (6) Solartron e (7) computador com software de aquisição dos dados.	140
Figura 4.50 Resposta temporal do arranjo de 18 sensores para ar atmosférico, acetona, álcool, limoneno, dióxido de carbono e etileno.	141
Figura 4.51 Micrografias de: (a) filme obtido por “casting” da PANi (CSA) e (b) manta densa de nanotubos de cerca de 20 nm de diâmetro.	142
Figura 4.52 Resposta dos sensores à base de nanotubos de carbono (CNT) em fase vapor. Filmes produzidos por “casting” a partir de dispersões de DMF e água usando dodecil sulfato de sódio (SDS).	143
Figura 4.53 Ilustração esquemática das seções transversal (a) e longitudinal (b) de um nanotubo de carbono recoberto por moléculas de SDS.	143
Figura 4.54 Resposta temporal dos sensores usando filmes de: (a) nanofibras de PANi (CSA) e (b) CNT, obtidos por casting.	145
Figura 4.55 Diagrama de PCA dos sucos de laranja naturais (laranja lima e laranja pêra), artificiais (Tang e Frisco) e prontos para beber (Del Valle, Maguary Purity, Salute e Compre Bem).	147
Figura 4.56 Variação da impedância em Ohm para águas destiladas e para os sucos de laranja Lima.	149

Figura 4.57 Diagrama de PCA em função do tempo de degradação do suco.	150
Figura 4.58 Gráfico de PC1 (proporcional ao nível de degradação) em função do tempo de armazenamento em geladeira e à temperatura ambiente para suco de laranja da marca Maguari.	151
Figura 4.59 Diagrama de Diagrama de PCA dos sucos de laranja naturais (laranja lima e laranja pêra), artificiais (Fresh e Frisco) e prontos para beber (Del Valle, Barateiro, Salute e Suco Mais).	152
Figura 4.60 Evolução da primeira componente principal (PC1) em função do tempo de degradação e das condições de armazenamento para um suco de laranja pronto para beber.	153

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Absorbância;
$A_{\max}/A_{\text{pH}=7}$	Absorbância na banda polarônica relativa à absorbância do polímero em pH neutro;
A_{∞}	Absorbância de equilíbrio (tempo longo);
A_0	Absorbância inicial (tempo zero);
AC	Corrente alternada;
ACTR	Ácido cítrico;
AFM	Microscopia de Força Atômica;
ANOVA	Análise de variância;
APS	Persulfato de amônio;
b_{cf}	Inclinação da resposta linearizada para um sensor com filme;
b_{sf}	Inclinação da resposta linearizada para um sensor sem filme;
c	Concentração (em g/mol, g/L ou ppm);
C	Capacitância (em Farad);
CNT	Nanotubo de carbono;
CO ₂	Dióxido de carbono;
CVD	Deposição por vapor químico;
CSA	Ácido canforsulfônico;
DCE	1,2 dicloroetano;
DFM	N,N dimetil formamida;
DMAc	N,N dimetil acetamida;
DOPP	dioctil-fenil-fosfato;
DSC	Calorimetria exploratória diferencial;
EB	Base de esmeraldina: forma desdopada da PANi e derivados;
ES	Sal de esmeraldina: forma dopada da PANi e derivados;
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo;

xxx

FTIR	Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier;
GC	Cromatografia Gasosa;
GMP	Guanilato dissódico
HOMO	Orbitais moleculares ocupados de maior energia, do inglês, highest occupied molecular orbital;
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho;
IPN	Reticulado polimérico semi-interpenetrante;
LB	Filmes produzidos pela técnica de Langmuir-Blodgett;
LED	Diodo emissor de luz;
LUMO	Orbitais moleculares vazios de menor energia, do inglês, Lowest unoccupied molecular orbital;
M	Molar (concentração molar);
MEI	Microeletrodo interdigitado;
MOSFET	Transistor por efeito de campo usando óxidos metálicos;
MS	Espectrometria de Massas
MSG	Glutamato monossódico
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês, multi-wall carbon nanotubes;
SDS	Dodecil sulfato de sódio;
NMP	N, Metil, 2-pirrolidona;
PAni (X)	PAni dopada com X, onde X=HCl, CSA ou ACTR;
PAni	Polianilina;
PC1	Primeira componente principal;
PC2	Segunda componente principal;
PCA	Análise de componentes principais;
PF	Resina fenol-formaldeído (resina termofixa do tipo <i>Novolaca</i>);
POEA (X)	POEA dopada com X, onde X=HCl, CSA ou ACTR;
POEA	Poli(o-metoxianilina);
POEA/PSS	Filme produzido por automontagem de camadas de POEA alternadas com camadas de PSS;

PPy	Polipirrol;
PSS	Poli(estireno sulfonato de sódio);
PTh	Politiofeno;
PVC	Poli(cloreto de vinila);
R	Resistência elétrica (em OHM);
R_i	Resposta (resistência, capacitância etc.) de um dado sensor i;
RMS	Valor médio quadrático, do inglês “root mean square”;
RNA's	Redes neurais artificiais
s	Segundo;
SA	Automontagem (do inglês, self-assembly);
STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento;
S/cm	Siemens por centímetro (medida de condutividade elétrica);
t	Tempo;
t_e	Tempo de equilíbrio de dessorção;
t_{ppt}	Tempo de precipitação;
TGA	Termogravimetria;
THF	Tetrahidrofurano;
UV-Vis	Espectrometria no ultravioleta e no visível;
V_{AC}	Tensão de operação (corrente alternada) usada nas medidas sensoriais;
Z	Impedância (em OHM);
Z'	Impedância real (em OHM);
Z''	Impedância imaginária (em OHM);
$ Z $	Módulo da impedância;
$ Z _0$	Impedância do branco (normalmente H ₂ O);
Z_{cf}/Z_0	Resposta (em medidas de impedância) normalizada em relação ao branco para os sensores com filme;
Z_{sf}/Z_0	Resposta (em medidas de impedância) normalizada em relação ao branco para os sensores sem filme;

$\frac{d[\ln((Z_{cf}/Z_0))]}{d[\ln(c)]}$	Derivada da resposta normalizada (em relação ao branco) do sensor com filme em relação à concentração do analito em estudo (mesmo que b_{cf});
$\frac{d[\ln((Z_{sf}/Z_0))]}{d[\ln(c)]}$	Derivada da resposta normalizada (em relação ao branco) do sensor sem filme em relação à concentração do analito em estudo (mesmo que b_{sf});
α	Constante ou grau de dissociação de um ácido;
Γ	Teor de material adsorvido por unidade de superfície (mg/m^2);
ε	Absortividade molar;
η_f	Eficiência do filme como material sensório para um dado analito;
λ_t/λ_0	Deslocamento da banda polarônica de um filme, num estado de dopagem qualquer (λ_t), relativa ao estado desdopado (λ_0);
μ_A	Média amostral de um conjunto de dados A;
π	Ligação química envolvendo orbitais do tipo pi;
$\pi \rightarrow \pi^*$	Transição de elétrons π do estado fundamental (π) para o excitado (π^*);
θ	Ângulo de fase;
$\rho(x,y)$	Coeficiente de correlação entre duas variáveis aleatórias x e y;
σ_A	Desvio padrão amostral de um conjunto de dados A;
σ	Condutividade elétrica do material (em S/cm);
σ	Ligação química simples;
τ	Cisalhamento na interface filme/fluido em medidas de dessorção;
ω	Frequência de oscilação do campo elétrico (em Hz).

1 INTRODUÇÃO

Desde a segunda metade do Século XX o interesse pelo desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com capacidades sensoriais, chamados de sensores, tem crescido consideravelmente. Na década de 1960, o desenvolvimento de sensores químicos suscitou a possibilidade de detecção direta de vários tipos de íons e/ou moléculas dentro de certo limite de seletividade. A pesquisa e desenvolvimento de macrosensores convencionais voltaram-se rapidamente para a direção dos microsensores como resultado da miniaturização alcançada pela microeletrônica e das aplicações em expansão nos campos da biologia, medicina, segurança, proteção ambiental entre outros [1].

Nas últimas décadas, os polímeros condutores vêm despertando um grande interesse em sensores por oferecer muitas vantagens devido as suas propriedades elétricas, eletroquímicas e óticas que podem ser usadas para converter informações químicas tais como concentração, atividade e pressão parcial em sinais óticos ou elétricos que são analiticamente mensuráveis. Além disso, estes materiais podem ser usados em sensores para os mais variados propósitos, desde controle de qualidade de alimentos e bebidas até o diagnóstico de doenças e detecção de substâncias químicas e biológicas letais em armas de guerra [2-4].

Dentre as aplicações supramencionadas, a avaliação da qualidade de alimentos é um campo com enorme potencial tecnológico para o uso de sensores. Como exemplo, pode-se mencionar o uso de sensores para monitoramento da qualidade de suco de laranja. Esta aplicação pode ser de grande interesse tecnológico em países citrícultores como o Brasil que ocupa atualmente o primeiro lugar na produção mundial de suco de laranja. No entanto, fatores como a queda dos preços da fruta no mercado externo, altos custos e dificuldades no escoamento da produção têm desestimulado a exportação dos produtos brasileiros. Como alternativa, os produtores têm investido na produção de sucos destinados ao mercado interno, tendo em vista que o consumo de suco neste mercado ainda é baixo, mas vem aumentando

significativamente nos últimos anos [5]. Dentre os fatores responsáveis pelo baixo consumo estão as diferenças entre o paladar do suco industrializado e os sucos *in natura*, o pouco hábito de consumo de sucos pelos brasileiros e o fácil acesso aos frutos frescos em função da grande produtividade nacional.

Para que os sucos sejam adequados ao padrão do consumidor brasileiro, é necessário que haja um controle de qualidade eficiente. Entretanto, apenas as grandes indústrias possuem recursos suficientes para contratar degustadores, comprar equipamentos de custo elevado ou enviar amostragens para laboratórios especializados para monitoramento da qualidade dos sucos produzidos. Dessa forma, o potencial da indústria cítrica é mal explorado e grande parte dos pequenos e médios produtores não tem condições de competir nos mercados interno e externo [6-13]. Uma das formas de contornar estes problemas é o uso de sensores químicos que, juntamente com um painel de degustadores, possa originar um banco de dados com informações das características organolépticas de sucos considerados de ótima qualidade e, por comparação, possa ser feito o monitoramento das propriedades dos sucos, conseqüentemente, fornecendo ao consumidor um produto de melhor qualidade.

Este trabalho propõe o desenvolvimento de sensores de polímeros condutores para estudo de sucos de laranja, ou seja, a avaliação das propriedades organolépticas em função do tipo de suco (diferenciação entre sucos de qualidade e marcas diferentes) e das condições de armazenamento (diferenciar e detectar a evolução da qualidade do suco em função do nível de degradação). A análise de componentes principais – PCA (estatística multivariada) foi usada para exame dos padrões de resposta ou impressão digital dos sensores obtidos para cada suco. Estes sensores foram produzidos a partir de filmes automontados ou depositados por “*casting*” - a partir de soluções de polianilina e poli(o-etoxianilina) sintetizadas por polimerização interfacial e, eventualmente, nanotubos de carbono - sobre microeletrodos interdigitados (MEI) e caracterizados por medidas de corrente alternada (espectroscopia de impedância). Os filmes automontados foram alternados com ácido capróico, poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e resina fenólica tipo

novolaca (PF). O desenvolvimento destes sensores se baseou numa investigação sistemática da combinação dos materiais supracitados, desde a formação de filmes até a etapa de sensoriamento, de modo a produzir um arranjo que fosse adequado para caracterização de sucos de laranja. Para tal, tentou-se elucidar a correlação entre as condições de preparação dos filmes (pH, concentração, etc.) com sua morfologia e estrutura (estudados por Microscopia de Força Atômica – AFM, Espectroscopias no ultravioleta/visível – UV-Vis e no infravermelho – FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FESEM, etc.) e, por conseguinte, com as propriedades dos filmes (estabilidade, reprodutibilidade e sensibilidade). Estes estudos permitiram otimizar as condições de preparação dos sensores para aplicação em sucos de laranja e elucidar, até certo ponto, a relação estrutura – propriedades – aplicação dos materiais sensoativos usados na composição do arranjo de sensores estudado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores são formados por uma cadeia principal contendo ligações conjugadas. Enquanto que uma ligação simples ou sigma (σ) é forte e contém mais elétrons localizados, a ligação dupla ou pi (π) é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Isso significa que os elétrons π podem exibir alta mobilidade quando comparados com elétrons σ e podem se mover ao longo da cadeia principal uma vez que a conjugação resulta na formação de um orbital estendido. Em consequência dessa estrutura, imagina-se, portanto, que esses polímeros sejam condutores. No entanto, para que a condução possa existir é necessário que elétrons sejam removidos formando vacâncias através de processos de dopagem, em analogia aos semicondutores. Se um outro elétron se move para a vacância ele deixa atrás de si outra vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos. Deste modo, o movimento de elétrons e/ou vacâncias em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados que, em seu estado dopado ou condutor, são mais comumente conhecidos como polímeros condutores.

Atualmente há uma grande variedade de polímeros condutores existentes. A polianilina, o polipirrol, o politiofeno e seus derivados são os principais polímeros condutores que têm sido usados nas mais diversas aplicações [2,14]. Para maiores detalhes sobre os polímeros condutores, histórico, condutividade, dopagem e aplicações em sensores ver Apêndice A.1 e referências [2,14].

2.2 Aspectos Gerais de Sensores Químicos

Odor e sabor (sua união é conhecida como paladar) são parâmetros de grande importância nas indústrias alimentícias, de bebida, farmacêutica etc. Com o avanço tecnológico alcançado nos dois últimos séculos, as distâncias se encurtaram e novos meios de transporte e indústrias dos mais variados tipos e portes surgiram juntamente com a criação dos mercados comuns. Essa conjuntura fez com que um grande número de produtos alimentícios, bebidas e medicamentos fossem disponibilizados para um mercado consumidor cada vez mais experiente e exigente. Portanto, um controle de qualidade rígido passou a ser de grande importância para atingir a máxima satisfação do consumidor [15,16].

Através de degustadores que examinam e qualificam o paladar, textura e outros atributos, ou seja, as características organolépticas, novos produtos e até mesmo dos produtos comercializados há bastante tempo são analisados como forma de controlar a qualidade e, conseqüentemente, produzir artigos que possam competir no mercado. Seções repetitivas de longa duração podem decrescer significativamente a eficiência dos painéis humanos de tal forma que muitas dessas seções são limitadas a intervalos de tempo de no máximo uma hora. Outros fatores como o ambiente de trabalho e o grande número e variedades de produtos contribuem para que essa tarefa seja ainda mais árdua e dispendiosa. Entretanto, como as rotinas de inspeção para o bom controle de qualidade devem ser mantidas, atualmente há uma busca por métodos alternativos ou complementares para o controle de qualidade de alimentos e bebidas, mas que sejam acurados, de custo baixo e, naturalmente, que as propriedades medidas possam ser correlacionadas com os resultados dos testes de degustação [15,16].

Presentemente a avaliação do odor e do sabor pode ser feita através de uso de sensores de líquidos e de gases, conhecidos como língua e nariz eletrônicos. Esses sensores vêm surgindo nas duas últimas décadas e, devido a sua simplicidade, rapidez e objetividade, alguns destes sensores já estão sendo produzidos comercialmente e usados por muitas indústrias de

cosméticos, alimentos e bebidas em aplicações como controle de qualidade, qualificação e quantificação de sabores, identificação da origem de produtos/matérias-primas e detecção de produtos fora do padrão exigido [15,16].

2.2.1 Definição de Sensor

Um sensor (mais especificamente um sensor químico) pode ser definido como sendo um dispositivo transdutor que converte as informações ou mudanças da espécie ou substância em estudo, geralmente denominada de analito, em um sinal que contém informações qualitativas e/ou quantitativas sobre este analito. No caso de sensores químicos à base de polímeros condutores, as mudanças estão relacionadas a fatores como alterações na polaridade, comportamento eletroquímico e variação de concentração do analito, e a resposta pode ser detectada através de medidas das propriedades elétricas, eletroquímicas ou óticas como, por exemplo, condutividade, diferença de potencial e variação de frequência [1,17,18]. A Figura 2.1 ilustra esquematicamente o princípio de operação de um sensor.

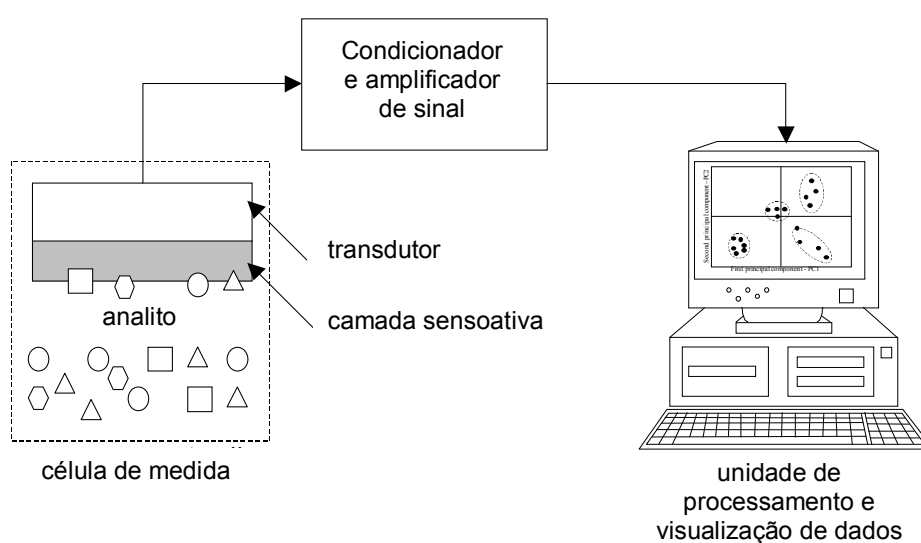


Figura 2.1 Representação esquemática do princípio de operação de um sensor químico.

O sensoriamento químico é parte de um processo de aquisição de informação no qual alguma percepção sobre algo é obtida a respeito da composição química do sistema em tempo real. Neste processo, um sinal elétrico amplificado ou reduzido resulta da interação de algumas espécies químicas com o material sensório. É geralmente possível distinguir dois tipos de interação das espécies químicas com o sensor: uma interação superficial na qual a espécie de interesse é adsorvida na superfície e uma interação volumétrica em que a espécie de interesse é absorvida pela camada sensória. De um ponto de vista termodinâmico, a força motriz em todos os processos de sensoriamento é a diminuição da energia livre [3].

O sensoriamento consiste de duas etapas básicas e distintas: o reconhecimento e a transdução (amplificação ou redução do sinal de interrogação do sensor). O reconhecimento (seletividade) é gerado através de interações químicas enquanto que a transdução pode ser feita por meios físicos. A seletividade pode ser definida como a habilidade de um dispositivo em medir um componente químico na presença de outros sem sofrer interferência destes ou que esta interferência seja a mínima possível. A capacidade de transdução, que está relacionada com a sensibilidade do sensor, consiste em tornar mensurável as mudanças nas propriedades do analito [3,4].

Sensores de polímeros condutores consistem de uma parte inorgânica, geralmente um suporte, por exemplo, microeletrodos interdigitados (MEI) sobre um substrato inorgânico ou orgânico, e um filme polimérico depositado sobre o suporte que interage com o analito. As propriedades do filme variam durante a interação polímero-analito e a mudança é detectada pela parte metálica dos eletrodos, que gera ou modifica um sinal elétrico ou ótico que pode ser subsequentemente manipulado de várias formas e com distintos graus de sofisticação [1,2]. Desta forma, o acoplamento da camada sensória ao meio físico do sensor é muito importante, uma vez que essa interação terá um profundo efeito no desempenho do sensor.

As principais vantagens do uso de polímeros condutores em sensores são: (a) a diversidade e disponibilidade de polímeros condutores; (b) sua boa

resposta a uma vasta quantidade de analitos; (c) baixo custo da matéria-prima, relativo a outros materiais sensosativos como metaloporfirinas e enzimas, e das técnicas usadas para produção das camadas sensosativas; (d) espécies biologicamente ativas podem ser incorporadas para fabricação de biossensores; (e) sensores usando polímeros condutores têm tempos de resposta e de retorno às características originais (recovery time) relativamente rápidos; (f) as suas propriedades podem ser ajustadas pelo controle do tipo de material sensosativo e de suas condições de síntese e deposição [2].

Há milhares de espécies químicas que podem estar presentes no ambiente, portanto, certo grau de seletividade é de grande importância, pois a aquisição de dados indesejáveis e/ou sua interpretação de forma errada pode ser algo desastroso para o entendimento do processo de sensoriamento. No entanto, vale ressaltar que não há sensor absolutamente seletivo, sempre pode haver alguma interferência presente no processo de sensoriamento.

A seletividade de um único elemento sensorial com respeito a um determinado analito continua sendo um problema em aberto devido à sensibilidade cruzada (cross-sensitivity) da interface química em relação aos analitos interferentes. Enquanto a sensibilidade da maioria dos sensores à base de filmes poliméricos ultrafinos é adequada para detectar concentrações da ordem de partes por milhão, a seletividade é geralmente baixa. Porém, para que uma informação obtida seja confiável, em sensores não ideais, constrói-se um arranjo de sensores não seletivos e avalia-se a resposta dos elementos sensoriais através de técnicas de reconhecimento de padrões do tipo redes neurais artificiais (RNA's) e estatística multivariada [3,18-20]. Por exemplo, as redes neurais artificiais treinadas para imitar o sistema sensorial dos mamíferos, podem ser usadas com sucesso no reconhecimento de padrões; ou seja, esse tipo de abordagem pode obter mais êxito do que tentar desenvolver materiais altamente seletivos para detectar um determinado tipo de analito em particular [4,21].

2.2.2 Componentes de um Sensor

Os sensores são compostos por quatro elementos básicos, a saber, porta-amostra, arranjo de sensores, sistema de controle e aquisição eletrônicos de dados e um programa de reconhecimento de padrões.

O porta-amostra ou célula de medida é usado para introduzir a substância a ser analisada ou analito em contato com os sensores químicos e é projetado para exercer sua função de maneira reproduzível.

O sistema de sensoriamento geralmente é composto por um arranjo de vários sensores ou unidades sensoriais diferentes, onde cada um tem certo grau de seletividade a uma determinada substância ou grupo de substâncias. Dessa forma, o arranjo de sensores produz uma “impressão digital” característica para cada analito que é a combinação dos sabores como, acidez, salinidade, doçura, e amargor, além de efeitos de sinergia e supressão entre as várias substâncias presentes no analito [15-30].

Sistema de controle e aquisição eletrônicos de dados consiste geralmente de um dispositivo que capta os sinais dos sensores, por exemplo, variação na condutividade ou resistividade, e contém um conversor analógico/digital (A/D) que através de uma interface alimenta o computador e transforma os sinais em valores numéricos relativos às propriedades medidas [15-33].

A base de dados formada pelas impressões digitais, obtidas pela exposição do arranjo de sensores a vários tipos de substâncias, é então usada para treinar um sistema de reconhecimento de padrões para que este gere uma classificação única para cada tipo de analito. Os programas computacionais que se prestam a esse tipo de análise são redes neurais artificiais (RNA's), análise de componentes principais (PCA), análise de clusters etc. [32-37].

2.2.3 Classificação de Sensores

A classificação de sensores não é uma tarefa simples, pois uma grande variedade de materiais sensoativos e de princípios de operação é usada em sua fabricação. Entretanto, há diversas maneiras pelas quais os sensores podem ser classificados: de acordo com a natureza do analito ou da quantidade a ser medida (sensores de pH, de umidade, de líquido, de gás), da natureza da espécie sensoativa (sensores químicos e biológicos), propriedade medida (resistividade, capacitância, refletância, etc.), princípio de transdução (sensores potenciométricos, amperométricos, voltamétricos, condutimétricos, etc.), mecanismo de reconhecimento molecular (sensores microbiológicos, enzimáticos, imunossensores, etc.), seletividade (específicos e semi-específicos). Frequentemente, mais de um tipo de classificação é necessário para uma definição mais completa do sensor como, por exemplo, biossensor amperométrico [14-20].

Sensores Biológicos ou Biossensores são sensores químicos embora sejam frequentemente tratados como um item à parte. Um biossensor pode ser definido como um sensor (químico) que detecta materiais biológicos tais como enzimas, DNA e anticorpos, ou os usa em sua camada sensoativa [2,4].

Quanto ao mecanismo ou modo de transdução, os sensores químicos ou biológicos podem ser classificados em:

Sensores Potenciométricos: este tipo de sensor mede o potencial (força eletromotriz) de uma célula eletroquímica (contendo um eletrodo de trabalho modificado pelo polímero condutor) na ausência de fluxo de corrente elétrica. O potencial é proporcional ao logaritmo da concentração da substância analisada [2,4,17].

Sensores Voltamétricos: um aumento (ou decréscimo) de potencial é aplicado na célula eletroquímica até que haja oxidação (ou redução) da substância analisada e, portanto, haja um aumento (ou diminuição) acentuado na corrente dando origem a um pico de corrente. A altura desse pico de corrente é diretamente proporcional à concentração do material eletroativo [2,4,17].

Sensores Amperométricos: se o potencial de oxidação (ou redução) da substância analisada for conhecido, este valor de potencial é aplicado na célula e a corrente é medida [2,4,17].

oxidação (ou redução) da substância analisada

Sensores Condutimétricos ou Condutométricos: muitas reações envolvem mudanças na composição da solução, ou particularidades tais como interações do analito com a camada sensativa podem interferir nas propriedades dessa camada, conseqüentemente, resultando em mudanças de condutividade elétrica que podem ser medidas [2,4,17]. Essas variações podem fornecer informações qualitativas e/ou quantitativas sobre o analito.

Sensores usando Transistores por Efeito de Campo (FET): a miniaturização de um dos tipos acima pode ser feita utilizando-se um FET de silício. Este método tem sido usado principalmente em sensores potenciométricos, embora sensores voltamétricos, condutimétricos e amperométricos também sejam produzidos por esse tipo de dispositivo microeletrônico [2,4,17].

Sensores Óticos: as técnicas usadas em sensores óticos incluem espectroscopia de absorção, fluorescência, luminescência, reflexão interna total, plasma de superfície e espalhamento de luz como forma de detectar as variações na concentração do analito [2,4,17].

Sensores Piezelétricos ou Gravimétricos: o princípio de operação desse tipo de sensor envolve a geração de correntes elétricas de um cristal ressonante. A frequência de ressonância (vibração) é afetada pela massa do material ab/adsorvido na sua superfície (modificada ou não por uma camada sensativa) e, portanto, relacionada com mudanças na concentração do analito [2,4,17].

Os sensores de líquidos e de gases são geralmente denominados de língua e nariz eletrônicos. Assemelhando-se ao sistema gustativo/olfativo humano, devido à sua similaridade aos estágios de detecção, reconhecimento e transdução de sinais, estes sensores reconhecem o padrão global dos componentes sem a necessidade de existir um sensor específico para cada tipo de substância presente; o que tornaria impraticável seu uso para

caracterização de muitas substâncias como alimentos e bebidas, já que, por exemplo, um simples suco de laranja pode conter centenas de substâncias que conjuntamente em maior ou menor grau, são responsáveis por seu aroma e sabor. As impressões digitais formadas durante o sensoramento podem ser armazenadas numa base de dados de forma semelhante à memorização da percepção olfativa ou gustativa pelo cérebro humano e posteriormente podem ser processadas por métodos de reconhecimento de padrões e inteligência artificial, gerando informações qualitativas e quantitativas sobre meios simples e complexos [2,15,29-33].

A natureza não específica ou semi-específica do sensor não significa que cada unidade discrimina cada substância química do analito, mas que ele responde globalmente a todas as substâncias ou grupos de substâncias sofrendo efeitos aditivos e/ou supressivos devido às interações entre as espécies químicas. Para sensores de paladar, este comportamento é chamado de seletividade global, emulando o sistema gustativo humano, no qual todas as espécies químicas estão agrupadas em cinco paladares básicos: salgado, amargo, doce, azedo e *umami*, o termo japonês para a sensação de deleite. O paladar final é, portanto, é uma consequência da combinação destes paladares e dos outros sentidos (tato, visão e olfato) [22-26]. Os narizes eletrônicos têm uma característica adicional que é a detecção não somente de substâncias odorantes, mas também de quaisquer substâncias voláteis que interajam com a camada sensativa [2]. Como os sistemas olfativo e gustativo podem ser combinados também com a visão e os sentidos táteis para produzir uma impressão digital do alimento, combinação de mais de um princípio de operação num mesmo arranjo – o *método de fusão de sensores* – pode ser também muito importante para a melhoria da habilidade desse arranjo em discriminar e classificar analitos muito similares [2].

2.2.4 Princípio do Reconhecimento de Paladares pelo Sistema Biológico Humano

Conforme já mencionado, o paladar das substâncias é constituído por cinco tipos básicos: (i) azedo produzido por íons hidrogênio presentes nos ácidos clorídrico, acético e cítrico e em outras substâncias ácidas em geral; (ii) salgado produzido principalmente por NaCl; (iii) amargo produzido por quinino, cafeína e $MgCl_2$; (iv) doce produzido por sacarose, glicose etc., e (v) *umami*, produzido por glutamato monossódico (MSG), inosinato dissódico (IMP) e guanilato dissódico (GMP), presentes em carnes e em frutos do mar [22-26].

Nos sistemas gustativos biológicos, essas substâncias são detectadas pela membrana biológica das células gustativas. Compostas principalmente por lipídios e proteínas, essa membrana é localizada sobre canais especiais na língua. As informações trazidas pelas diferentes substâncias responsáveis pelo paladar são, portanto, transformadas em sinais elétricos que são transmitidos pelos neurônios até o cérebro, onde o paladar é percebido, processado e identificado [22-29].

Na verdade, o cérebro não identifica separadamente cada substância, mas possui a habilidade de classificar uma quantidade enorme de substâncias em vários grupos, ou seja, faz uma seleção global dessas substâncias de maneira a formar padrões de paladar específicos para cada tipo de alimento ou bebida. Comparativamente, portanto, o desenvolvimento de sensores para caracterização de alimentos com alta seletividade é um processo oneroso e quase que impraticável, uma vez que centenas de substâncias químicas diferentes estão presentes na maioria dos alimentos; ainda mais, essas substâncias podem sofrer efeitos sinérgicos ou de supressão, fazendo-se necessário um arranjo com centenas de sensores [22-29]. Além disso, o desenvolvimento de arranjos de sensores que emulem o sistema gustativo humano é de grande importância nas indústrias químicas, farmacológicas e alimentícias, para o controle de qualidade de produtos e processos, não

substituindo, mas facilitando e aperfeiçoando o trabalho dos degustadores especializados.

2.2.5 Tipos de Sensores Gustativos

Os sensores gustativos ou línguas eletrônicas podem ser classificados basicamente em quatro tipos diferentes, baseando-se no princípio de operação usado, ou seja, em medidas potenciométricas, condutimétricas, amperométricas ou voltamétricas [38,39]:

O primeiro tipo de língua eletrônica consiste num arranjo de sensores potenciométricos contendo diferentes lipídios (ácido oléico, trioctil-metil-cloreto de amônia, dioctilfosfato etc.) dispersos numa membrana de PVC plastificado com DOPP (dioctil-fenil-fosfato), e usando redes neurais artificiais (RNA's) e análise de componentes principais (PCA), para processamento dos dados e análise dos padrões de resposta. Os autores analisaram diferentes tipos de alimentos e bebidas como tomate, pasta de soja, cerveja, água mineral e vinho e as substâncias básicas que compõem o paladar (salgado, amargo, doce, azedo e umami). De acordo com os autores, estes sensores produziram padrões diferentes para substâncias com sabores diferentes e padrões similares para substâncias com sabores semelhantes [26].

O segundo tipo é composto por um conjunto de sensores potenciométricos que utilizam vidros calcogênicos ($\text{AgI-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$) dopados com diferentes metais como material sensório, combinados com um sistema de reconhecimento de padrões. Os autores reportaram que o conjunto de sensores conseguiu diferenciar entre os tipos de bebidas analisadas (café, chá, refrigerante, cerveja e sucos), inclusive monitorar o processo de envelhecimento de sucos [38].

O terceiro tipo é composto por voltametria cíclica pulsada usando a configuração padrão com três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho é, na verdade, um conjunto de seis eletrodos metálicos (ouro, irídio, paládio, platina, rênio e ródio). Diferentes tipos de bebidas como sucos de laranja abacaxi e

maçã, refrigerantes de laranja e leites fermentados foram analisadas. Os sensores conseguiram diferenciar as bebidas e detectar, por exemplo, os processos de envelhecimento e de fermentação, respectivamente, dos sucos e dos leites analisados [41-44].

O quarto tipo utiliza filmes de polímeros condutores (polianilina, polipirrol, politiofeno e derivados) depositados por via química ou eletroquímica em substratos (microeletrodos interdigitados) mistos com lipídios. Estes sensores têm se mostrado capazes de diferenciar os componentes básicos do paladar e detectar contaminantes inorgânicos em água, vinhos, água de coco, chá e café [48-50]. Algumas substâncias como sal e quinino foram detectadas abaixo do limite de detecção da língua humana [51]. As principais vantagens desses sensores são a sensibilidade e seletividade elevadas e o seu potencial de supressão de substâncias interferentes e que reduzem a eficiência do sensor [51]. Em tais sensores, a membrana polimérica age como uma matriz suporte para imobilização de moléculas específicas [52].

2.3 Filmes Poliméricos Ultrafinos

Nas duas últimas décadas, a prática da engenharia molecular tem guiado o projeto e a síntese de novos polímeros eletroativos e proporcionado um conhecimento mais profundo da relação estrutura *versus* propriedades ativas nessa classe de materiais. A engenharia molecular, no sentido mais simples, envolve a manipulação e o controle das propriedades físicas e eletrônicas dos polímeros através de modificações adequadas de sua estrutura molecular. Portanto, nessa abordagem é possível alterar sistematicamente as propriedades elétricas, óticas, mecânicas e os métodos de processamento dos polímeros condutores, com o objetivo de projetar um polímero ou um filme fino que exiba propriedades particulares para uma determinada aplicação, ou seja, a fabricação sob medida de materiais e/ou dispositivos [53]. Desta forma é desejável que os dispositivos macroscópicos sejam produzidos por técnicas que permitam o controle da arquitetura molecular.

A fabricação de filmes com controle molecular é dominada há mais de 60 anos através da técnica de Langmuir-Blodgett (LB), na qual uma pequena quantidade de uma substância de alta massa molar é dissolvida num solvente volátil e uma gota da solução é deixada cair na superfície da água. Com a evaporação do solvente as moléculas se organizam na superfície da água de maneira ordenada, devido a sua polaridade, formando uma camada monomolecular que pode ser transferida para um substrato adequado. Dependendo da estrutura multicamada formada, esses filmes são classificados nos tipos X, Y e Z, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.2 [1,53,54].

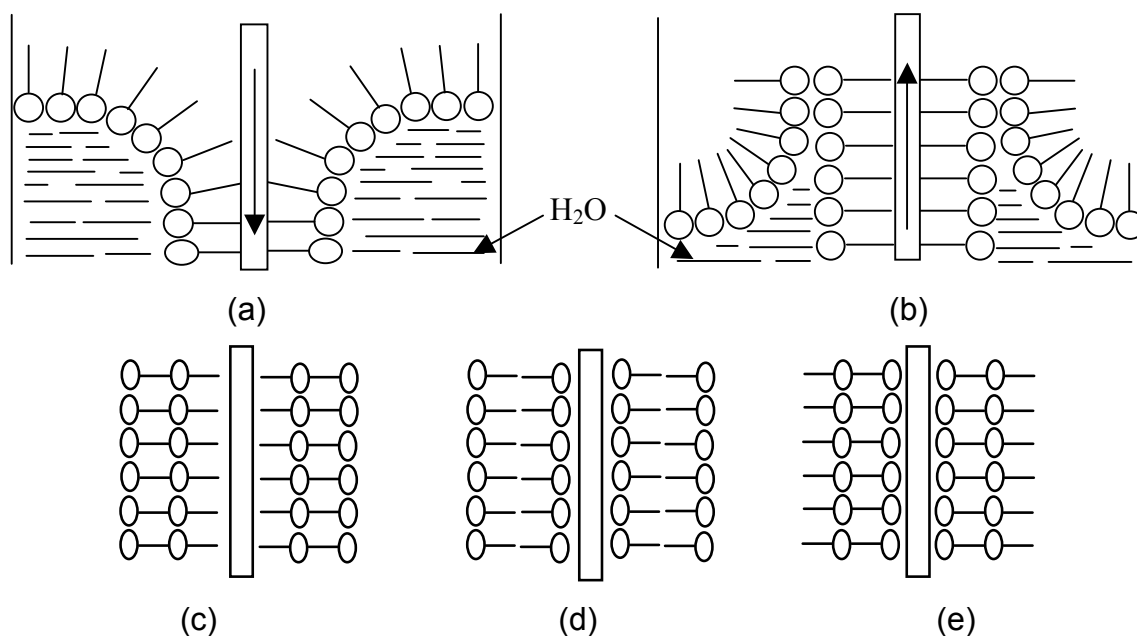


Figura 2.2 Processo de deposição de filmes finos pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB). (a) primeira camada; (b) segunda camada; (c) deposição tipo X; (d) deposição tipo Y, (e) deposição tipo Z [1].

A técnica de LB permite a fabricação de camadas altamente ordenadas nas quais podem ser depositadas moléculas de funcionalidades diferentes, na mesma camada ou em camadas alternadas, podendo ser usada com sucesso na fabricação de filmes finos para os mais diversos usos. As propriedades dos

filmes dependem das condições de fabricação, número de camadas e tipo de material [53-57].

Como a técnica de LB requer equipamentos especiais e possui algumas limitações com respeito ao tamanho e topografia do substrato e à estabilidade e qualidade do filme, técnicas envolvendo métodos simples e baratos, cuja arquitetura dos filmes seja independente da natureza, tamanho e topografia dos substratos, têm sido desenvolvidas desde o início da década de 1980. Embora muitas dessas técnicas tenham obtido maior aceitabilidade e tenham sido propostas de maneira sistemática e reproduzível para uma vasta quantidade de materiais, só no início da década de 1990, um método de deposição denominado de automontagem, do inglês *self-assembly* (S.A.), foi proposto por G. Decher. Este método foi desenvolvido sistematicamente baseando-se na interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos como compostos anfifílicos e polieletrólitos [56].

A técnica de automontagem consiste na imersão de um substrato sólido, previamente tratado, por um breve intervalo de tempo numa solução aquosa contendo, por exemplo, um sal da substância a ser depositada. A carga dessa substância deve ser oposta à do substrato, para que ocorra atração eletrostática entre eles. Posteriormente à adsorção, lava-se o conjunto para eliminar o excesso do material, e o filme é seco e imerso novamente numa solução contendo outro sal de carga oposta. A repetição cíclica das etapas de adsorção resulta na formação de estrutura multicamada formando filmes ultrafinos. No entanto, deve-se ressaltar que as forças de atração eletrostáticas não são as únicas governantes neste processo, por exemplo, pontes de hidrogênio e outras forças fracas têm possibilitado a automontagem de uma diversidade de materiais [58-61]. A Figura 2.3 ilustra esquematicamente o processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem.

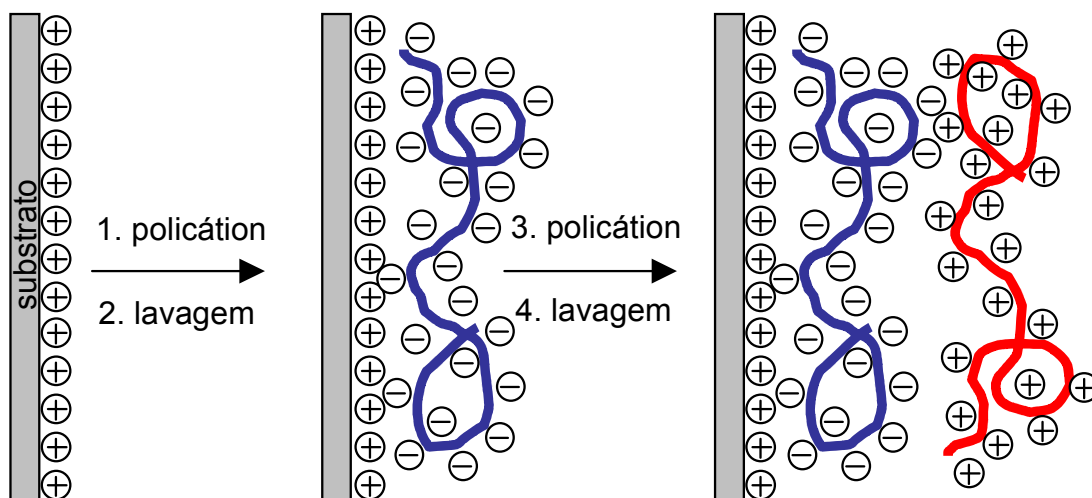


Figura 2.3 Esquema ilustrativo do processo de automontagem por adsorção eletrostática. (1) deposição do policação; (2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de policação; (3) deposição do poliânion e (4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de policação e poliânion [56].

As principais vantagens do processo de deposição pela técnica de automontagem são a possibilidade de incorporação de materiais diferentes numa mesma camada, o controle da arquitetura do filme pelas seqüências de deposição e o menor custo de equipamento e processo. A principal desvantagem do processo de S.A. é o ordenamento das camadas que ocorre apenas paralelamente ao plano do substrato, portanto, um menor nível organizacional quando comparado com o processo L.B. cujo nível de organização é maior, pois ocorre tanto paralelamente quanto perpendicularmente ao substrato.

A técnica de automontagem tornou-se desde então um método de processamento de filmes ultrafinos e tem sido usada para produção de filmes de polímeros condutores usados no sensoriamento de gases e de líquidos por esses filmes oferecem vantagens como nível de organização estrutural, reprodutibilidade, baixo custo e versatilidade [53, 57-62].

2.4 Nanofibras de Polímeros Condutores

Estudos têm demonstrado o potencial materiais nanoestruturados como materiais ativos para sensores [55-57,61,63,64]. Um material nanoestruturado é aquele que apresenta pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm (0,1 μm) [63,65,66]. O uso de nanofibras de polímeros condutores pode ser bastante promissor na fabricação de sensores, pois, uma vez que estas fibras apresentam uma área superficial elevada, pode haver um aumento significativo na área de interação dos sensores com o analito, podendo aumentar sua sensibilidade na detecção de pequenas variações desse analito.

O advento da nanotecnologia vem causando uma revolução nos conceitos e técnicas de caracterização dos materiais tradicionais, ampliando o número de aplicações desses e proporcionando o desenvolvimento de novos materiais com aplicações até então inusitadas. Por exemplo, a fiação eletrostática ou eletrofiação de fibras ultrafinas é uma técnica conhecida desde a década de 1930 na indústria têxtil [67]. Porém, seu aperfeiçoamento para fabricação de nanofibras de polímeros condutores é uma inovação tecnológica recente [68-70] e que tem sido bastante usada na obtenção de fibras com diâmetros que variam de alguns micrômetros a dezenas de nanômetros, tipicamente entre 90 e 100 nm [64,71]. Essas nanofibras, além de apresentarem elevada área superficial, são potencialmente úteis na fabricação de sensores de alta sensibilidade.

Existem vários outros métodos descritos na literatura para obtenção de nanofibras de polímeros condutores. Esses métodos consistem basicamente nas polimerizações química e/ou eletroquímica em substratos que são capazes de direcionar o crescimento das fibras com diâmetros em escala nanométrica. Os substratos usados variam desde zeólitas porosas, policarbonato com trilhas superficiais (*track etched*), alumina anodizada até surfactantes, micelas, cristais líquidos, poliácidos, semeadura (*seeding*) de nanofibras durante a síntese e o uso dos mais diversificados tipos de dopantes capazes de promover a formação de nanofibras [64,72-80]. Recentemente, no entanto, a obtenção de nanofibras, nanotubos e micro/nanoesferas via polimerização interfacial tem se

tornando um método muito usado na literatura por ser de fácil execução e produzir fibras com diâmetros de até 30 nm, enquanto as fibras de polianilina obtidas por eletrofiação têm diâmetro pouco menor que 100 nm [64,72-78,81].

Estudos tentando investigar o mecanismo de formação da estrutura nanofibrilar têm sido reportados na literatura [82,83]. Basicamente estes estudos atribuem fatores físicos como o crescimento bidimensional na interface ou o caráter hidrofílico/hidrofóbico do polímero produzido como sendo os responsáveis pela formação da estrutura fibrilar. No entanto, os mecanismos propostos não têm levado em consideração fatores como a flexibilidade da cadeia polimérica e tipo de oxidante e de dopante que podem influenciar no mecanismo de formação de nanofibras. Alguns trabalhos recentes mostram que não é necessária a síntese interfacial para obtenção de nanofibras de polianilina [84-86] conforme também foi verificado neste trabalho, embora a formação dessas nanofibras não tenha sido completamente elucidada.

O uso de nanofibras de polianilina em sensores tem demonstrado sua potencialidade na detecção de vários analitos, geralmente, exibindo maior sensibilidade do que sensores usando filmes de polímeros condutores obtidos por síntese convencional, i.e., sem a estrutura nanofibrilar [64,87,88], embora também existam controvérsias quanto a essa melhoria na resposta [89]. O que se pode concluir é que essa melhoria é dependente do tipo de analito usado apesar de estes estudos ainda serem bastante preliminares necessitando, portanto, de uma melhor elucidação da relação entre estrutura e propriedades sensoativas, tanto dos filmes convencionais quanto dos filmes usando nanofibras. Pode haver casos em que filmes convencionais sejam vantajosos na detecção de certos analitos em relação aos filmes nanoestruturados.

2.5 Laranja

2.5.1 Histórico

A laranja (*Citrus sinensis*) é uma planta nativa da Ásia que foi levada para o norte da África e depois para a Europa, onde teria chegado durante a Idade Média. A partir da Europa a laranja foi difundida em vários locais pelos colonizadores europeus em suas conquistas. Durante sua difusão pelo mundo, como a maioria das espécies, a laranja sofreu mutações genéticas dando origem a uma grande variedade de forma, tamanho, cor e sabor diferenciados. Segundo Hasse [5], a laranja é de todas as árvores frutíferas, uma das mais conhecidas, cultivadas e estudadas em todo o mundo.

Por muitos séculos o cultivo de laranjeiras se deu de forma primitiva até a disseminação das teorias de Mendel e Darwin no Século XX. Desde então novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas visando o melhoramento genético das variedades existentes e à descoberta de novas espécies resistentes a pragas e a variações climáticas que atingem freqüentemente os pomares cítricos em todo o mundo [6]. Atualmente, os pomares mais produtivos resultantes de uma citricultura estruturada estão nas regiões de clima tropical e subtropical, destacando-se o Brasil, Estados Unidos, México, China e África do Sul [7].

Os primeiros registros de laranja no Brasil datam de 1540, provavelmente trazidas nos primeiros anos da colonização. Apesar de ter sido largamente registrada por estudiosos europeus da fauna e flora do Brasil no início do Século XIX, levando muitos a acreditar que esta fruta era nativa das Américas, a laranja começou a se expandir somente partir da segunda década no Século XX como alternativa à cultura do café (produzido principalmente no estado de São Paulo) que entrou em declínio acentuado com a crise de 1929 [5].

Com aproximadamente 550 milhões de hectares cultiváveis o Brasil vem cada vez mais procurando incrementar a área plantada de forma a gerar um aumento na produção de alimentos para os mercados interno e externo. Neste

contexto, deve-se destacar a fruticultura a qual com seus dois milhões de hectares cultivados permite colher anualmente cerca de 32 milhões de toneladas de frutas cítricas, das quais metade é de laranja. Essa produção equivale a cerca de 30 e 50% da produção mundial de laranjas e de suco, respectivamente, conferindo ao Brasil o título de maior produtor mundial [11,90].

A maior parte da produção de laranja nacional concentra-se no estado de São Paulo e no Triângulo mineiro que são responsáveis, respectivamente, por 70 e 30% e empregam atualmente cerca de 400 mil pessoas, gerado divisas para o país da ordem de US\$ 1,3 bilhão por ano [6,11].

Atualmente existem muitas espécies de laranja, cerca de 2000 variedades. Essas variedades oferecem uma vantagem para o setor que é a redução da ociosidade da indústria nacional pela diminuição do período de entressafras, permitindo inclusive uma safra mais longa que a norte-americana. Das laranjas produzidas, as espécies Pêra e Valência são as mais indicadas para a produção de suco, por apresentarem maior rendimento e qualidade superior [91].

Nos Estados Unidos onde é submetido a uma rigorosa inspeção pelo departamento de agricultura, o suco brasileiro é considerado de alta qualidade (*score*), classificado como *US grade A*, sendo muitas vezes utilizado em misturas com outros sucos de qualidade inferior, a exemplo do suco italiano. Os principais importadores do suco brasileiro são: Estados Unidos, Japão, Alemanha, Reino Unido, Bélgica, Países Baixos, França e Rússia [11,90-93].

Apesar de a produção de suco de laranja concentrado ser alta, cerca de 96% dessa produção é destinada à exportação. O mercado interno absorve apenas 4%, utilizados principalmente como matéria-prima para refrigerante. No entanto, desde 1993 tem se verificado um crescimento acentuado no consumo de suco de laranja pronto para beber. Esse aumento se deve às melhorias implantadas nas indústrias cítricas para desenvolver um sabor adaptado ao paladar do consumidor brasileiro que é mais exigente e está acostumado ao consumo *in natura*, cujo sabor é muito diferente daquele homogeneizado da indústria. Tendo em vista um baixo consumo de suco de laranja no mercado

interno, indústrias cítricas estão traçando estratégias específicas para desenvolver este mercado, tais como: diversidade de sabores, embalagens e produtos, que incrementadas por uma boa estratégia de propaganda possam ser adquiridos pelo maior número possível de consumidores. Estas estratégias vêm aumentando significativamente o consumo interno que, segundo dados desse mesmo setor industrial, já atinge a faixa dos 3,4 bilhões de litros e movimenta cerca de US\$ 680 milhões por ano [90-93].

2.5.2 Variedades

Dependendo da época da colheita, as laranjas são classificadas em precoces, aquelas cuja safra ocorre de março a maio, semitardias colhidas entre junho e julho e tardias, entre agosto e setembro. As laranjas comerciais mais relevantes, de acordo com a variedade são:

- a) Precoces: Campista, Serra d'água, Peralima, Baianinha, Hamlim, Coco, Cacau e Orvalho de Mel;
- b) Semitardias: Barão, Sabará, Abacaxi e Seleta;
- c) Tardias: Pêra, Valencia, Bahia Tardia, Natal e Perão [6].

2.5.3 Subprodutos

Apesar de o suco ser o principal produto derivado da laranja, vários subprodutos com valor comercial são obtidos durante o seu processo de fabricação, são eles: os óleos essenciais, d-limoneno e o farelo de polpa cítrica. Estes produtos possuem diferentes aplicações nos mercados interno e externo, as quais incluem fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, tintas, cosméticos e complemento para ração animal. A Figura 2.4 ilustra o teor dos subprodutos da laranja.

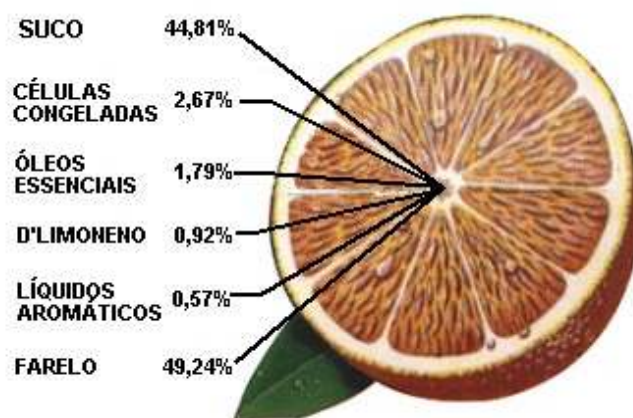


Figura 2.4 Principais derivados da laranja e sua percentagem [6].

2.5.4 Principais Componentes do Suco de Laranja

O suco de laranja pode ser definido, de modo bastante simplificado, como uma mistura aquosa de vários componentes orgânicos voláteis e instáveis (principalmente polifenóis, álcoois, aldeídos, ésteres e cetonas) responsáveis pelo seu aroma e sabor; além de açúcares (sacarose, glicose e frutose), sais minerais, ácidos (cítrico, ascórbico etc.), vitaminas (A, C, B1, B2 e B5), pigmentos (carotenóides), lipídios, carboidratos, proteínas e enzimas (principalmente a pectinestearase) [94-103]. Essa mistura é bastante complexa em termos de composição química; para se ter uma idéia, seu aroma é composto por mais de 200 substâncias voláteis [103-108]. Porém, estudos usando técnicas como cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS) e olfatometria, diluição de odores ou painéis de degustadores hedônicos têm verificado que estas substâncias interferem entre si aumentando ou diminuindo o aroma, através de efeitos de supressão e sinergia, de forma que apenas poucas dezenas, cerca de 30 a 50 componentes, determinam o odor do suco [103-107,109,110-115]. Embora existam divergências na literatura quanto ao número e quais as substâncias contribuem para o aroma do suco de laranja, seguramente se pode afirmar que o paladar, por ser uma combinação de atributos como aroma e sabor, é ainda mais complexo.

Dentre os componentes mais ativos, responsáveis pelo aroma e sabor, encontra-se o limoneno, acetaldeído, citral e butirato de etila [99,113,114-117]. O ácido cítrico é o principal responsável pela acidez do suco. Os açúcares, principalmente a frutose, são responsáveis pelo paladar doce e a razão ácidos/açúcares é um dos principais fatores de aceitação da qualidade dos sucos, junto com a sua qualidade visual que é determinada pela turbidez – uma mistura de partículas em suspensão contendo lipídios, proteínas, pectina, celulose e hemicelulose. O teor de cada uma das substâncias presentes no suco de laranja é dependente de muitos fatores, entre os quais estão o estado de maturação da fruta, origem (incluindo as variações sazonais durante seu crescimento), variedades e condições de armazenamento [119,120].

2.5.5 Fatores que Influem na Qualidade do Suco de Laranja

A qualidade do suco de laranja é influenciada por fatores microbiológicos, enzimáticos, químicos e físicos que comprometem suas características organolépticas (aroma, sabor, cor, consistência, estabilidade da turbidez, separação de fases sólido/líquido) e nutricionais (vitaminas) desde a pré-colheita (compreendendo as fases de crescimento e maturação do fruto) até a colheita e pós-colheita (armazenamento, transporte, processamento, embalagem, distribuição e estocagem) [11,94].

Os fatores microbiológicos responsáveis por alterações no suco de laranja são microorganismos tolerantes ao meio ácido como bactérias, leveduras e fungos. Como produtos da degradação microbiológica, são produzidas substâncias que alteram o odor e conferem sabor desagradável ao suco como diacetil, acetaldeído, dióxido de carbono e ácido láctico [11,94].

O suco de laranja possui em sua composição enzimas como a pectinesterase que pode provocar hidrólise nas moléculas de pectina formando ácido péctico e metanol [94,96]. A pectina é o principal responsável pela turbidez dos sucos (mistura de partículas em suspensão contendo lipídios, proteínas, pectina, celulose e hemicelulose, que resultaram da ruptura das

células da laranja durante a extração), agindo como emulsificante. Se o teor original de pectina for relativamente baixo, os ácidos pectínicos se precipitam, carregando consigo outras matérias coloidais suspensas, responsáveis pela turbidez do suco; se o teor for baixo, haverá a formação de um gel semi-rígido no suco ou no concentrado. Vale a pena ressaltar que a turbidez é uma característica muito importante na aceitação do suco por parte dos consumidores [94].

Os fatores químicos que influem na qualidade do suco de laranja normalmente são de natureza oxidativa [94,97]. A oxidação que ocorre no ácido ascórbico (vitamina C) e nos compostos responsáveis pelo aroma e sabor pode levar à perda tanto das características gustativas quanto das características nutricionais. Os processos oxidativos ocorrem como consequência das condições de processamento e de armazenamento como temperatura, tempo de tratamento térmico, presença de oxigênio, tipo de embalagem e as condições às quais estas embalagens estão expostas como luz, umidade, e tempo e temperatura de estocagem [94,95].

O que se deve ter em mente durante o processamento de sucos é que os fatores mencionados anteriormente agem de forma conjunta não podendo, portanto, ser separados. Por exemplo, enquanto o tratamento térmico de pasteurização pode ser benéfico, eliminando bactérias e fungos que alteram o sabor e a qualidade do suco, este mesmo tratamento pode decompor um dos componentes mais importantes do suco, o ácido ascórbico. Atualmente, a tendência da indústria é a obtenção de sucos minimamente processados mesmo que haja uma diminuição do tempo de prateleira [94,98]. Sucos minimamente processados, além de reter as características do suco fresco, podem ser amplamente aceitos pelo mercado consumidor.

2.6 Uso de Sensores para Estudos de Sucos de Laranja

Um dos maiores problemas das indústrias de produção de sucos de laranja para venda direta ao consumidor é o monitoramento e controle das

variações que ocorrem na etapa pós-colheita, já que o tempo que vai desde a colheita até o consumo do produto não pode ser negligenciado. Nesse período, as variações no metabolismo celular, interação com o ambiente e a possibilidade de infecções podem causar mudanças na qualidade dos frutos e, conseqüentemente, no paladar dos sucos produzidos [99-101].

Os métodos tradicionais para avaliar a qualidade do suco de laranja baseiam-se na medida de propriedades físico-químicas do suco (viscosidade, cor, turbidez, teor de sólidos suspensos etc.) [94,98], painel hedônico de degustadores (pessoas treinadas, geralmente, bastante experientes para identificar variações sutis no aroma e sabor) ou pessoas não treinadas [102]. Técnicas mais especializadas como cromatografia gasosa (GC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS) têm permitido a avaliação da qualidade de sucos e identificação das principais substâncias responsáveis por suas propriedades organolépticas [103-105]. No entanto, esses procedimentos requerem tempo e custo elevados; conseqüentemente, as análises são feitas por amostragem ao invés de medidas em tempo real. No caso de testes de degustação, a subjetividade e ausência de dados quantitativos fazem com que os métodos de controle de qualidade sejam relativos e baseados na experiência do provador.

Nos últimos anos tem surgido um grande número de artigos concernentes ao uso de sensores químicos para diversos tipos de líquidos e gases [2,31]. Estes sensores vêm sendo usados com sucesso na caracterização de aroma e paladar de vários tipos de alimentos e bebidas [22-31,38-51,118,119,121-130]. Com relação ao suco de laranja, serão citados alguns trabalhos usando sensores para o monitoramento de aroma/paladar e outros atributos.

Legin *et al.* [40] estudaram a viabilidade de uma língua eletrônica, composta por um arranjo de 21 sensores a base de vidros calcogênicos e membrana de PVC plastificado, para o monitoramento do processo de envelhecimento do suco de laranja e para distinção entre vários tipos de bebidas como chá, café, refrigerantes e cerveja. As medidas foram realizadas por potenciometria e o reconhecimento de padrões por análise de

componentes principais (PCA) e por redes neurais artificiais (RNA's). Os autores reportaram que além de classificar e distinguir os diferentes tipos de bebidas, a língua eletrônica desenvolvida também detectou e monitorou a variação na qualidade do suco em função do tempo e das condições de armazenamento.

Wide *et al.* [41-43] usaram uma língua eletrônica a base de voltametria cíclica pulsada com seis eletrodos de trabalho (ouro, irídio, paládio, platina, rênio e ródio) em quatorze sensores: quatro de óxidos metálicos e um nariz eletrônico composto por dez transistores de efeito de campo de óxidos metálicos - MOSFET's com *gate* de metais cataliticamente ativos (Pt, Ir, Pd), para classificação de tipos diferentes de sucos (laranja, abacaxi e maçã) e detecção da degradação dos sucos. As informações geradas pelos sensores foram analisadas por redes neurais artificiais (RNA's) e comparadas com a avaliação feita por degustadores. Os autores concluíram que a fusão de sensores de gases e de líquidos aproxima-se ainda mais dos sistemas gustativo e olfativo humanos e oferece resultados melhores para a avaliação de sucos do que quando sensores de líquidos e gases são usados separadamente. O sistema usado foi capaz de distinguir e diferenciar entre os sucos e classificar os estágios de envelhecimento destes.

Shaw *et al.* [131] fizeram uma comparação entre cromatografia gasosa por *headspace* (HSGC), analisando 25 voláteis presentes nos sucos, e um nariz eletrônico comercial (Neotronics Scientific, EUA) composto por 11 sensores de polímeros condutores (polipirrol) para a classificação de sucos de laranja de acordo com o grau de processamento (pasteurizado, pasteurizado congelado e suco reconstituído a partir de concentrado). 41 amostras de cada tipo foram avaliadas por análise de discriminante. De acordo com os autores, embora a análise por HSGC tenha separado mais eficientemente as amostras em cada grupo, estas técnicas são complementares, pois elas usam padrões de separação diferentes.

Steine *et al.* [132] estudaram o potencial de um arranjo de sensores comerciais (Fox 3000, Alpha Mos, França) a base de óxidos metálicos em diferenciar a origem de 49 sucos de laranja Valencia provenientes dos EUA

(Flórida), Israel, Belize, Espanha e Cuba, usando-se análise de variância (ANOVA), de componentes principais (PCA) e fatorial. Os autores concluíram que esta técnica pode ser usada junto com as técnicas tradicionais como cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e cromatografia gasosa (GC) para a autenticação da origem ou adulteração dos sucos.

Rudnitskaya *et al.* [119] monitoraram a qualidade de sucos de laranja e maçã, frescos ou produzidos a partir de concentrados, por meio de uma língua eletrônica composta por um arranjo de vinte e nove sensores potenciométricos de vidros calcogênicos e membrana de PVC plastificado. Os autores concluíram que a língua eletrônica foi capaz de diferenciar entre os sucos produzidos de concentrados diferentes (diversos fabricantes) e distingui-los dos sucos feitos a partir da fruta fresca. Além disso, a língua eletrônica foi usada para o monitoramento dos processos de diluição e de degradação dos sucos de forma acurada e reprodutiva, permitindo, portanto, o monitoramento da qualidade dos sucos estudados.

Di Natale *et al.* [31] estudaram a evolução da qualidade de laranjas pós-colheita usando um nariz eletrônico composto por sensores gravimétricos (thickness shear mode quartz resonator-TSMR) modificados por ftalocianinas e porfirinas. Defeitos como danificação na casca, machucaduras, etc., devido à manipulação inapropriada que resultam em alteração no aroma final das laranjas foram avaliados. Segundo os autores, o arranjo de sensor foi capaz de detectar e prever corretamente o número de defeitos por meio das alterações no aroma das frutas.

Tan *et al.* [133] estudaram os danos causados pelo congelamento, durante 24 horas, na qualidade de frutos de laranja da variedade Valencia (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck 'Valencia') usando um nariz eletrônico comercial (Cyrano 320, Cyrano Science Inc., EUA) composto de 32 sensores de polímeros com negro de fumo, um sensor de CO₂ (CO₂ Analyzer 2820; Bacharach) e de etanol (Alco-Sensor IV; Intoximeters, EUA). Os autores concluíram que a análise global dos voláteis por meio do nariz eletrônico resultou em uma classificação mais balanceada do que apenas pelo

sensoriamento de CO₂ e etanol. Indicando, portanto, o potencial desse tipo de sensores no controle de qualidade de frutos de laranja.

Conforme observado na literatura citada, sensores de líquidos e gases têm sido empregados com bastante sucesso na avaliação direta ou indireta da qualidade de laranja: paladar e outros atributos de suco e de frutos. No entanto, nenhum estudo foi realizado usando a língua eletrônica produzida a partir de um arranjo de sensores de polímeros condutores como a língua eletrônica que foi desenvolvida neste trabalho de doutorado. Esses sensores, além de serem produzidos por métodos relativamente simples e baratos, têm se mostrado como ferramentas promissoras no estudo das características organolépticas de vários tipos de bebidas como vinho, café, água de coco e até contaminantes em águas [45-51].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentado o procedimento experimental utilizado na produção e caracterização dos sensores, de acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 3.1.

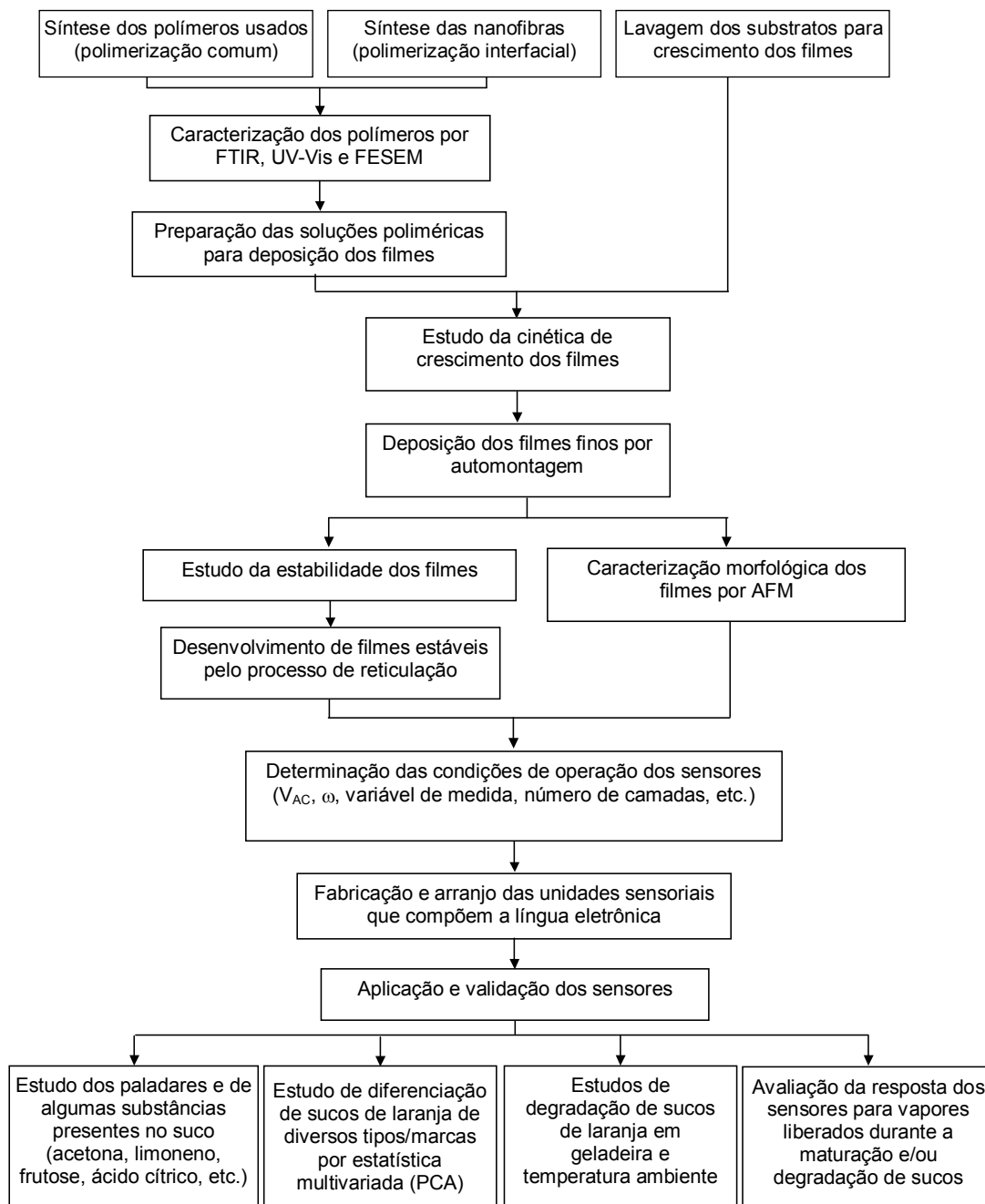


Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental usado no estudo para o desenvolvimento de sensores para suco de laranja.

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Os monômeros, *Anilina* (Mallinckrodt Baker, EUA), *o-fenitidina/o-etoxianilina* (Sigma Aldrich, EUA) e *pirrol* (Sigma Aldrich, EUA), foram destilados em sistema semi-micro (microdestilador) em coluna fracionada antes da síntese. Para cada destilação, foram descartadas as partes inicial e final e os destilados foram armazenados em geladeira em frascos de vidro protegidos externamente por papel alumínio.

Tolueno (Mallinckrodt Baker, EUA), *1,2-dicloroetano* – DCE (Quimibras, Brasil), *N,N-dimetil acetamida* – DMAc (Vetec química, Brasil), *N,N-dimetil formamida* – DMF (Vetec química, Brasil), *acetonitrila* – AN (J. T. Baker, EUA), *tetrahidrofurano* – TFH (Synth, Brasil), *N-metil-2-pirrolidona* – NMP e *etanol* (Synth, Brasil) foram usados na síntese e/ou preparação de soluções/dispersões dos polímeros. Todos esses solventes foram usados sem purificação posterior.

Os ácidos ($\pm$)*10-canforsulfônico* – CSA (Sigma Aldrich, EUA), *clorídrico* – HCl (J. T. Baker, EUA) e *cítrico* – ACTR (J. T. Baker, EUA) foram usados como dopantes para polímeros derivados dos monômeros supracitados.

Persulfato de amônio – APS (Merck, Brasil) foi usado como oxidante das sínteses comum e interfacial.

Hidróxido de amônio (Synth, Brasil) foi utilizado para ajuste de pH, desdopagem dos polímeros e na lavagem dos substratos de vidro (para estudo de crescimento de filme) e dos microeletrodos interdigitados (MEI).

Peróxido de hidrogênio (Synth, Brasil) e *ácido sulfúrico* (Synth, Brasil) foram utilizado na lavagem dos substratos (para estudo de crescimento de filme) de vidro e dos microeletrodos interdigitados (MEI). O *ácido sulfúrico* foi usado também na purificação dos nanotubos de carbono (CNT) usados nos sensores.

O *dodecil sulfato de sódio* – SDS (Synth, Brasil) foi usado como surfactante para preparação de dispersões de nanotubos de carbono em água ultra pura.

3.1.2 Materiais Sensoativos

A *polianilina* (PAni) e a *poli(o-etoxianilina)* dopadas com os HCl, CSA e ACTR foram obtidas por polimerização oxidativa comum e polimerização interfacial conforme descrito nos itens 3.2.1.1 e 3.2.1.2.

O *poli(estireno sulfonato de sódio)* – PSS (Sigma Aldrich, EUA) foi usado como polication na automontagem de filmes alternados.

A resina fenol-formaldeído (PF) tipo *novolaca* com teor de agente de cura (hexametilenotetramina) entre 6,5 e 7,0 % (Crios Resinas Industriais, Rio Claro – SP) foi usada na reticulação dos filmes.

O *ácido capróico* (Vetec Química Fina Ltda., Brasil) foi usado por fazer parte de um dos grupos de substâncias químicas responsáveis pela transdução do paladar nos humanos (lipídios) e, adicionalmente, por essa substância poder interagir quimicamente com os lipídios e as proteínas que constituem quimicamente os sucos de laranja [97-109].

Os *nanotubos de carbono*, CNT, (Carbon Nanotube Inc., EUA) foram fornecidos pelo pesquisador Dr. Sanjeev K. Manohar da University of Texas at Dallas (UTD). Estes nanotubos são compostos por várias folhas (paredes múltiplas) de carbono enroladas de modo a formar tubos concêntricos (multi-wall carbon nanotubes – MWCNT) com cerca de 20 nm de diâmetro, produzidos pela deposição por vapor químico (CVD). CVD é um processo de fabricação de CNT que consiste em passar um hidrocarboneto, normalmente por 15-60 min, através de um forno no qual um catalisador se faz presente a temperaturas de 600-1200°C, suficientes para decompor esse hidrocarboneto. Os nanotubos crescem sobre o catalisador e são coletados, após o resfriamento do sistema à temperatura ambiente. Este método é bastante versátil por poder usar hidrocarbonetos no estado sólido, líquido ou gasoso, e

permitir o uso de diversos substratos para se obter uma diversidade de formas (pó, tubos alinhados, filmes finos ou espessos) e arquiteturas (sobre substratos ou sítios predefinidos), dependendo das condições de síntese [134,135].

Nanotubos de carbonos têm sido usados na detecção de uma grande quantidade de analitos gasosos, no entanto, ainda não há trabalhos na literatura reportando seu uso em arranjos de sensores para sucos, especialmente em sucos de laranja [136-141].

A Figura 3.2 mostra a estrutura química dos materiais sensoativos e dopantes usados.

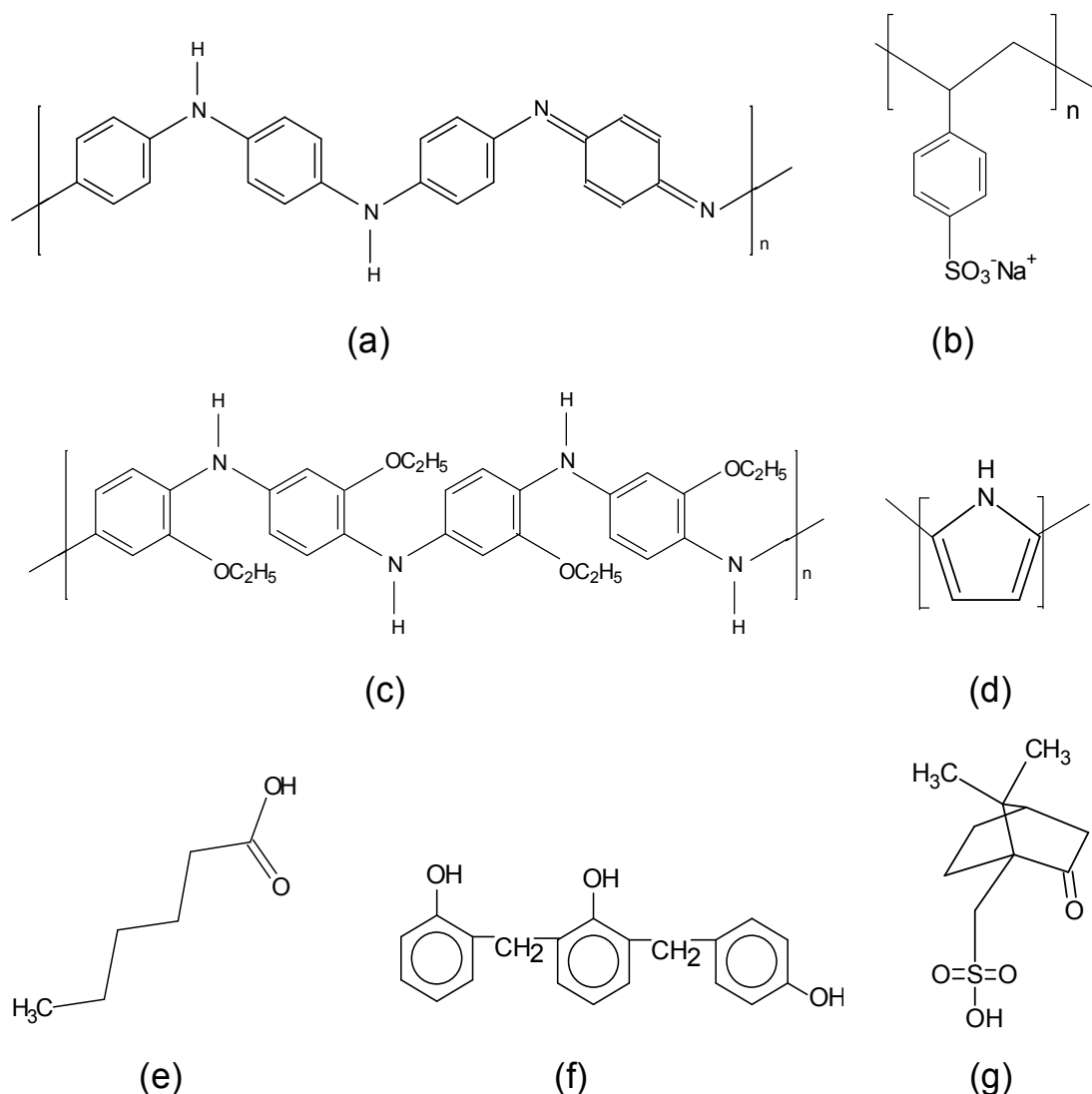


Figura 3.2 Estrutura química dos materiais sensoativos e dopantes usados.

(a) PANi; (b) PSS, (c) POEA, (d) PPy, (e) ácido capróico, (f) resina PF, (g) CSA.

3.1.3 Analitos

Sacarose (J. T. Baker, EUA) e *frutose* (J. T. Baker, EUA) são substâncias responsáveis pelo paladar doce dos sucos de laranja. A frutose é constituída por duas unidades denominadas piranose e furanose (vide Figura 3.3).

Limoneno (Flavor Tec Aromas Ltda., Brasil) é um óleo essencial presente no suco e um dos componentes voláteis presentes em maior quantidade nos sucos de laranja.

Acetona (Sigma-Aldrich, EUA) e *álcool etílico* (J. T. Baker, EUA) são componentes voláteis liberados durante a degradação do suco de laranja.

Quinino (Sigma-Aldrich, EUA), *glutamato monossódico* (J. T. Baker, EUA), são respectivamente substâncias responsáveis pelos paladares amargo e *umami*.

Ácido cítrico – ACTR (J. T. Baker, EUA) é o responsável, juntamente com o ácido ascórbico (vitamina C), pela acidez do suco de laranja.

Laranja Lima (*Citrus limettioides* Tanaka) da marca Raphael Juliano, CEAGESP, São Paulo-SP.

Laranja Pêra (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) da marca Mr. Valley, São Paulo-SP.

Suco de laranja pronto para beber da marca *Del Valle*[®] (Sucos Del Valle Brasil Ltda., Americana-SP) denominado, segundo o fabricante, de suco de laranja adoçado.

Suco de laranja pronto para beber da marca *Salute*[®] (Usina Nova América S.A., Santa Cruz do Rio Pardo-SP), denominado, segundo o fabricante, de suco de laranja integral.

Suco de laranja pronto para beber da marca *Compre Bem*[®] (Usina Nova América S.A., Santa Cruz do Rio Pardo-SP). Foram adquiridos dois tipos de suco, denominados, segundo o fabricante, de suco de laranja natural e suco de laranja adoçado e reconstituído.

Suco de laranja pronto para beber da marca *Purity*[®] (Cocamar, Maringá-PR) denominado, segundo o fabricante, de néctar de laranja.

Suco de laranja pronto para beber da marca *Maguari*[®] (Kraft Foods Brasil S.A., Araguari-MG) denominado, segundo o fabricante, de néctar de laranja sem adição de conservantes.

Sucos reconstituídos artificialmente das marcas Tang[®] (Kraft Foods Brasil S.A., Curitiba-PR) e Frisco[®] (Unilever Bestfoods Brasil Ltda., Goiânia-GO).

A Figura 3.3 mostra a estrutura química dos principais analitos usados.

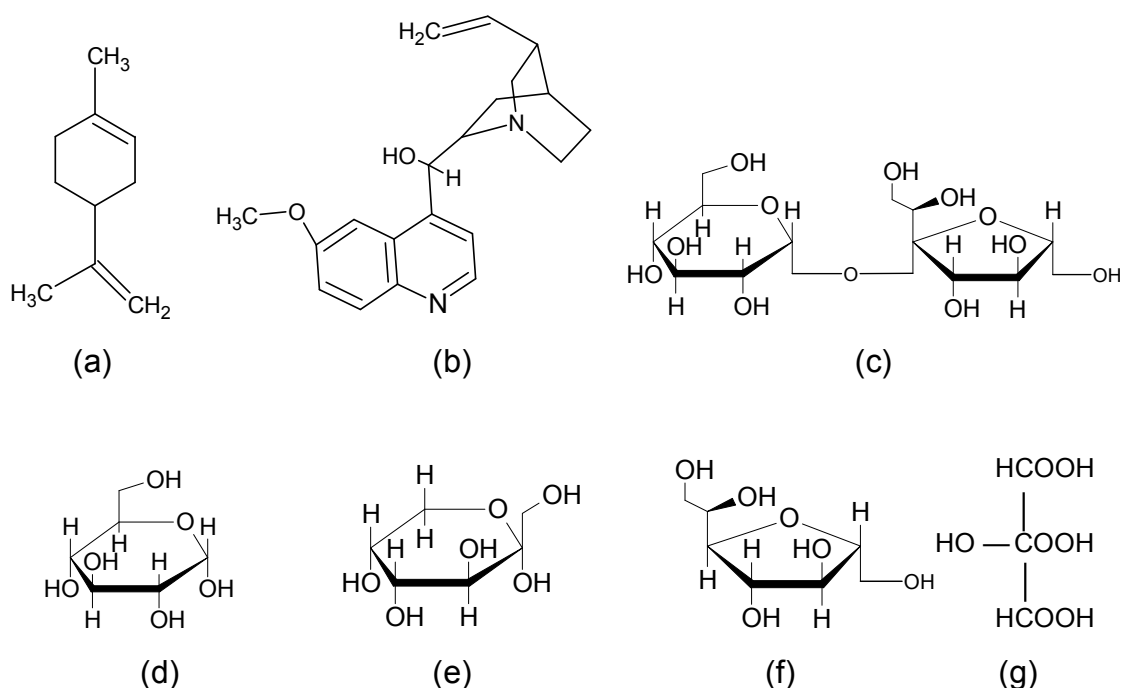


Figura 3.3 Estrutura química dos principais analitos usados. (a) limoneno, (b) quinino, (c) sacarose, (d) glucose, (e) frutose (unidade piranose), (f) frutose (unidade furanose) e (g) ácido cítrico (ACTR).

3.1.4 Substratos para Estudo de Crescimento dos Filmes

Os substratos usados para estudo de crescimento dos filmes foram placas de vidro ótico (BK7 Superwrite da Opto Eletrônica S. A.) de dimensões

padronizadas (30 x 10 x 1 mm) e apropriadas para medidas em espectrômetro no ultravioleta e no visível (UV-Vis).

Desse mesmo tipo de substrato, foram cortadas placas de 10 x 10 mm de dimensões para estudo da morfologia dos filmes por microscopia de força atômica (AFM).

3.1.5 Microeletrodos Interdigitados (MEI)

Para a confecção dos sensores que compõem a língua eletrônica foram usados microeletrodos interdigitados fornecidos pelo professor Dr. F. J. Fonseca, do Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP (POLI-USP). Os eletrodos, contendo 25 pares microeletrodos, foram fabricados pela deposição de ouro sobre substratos de vidro de borossilicato de 10 x 10 x 1 mm de dimensões. Cada microeletrodo tem 5 mm de comprimento, 10 μm de largura, 10 μm de espaçamento entre os microeletrodos e 0,1 μm de espessura da camada de ouro depositada. A Figura 3.4 ilustra esquematicamente a vista frontal de um microeletrodo usado nas medidas sensoriais.

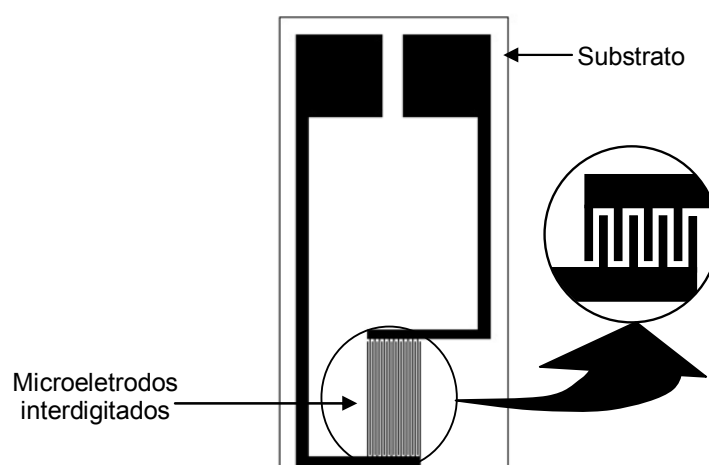


Figura 3.4 Vista frontal esquemática do microeletrodo interdigitado usado na fabricação dos sensores com detalhe mostrando a região dos dígitos.

3.2 Métodos

Nesta subseção serão descritos os métodos de síntese dos materiais sensoativos, sua transformação em filmes finos e o desempenho desses filmes no sensoriamento de suco de laranja.

3.2.1 Síntese dos Polímeros Usados

3.2.1.1 Síntese Química via Polimerização Oxidativa Comum

A polianilina – PAni – e a poli(o-etoxianilina) – POEA – foram sintetizadas quimicamente por polimerização oxidativa comum em meio ácido (HCl, 1 M) usando persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ como agente oxidante entre 0 e 5°C, razão oxidante/monômero de 1:4 e tempo de polimerização de cerca de 2 horas. Após esse tempo o precipitado formado (pó de cor verde escura denominado de forma dopada ou condutora) foi filtrado, lavado com HCl 1,0 M e seco em dessecador por 48 h. Este procedimento tem sido comumente usado na literatura [142,143] para obtenção das formas condutoras da PAni e derivados no estado de oxidação esmeraldina.

Para obtenção dos polímeros no estado não condutor (desdopado), estes foram desdopados em solução de 0,1 M de NH_4OH sob agitação constante durante 16 h à temperatura ambiente, seguida por filtração em funil de vidro sinterizado, lavagem com água desionizada e secagem em dessecador sob vácuo contínuo por 24 h. Os polímeros desdopados foram caracterizados por infravermelho e microscopia, conforme será mostrado posteriormente.

3.2.1.2 Polimerização Interfacial

A polimerização interfacial tem sido empregada na obtenção da polianilina devido a sua facilidade de síntese e a possibilidade da obtenção de nanofibras [63,64,77]. Estas nanofibras podem formar um filme poroso com um aumento significativo na área superficial em contato com o analito, como consequência o sensor poderá ter maior sensibilidade e tempo de resposta menor, quando comparado com os filmes obtidos via polimerização oxidativa comum [64,77].

Apesar de ter sido recentemente usada e adaptada para polímeros condutores, a polimerização interfacial é usada na obtenção de poliamidas em escala de laboratório e de policarbonato em escala comercial há várias décadas [144]. Como o próprio nome já diz, a polimerização dos reagentes ocorre na interface entre duas fases líquidas e imiscíveis, cada uma contendo um reagente. A taxa de polimerização é controlada através da difusão dos reagentes para a interface onde reagem estequiometricamente entre si. Polímeros de alta massa molar são normalmente obtidos [144].

Nas polimerizações interfaciais usadas para obtenção dos polímeros condutores, o monômero foi dissolvido num solvente orgânico, e o oxidante e o dopante foram misturados em água ultra-pura (desionizada) sob agitação por cerca de 20 minutos antes da síntese. Em seguida, as fases foram adicionadas lentamente com o auxílio de um bastão de vidro e/ou funil de forma a não ocorrer mistura de fases e, conseqüentemente, não perturbar a interface. O início da síntese foi observado pela formação de uma camada de coloração verde escura (polímero no estado dopado) na interface, cuja espessura varia com o tempo e mantém-se constante após o término da polimerização, conforme mostra a Figura 3.5. As condições de síntese foram:

Monômeros: anilina, o-etoxianilina e pirrol;

Oxidante: persulfato de amônio;

Dopantes: ácidos canforsulfônico, clorídrico e cítrico;

Solventes orgânicos: tolueno, 1,2 dicloroetano e acetonitrila;

Razão oxidante/monômero: 1:8, 1:6, 1:4 e 1:1;

Concentração do dopante: 1,0 ou 2,0 M;

Temperatura de síntese: 0-5 ou 25°C.

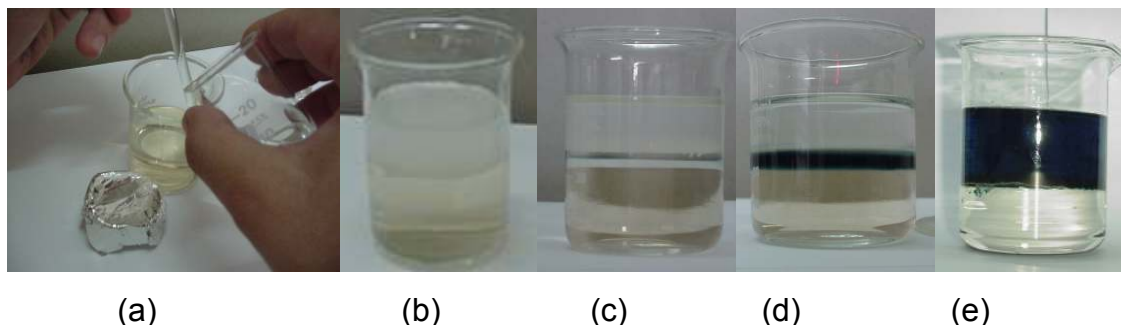


Figura 3.5 Fotos mostrando vários estágios da polimerização interfacial: (a) adição do monômero em solvente orgânico à solução aquosa contendo iniciante e dopante; (b) estágio imediatamente antes de começar a polimerização (a formação do sal de anilina pode ser vista na fase superior de cor branca leitosa); (c) início da polimerização na interface; (d) estágio intermediário mostrando o aumento na espessura da camada polimerizada e (e) estágio final da polimerização. Condições experimentais: anilina (0,1 M) em acetonitrila; APS (0,025 M) e CSA (1,0M) em água (razão de oxidante/dopante de 1:4).

Após a síntese, que normalmente se completa em até 2 horas dependendo da concentração de reagentes e da temperatura, os polímeros foram lavados exaustivamente com água desionizada ou uma solução 1,0 M do ácido dopante (CSA, HCl, ACTR) para remoção do excesso de reagentes e secos sob vácuo por 24 h antes de qualquer análise. Alíquotas desses polímeros sem passar pelo processo de secagem foram retiradas diretamente do meio reacional e mantidas em água desionizada, seja no estado dopado ou desdopado (NH_4OH 1,0 M), para análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) ou para caracterização por espectrometria no ultravioleta e no visível (UV-Vis).

Devido à elevada solubilidade da poli(o-etoxianilina) – POEA em meio aquoso, durante a etapa inicial da polimerização oligômeros migram para a

fase inorgânica que é pobre em monômero fazendo com que haja uma alta concentração de oligômeros (os oligômeros são bastante solúveis em acetona formando uma solução de cor vermelha) no polímero final, bem como diminuindo o rendimento da síntese quando comparado com a obtenção da polianilina. Deste modo, a POEA obtida via polimerização interfacial foi lavada exaustivamente (cerca de 10 lavagens) com acetona para remoção dos oligômeros até o filtrado se tornar incolor.

3.2.1.3 Polimerização Interfacial Usando um Sistema de Três Fases (Trifásico) e Membrana de Diálise

Para verificar possíveis influências de fatores físicos da interface na morfologia do polímero obtido foram realizadas sínteses da polianilina (PAni) e do polipirrol (PPy) usando dois sistemas físicos: polimerização através de uma membrana de diálise, cujos poros teoricamente poderiam direcionar o crescimento das fibras, e um sistema de polimerização simultânea de dois polímeros (Pani e PPy) em condições semelhantes a partir de um sistema de três fases conforme ilustrado na Figura 3.6.

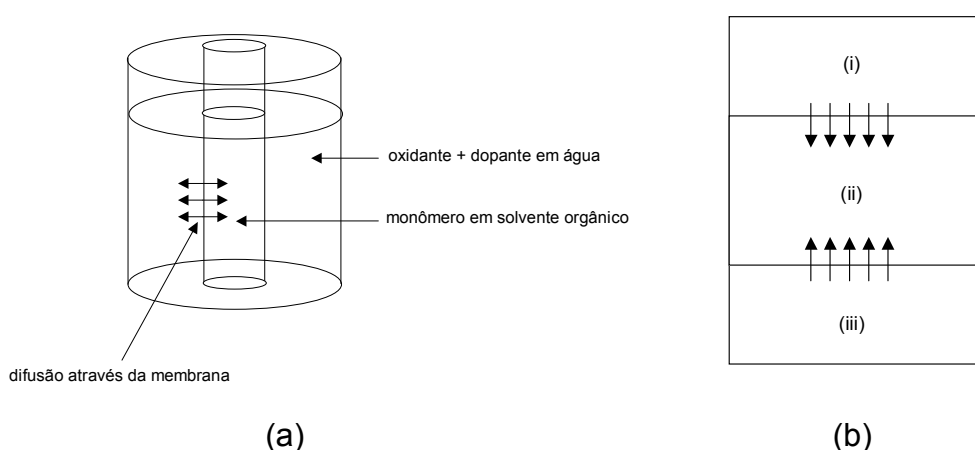


Figura 3.6 Esquema ilustrativo da: (a) polimerização através de uma membrana de diálise e (b) sistema interfacial com três fases. (i) Líquido com densidade <1 ; (ii) Líquido com densidade $= 1$ e (iii) Líquido com densidade > 1 . As setas indicam o fluxo preferencial dos reagentes.

As condições experimentais foram: anilina (1,0 M), pirrol (1,0 M) foram dissolvidos em solventes orgânicos (acetonitrila e tolueno) usando CSA (1,0 M) como dopante e APS (razão monômero/oxidante de 1:1) como oxidante. Na síntese interfacial o pirrol foi dissolvido em tolueno (densidade<1, fase superior) e a anilina foi dissolvida em acetonitrila (densidade>1, fase inferior). A polimerização por membrana foi realizada numa membrana de diálise da Thomas Scientific inc., EUA, com as seguintes especificações: MWCO (molecular weight cutoff) de 6.000 a 8.000 g/mol e diâmetro de 50 mm (volume de 8,0 mL de líquido por centímetro de membrana).

3.2.2 Caracterização dos Polímeros Sintetizados

A caracterização dos polímeros obtidos foi feita por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e no ultravioleta/visível (UV-Vis). A influencia dos parâmetros de síntese na morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM).

3.2.2.1 Caracterização por Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

Os polímeros foram caracterizados por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) num espectrômetro 1000 da Perkin-Elmer na região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} , usando-se pastilhas de KBr contendo cerca de 1 % em peso da amostra, resolução do espectro de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro.

3.2.2.2 Caracterização por Espectrometria no Ultravioleta e no Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos num espectrômetro da Shimadzu modelo UV 1601 PC usando dispersões dos polímeros em meios aquoso e orgânico com concentrações variado de 1×10^{-4} a 1×10^{-5} M, numa faixa de comprimento de onda de 180 a 1100 nm.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

Os polímeros sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura por emissão campo (FESEM) num microscópio da marca Oxford modelo XL 30 (DEMa/UFSCar) e da marca Zeiss modelo Gemini SUPRA 35 (LIEC/DQ/UFSCar). Os polímeros na forma de pó foram pulverizados numa fita de carbono dupla-face e as micrografias foram obtidas em diversos aumentos. A morfologia foi inspecionada em várias porções da amostra para que as micrografias obtidas fossem representativas da morfologia dessas amostras.

Para estudo dos polímeros em forma de nanofibras, alíquotas desses foram retiradas do meio reacional, lavadas com água desionizada ou solução do dopante, diluídas (cerca de quatro gotas do polímero concentrado para 10 mL de água desionizada) e uma ou duas gotas dessa diluição foi depositada numa fita condutora (Ted Pella Inc., EUA) colada no porta-amostra.

3.2.2.4 Teste de Solubilidade dos Polímeros Sintetizados

Os polímeros sintetizados por ambas as sínteses foram testados em vários solventes orgânicos: acetonitrila (AN); N,N dimetilformamida (DMF);

N,N dimetilacetamida (DMAc); acetona; N-metil-2-pirrolidona (NMP) e tetrahidrofurano (THF) para possíveis estudos de formação de filmes automontados ou por “casting”.

Espectros de UV-Vis de soluções/dispersões agitadas (sonicadas) num sonicador da marca Brandson modelo 450, foram monitorados num comprimento de onda fixo em função do tempo para verificar a possível precipitação e determinar, por conseguinte, a estabilidade do polímero em solução, de acordo com o seguinte procedimento:

(i) a absorbância solução/dispersão da sonicada é monitorada num comprimento de onda fixo por 30 a 40 min;

(ii) deixa-se a solução/dispersão em repouso por 24 h e mede-se o mesmo comprimento de onda para determinação da absorbância de equilíbrio (A_{∞});

(iii) o tempo de precipitação (t_{ppt}) é determinado através da intersecção (extrapolação) da curva de decaimento da absorbância em função do tempo com uma reta paralela ao eixo das ordenadas de mesmo valor de A_{∞} . A Figura 3.7 mostra o procedimento gráfico para determinação da estabilidade das soluções/dispersões poliméricas.

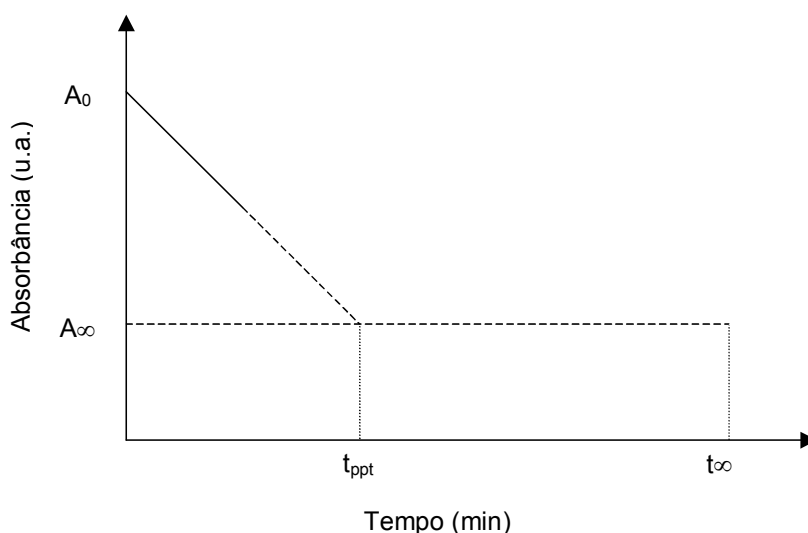


Figura 3.7 Procedimento gráfico para determinação da estabilidade das soluções/dispersões poliméricas.

Quanto maior for o tempo de precipitação mais estável é a solução/dispersão. Uma solução ideal seria aquela em que não houvesse precipitação durante a deposição; porém, variações de até 10% são admissíveis e não afetam de maneira significativa a deposição do filme.

Esta metodologia permitiu a determinação dos melhores solventes, i.e., DMAc e DMF, para a preparação das soluções/dispersões de PAni e PPy.

3.2.3 Desenvolvimento e Caracterização dos Filmes Sensoativos

A deposição dos filmes por automontagem compreende as seguintes etapas: preparação (lavagem) dos substratos para deposição dos filmes, preparação das soluções de deposição, estudo da cinética de crescimento dos filmes e deposição de filmes ultrafinos com multicamadas de um mesmo polímero ou de diferentes polímeros alternados entre si. Esses procedimentos serão descritos a seguir.

3.2.3.1 Lavagem dos Substratos para Crescimento dos Filmes

Os substratos usados para crescimento dos filmes pela técnica de automontagem foram previamente lavados conforme a metodologia descrita por W. Kern [145], na qual as lâminas são primeiramente imersas numa solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) na proporção volumétrica de 7:3 e mantidas por uma hora em ultra-som e posteriormente lavadas em água ultra pura. Posteriormente, estas lâminas são mantidas em um banho de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, na proporção volumétrica de 5:1:1, a 80 °C por 40 minutos e novamente lavadas exaustivamente em água ultra pura. Esse tratamento tem por objetivo a limpeza do vidro para remover possíveis impurezas que influenciem o processo de adsorção dos filmes.

3.2.3.2 Preparação das Soluções Poliméricas para Deposição dos Filmes

Soluções de PANi e POEA nas concentrações de 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} M, baseadas na massa molar do tetrâmero dopado, foram preparadas: (a) em água desionizada (ultra pura) – POEA (HCl, CSA, ACTR); (b) em álcool – POEA (CSA) e (c) em DMAc e DMF – PANi (HCl, CSA, ACTR).

O PSS e o ácido capróico foram diluídos em água nas mesmas concentrações dos polímeros condutores.

O pH das soluções dos polímeros condutores e dos alternantes (PSS ou ácido capróico) foi ajustado usando-se NH_4OH e/ou os ácidos clorídrico, cítrico e canforsulfônico para valores de 2, 3, 4 e 5; ou seja, um mesmo ácido foi usado tanto para a dopagem durante a síntese quanto para ajuste do pH de modo a não haver solução com mais de um tipo de dopante presente.

3.2.3.3 Determinação do Ponto Isobéstico e do Absortividade Molar (ϵ) dos Polímeros em Solução

Um ponto isobéstico é aquele ponto em cujo valor da absortividade molar (medidas de UV-Vis) não varia em função do pH. Este ponto está relacionado com o equilíbrio ácido-base das espécies presentes em solução [146-149]. A absortividade molar medida no ponto isobéstico está associada à variação da espessura do filme que depende do pH de deposição, sendo, portanto, usada no estudo da cinética de crescimento dos filmes.

A absortividade molar (ϵ), que é de grande importância na conversão de absorbância em quantidade de material depositado, é determinado através da Lei de Lambert–Beer [148,149], que estabelece uma relação entre a absorbância (A), a espessura da amostra e a concentração das espécies por:

$$A = \epsilon bc \quad (3.1)$$

Onde A é absorvância (em unidades arbitrárias, abreviada para u.a.); c é a concentração do soluto (em g/L) e b é o caminho ótico através da amostra (largura da cubeta de UV-Vis). O coeficiente de extinção molar (ϵ), em m^2/g , é determinado através da inclinação da reta de um gráfico de A (medida no ponto isobéstico) em função de c , e a quantidade de material depositado, Γ (em mg/m^2), é determinada dividindo-se valor de absorvância pelo coeficiente de extinção molar [18].

Para determinação do ponto isobéstico de cada sistema (polímero em solução), alíquotas de mesma concentração, cerca de $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, foram ajustadas em pelo menos três pH's diferentes, entre 1 e 11, e espectros de UV-Vis foram então obtidos numa faixa de comprimento de onda de 180 a 1100 nm.

3.2.3.4 Cinética de Crescimento dos Filmes

A cinética de crescimento dos filmes é um método útil para determinar tempo de deposição otimizado em função das condições de deposição (pH, concentração do polímero em solução, força iônica, tipo de dopante etc.) e correlacioná-las com as características morfológicas do filme (espessura, rugosidade, etc.) [150,151].

O estudo da cinética de crescimento dos filmes foi feito monitorando-se por espectrometria de UV-Vis a absorvância no ponto isobéstico em função do tempo de adsorção (0 a 30 min), pH (2, 3, 4 e 5) e concentração (10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} M) para cada polímero depositado em substrato de vidro ótico. Todos os filmes foram crescidos sem ajuste da força iônica do meio, ou seja, não houve adição de sal às soluções poliméricas estudadas.

3.2.3.5 Deposição dos Filmes por Automontagem

A fabricação de filmes ultrafinos foi feita através da técnica de automontagem por deposição alternada de camadas dos polímeros permitindo a arquitetura molecular dos filmes sobre substratos sólidos e sobre os microeletrodos interdigitados. A técnica de automontagem está baseada principalmente na atração eletrostática entre camadas moleculares de cargas opostas, permitindo a fabricação de filmes com espessuras que podem variar de 5 a 100 Å, de acordo com as condições de adsorção das moléculas sobre o substrato, potencial hidrogeniônico (pH), concentração de soluções polieletrólíticas, grau de dopagem dos polímeros utilizados, força iônica etc. [53-61,150,151]. A fabricação de filmes automontados foi realizada da seguinte forma:

- (i) imersão do substrato na solução de um polycation (polímero condutor);
- (ii) lavagem da lâmina em água ultra pura de mesmo pH dos poliions;
- (iii) secagem e imersão do substrato na solução de poliânion;
- (iv) lavagem com água ultra pura de mesmo pH dos poliions;
- (v) secagem e repetição do processo de acordo com o número de camadas desejado.

Os filmes automontados foram produzidos com até 10 bicamadas, no caso de deposição alternada de polycation/poliânion, ou imersões/monocamadas, no caso de deposição de um único tipo de material. O tempo de deposição foi baseado nos estudos da cinética de crescimento de cada sistema e o tempo de lavagem entre cada bicamada foi fixado em 15 s e a secagem foi feita em nitrogênio gasoso.

A notação usada para representar a deposição alternada de um polycation (A) com um poliânion (B) foi a seguinte:

$$\underbrace{A/B}_1 / \underbrace{A/B}_2 / \underbrace{A/B}_3 / \underbrace{A/B}_4 / \underbrace{A/B}_5 \dots \underbrace{A/B}_n = [A/B]_n \quad (3.2)$$

Onde n é o número de vezes em que A e B se repetem no filme, ou seja, o número de bicamadas (A/B) depositadas.

3.2.3.6 Caracterização Morfológica dos Filmes por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada por AFM num Topometrix TMX 2010 usando o modo não contato. Medidas de rugosidade superficial e de espessura do filme bem como as análises dos testes de nanoindentação (para os filmes reticulados) foram realizadas usando o *software* TopospmTM do mesmo equipamento. Essa caracterização teve por objetivo verificar a influência das condições de deposição na rugosidade dos filmes e a influência das cura na dureza superficial e nas mudanças na rugosidade e espessura com o processo de cura. Para maiores detalhes sobre a técnica de AFM e nanoindentação/ espectroscopia de força vide Apêndice A.2.

3.2.3.7 Avaliação da Estabilidade dos Filmes

A estabilidade dos filmes foi avaliada através de sua cinética de dessorção (perda do filme para a solução de lavagem em função do tempo). Os filmes poliméricos depositados com várias camadas (1, 2, 3, 4 e 5 camadas/bicamadas) e pH's (2, 3, 5 e 7) foram lavados em água destilada com velocidade de agitação de cerca de 400 rpm (rotação aproximada da barra magnética) em intervalos de 30 min (vide esquema da Figura 3.8). Após esse tempo, os filmes foram secos em nitrogênio e sua absorbância monitorada por UV-Vis em função do tempo. A Figura 3.9 ilustra esquematicamente o comportamento de dessorção dos filmes.

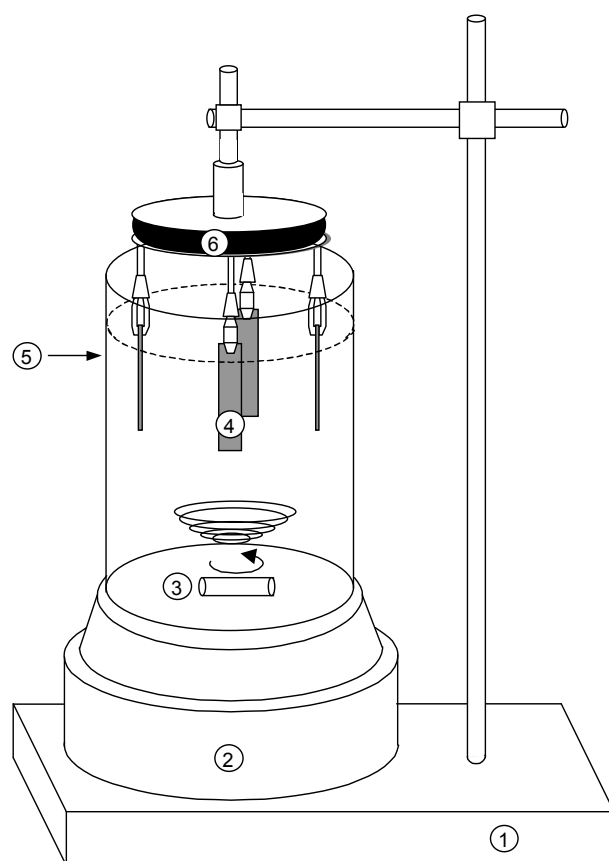


Figura 3.8 Ilustração do sistema de dessorção. (1) suporte; (2) agitador magnético; (3) barra magnética; (4) placas com filme depositado; (5) líquido e (6) suporte para as placas.

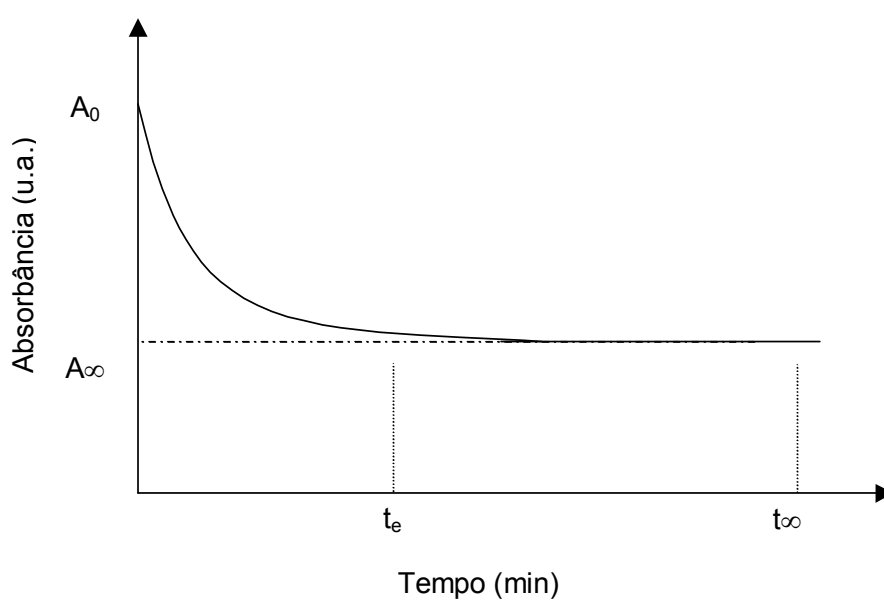


Figura 3.9 Curva de dessorção característica de um filme polimérico.

Neste caso, a dessorção está associada aos processos de cisalhamento na interface filme/fluido, gerado pelo movimento circular do fluido (vórtice) e diminuição do gradiente de concentração (ou equilíbrio/diminuição do potencial químico). O primeiro fator está associado à perda de filme por meios mecânicos como atrito e/ou cisalhamento entre o fluido e o filme (vide esquema da Figura 3.10) e o segundo fator está associado à perda por meios químicos, ou seja, à diminuição do gradiente de concentração ou potencial químico [152].

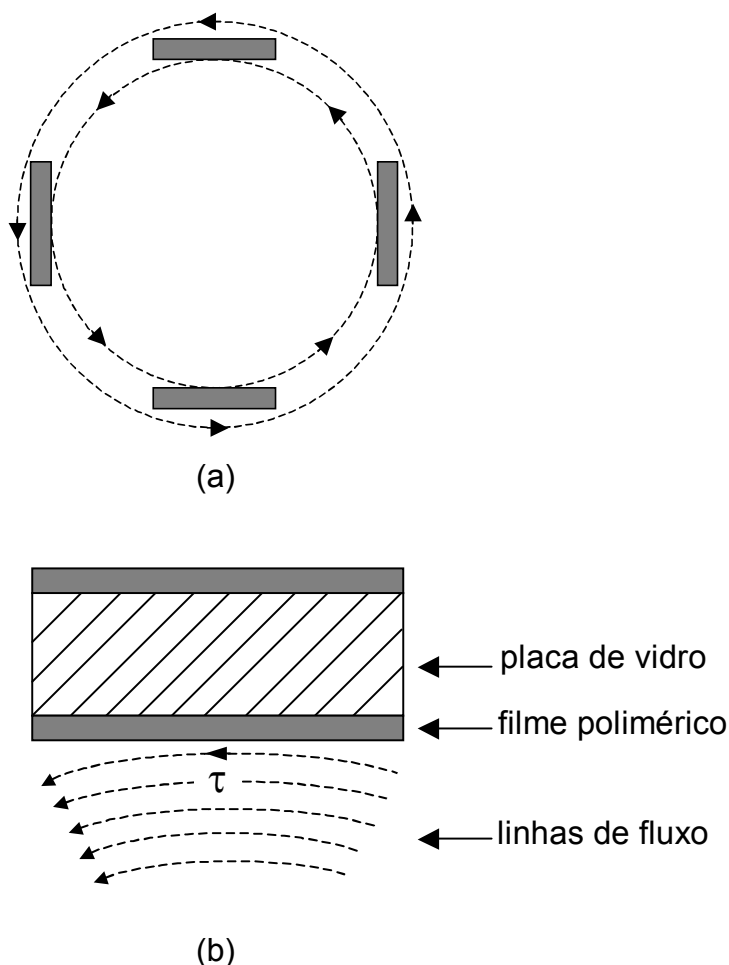


Figura 3.10 Ilustração esquemática do processo de perda de filme (dessorção).

(a) linhas de fluxo envolvendo as placas e (b) cisalhamento (τ) na interface entre o filme e o fluido gerado pelo vórtice formado, representado pelas linhas de fluxo.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio (t_{∞}) e a razão entre a absorvância inicial e a absorvância de equilíbrio (A_0/A_{∞}) fornecem dados

quantitativos para comparar a estabilidade dos filmes, ou seja, um filme estável é aquele que não sofre dessorção para a solução ($A_{\infty} \rightarrow A_0$) e que seu equilíbrio de dessorção é atingido num intervalo de tempo muito curto ($t_e \rightarrow 0$). Este estudo da cinética de dessorção permitiu escolher os filmes mais estáveis em função do pH de deposição e do número de monocamadas/bicamadas depositadas.

3.2.3.8 Desenvolvimento de Filmes Estáveis pelo Processo de Reticulação

Baseando-se no estudo da estabilidade mencionado anteriormente filmes mais estáveis foram desenvolvidos através da deposição alternada de POEA (CSA) com resina fenol-formaldeído (PF) seguidos por reticulação entre 120 e 200°C, por tempos que variaram de 2 a 10 minutos, conforme descrito em [153]. As etapas de automontagem, caracterização da cura e verificação da estabilidade seguem os mesmos procedimentos descritos nos itens 3.2.2.1 e 3.2.3.2 – 3.2.3.7.

3.2.4 Desenvolvimento e Caracterização de Sensores para Suco de Laranja

Nesta subseção serão descritos os procedimentos experimentais para a escolha das variáveis de medida dos sensores (tensão AC de operação, frequência, melhor variável de medida e influência do número de camadas ou espessura do filme na resposta do sensor). Também serão descritos os métodos usados para quantificar a resposta dos sensores para algumas substâncias presentes em maior quantidade, ou que contribuem mais ativamente para a composição do paladar do suco e será verificada a capacidade do arranjo de sensores em diferenciar entre diversos tipos de suco,

e detectar e diferenciar entre as condições de degradação: armazenamento em geladeira ou à temperatura ambiente em bancada do laboratório.

As medidas usadas nessa parte foram feitas num analisador de resposta em frequência e fase da marca Solartron, modelo 1260, acoplado a um multiplexador de 10 ou 40 canais e um *software* dedicado, capaz de medir capacitância (C), resistência (R) e impedância em módulo ($|Z|$) e fase (θ), numa faixa de frequência de 1mHz a 1MHz e tensão AC de 1 mV a 3 V. Ambos o software e o multiplexador foram desenvolvidos na Embrapa Instrumentação Agropecuária (São Carlos-SP). A Figura 3.11 ilustra esquematicamente o aparato usado para medidas e aquisição de dados do conjunto de sensores e a Figura 3.12 mostra o software usado na coleta dos dados experimentais. Para uma breve introdução sobre medidas de impedância vide Apêndice A.3.

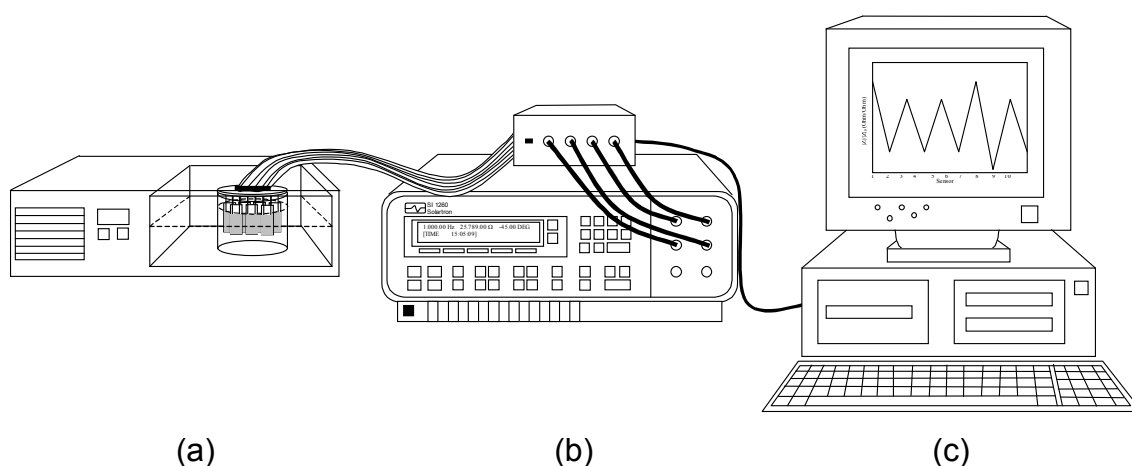
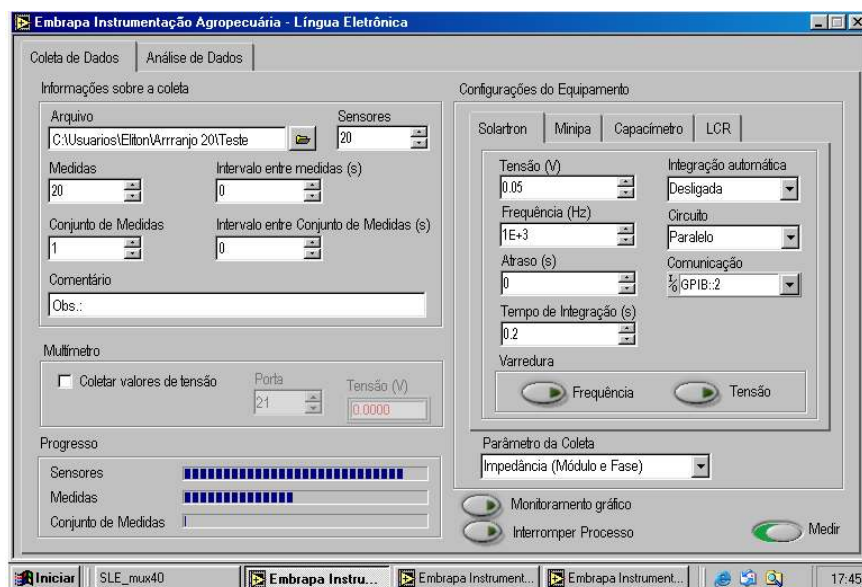
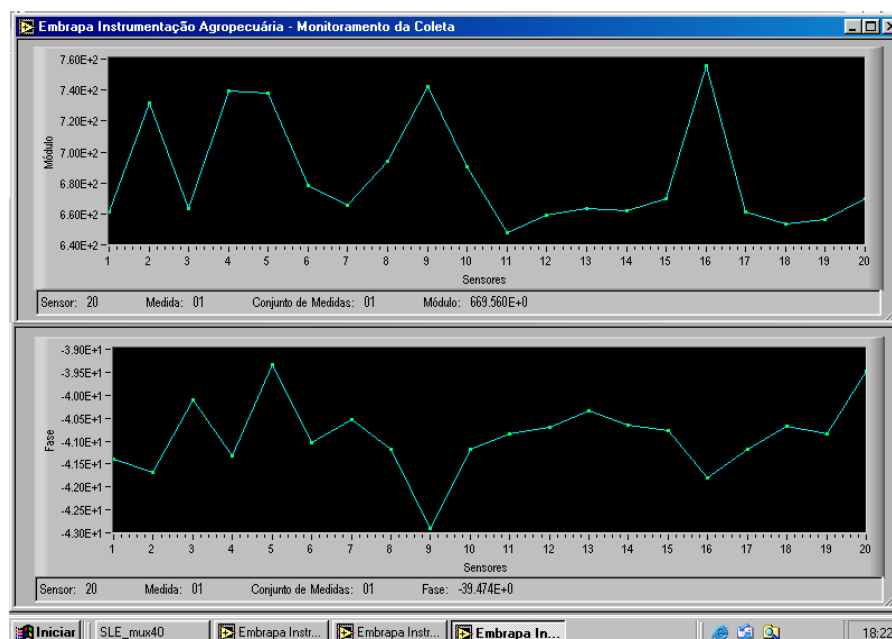


Figura 3.11 Esquema ilustrativo do aparato usado para medidas e aquisição de dados do conjunto de sensores. (a) porta-amostra com o analito imerso num banho termostático para controle da temperatura; (b) multiplexador (parte superior) e analisador de resposta em frequência e fase e (c) computador com um software dedicado.



(a)



(b)

Figura 3.12. Mostrador do sistema de coleta de dados desenvolvido na Embrapa Instrumentação Agropecuária para aquisição dos dados através do Solartron: (a) painel principal para inserção dos parâmetros de medidas e (b) painel de visualização da medida (impedância em módulo e fase, resistência e/ou capacitância) em tempo real.

O tempo de estabilização variou de cerca de 1 a 10 min, tipicamente 5 min, dependendo de cada material sensório usado como o tipo de polímero, mas principalmente da sua espessura e da concentração do analito. A média aritmética de 50 a 80 medidas de impedância foi usada como o padrão de resposta ou impressão digital do analito em estudo. Após a aquisição dos dados experimentais, as unidades sensoriais passaram por uma limpeza, que consiste na imersão em um volume de um litro de água destilada sob baixa agitação por cerca de 10 a 30 min, seguida de enxágüe por aproximadamente um minuto (para cada unidade) em água destilada. Ao final do estudo, o arranjo de sensores foi conservado em dessecador, sob baixo vácuo, para a secagem das unidades.

3.2.4.1 Determinação das Condições de Medida dos Sensores

3.2.4.1.1 Determinação da Tensão AC (V_{ac}) de Operação dos Sensores

A determinação da tensão de operação foi baseada principalmente nos valores mais comumente encontrados na literatura [17,39,45-51], porém respeitando o limite da quebra da rigidez dielétrica dos polímeros. Para tal foi realizada uma varredura em frequência de 1 Hz a 1 MHz, variando-se a tensão de operação numa faixa de 5 mV a 1V e analisando-se o comportamento dos sensores nessas condições. A quebra da rigidez dielétrica do polímero pode danificar a camada sensório e tornar inoperante o sensor, além disso, medidas em valores próximos do limite de quebra da rigidez dielétrica podem diminuir a vida útil dos sensores.

3.2.4.1.2 Determinação da Frequência (ω) ou Faixa de Frequência de Operação dos Sensores

Considerando-se que a resposta de um dado sensor i (R_i) varia exponencialmente com a concentração (c) do analito, para uma dada frequência (ω) fixa, (vide Figura 3.13), quando se esboça um gráfico de $\ln(R_i)$ vs. $\ln(c)$ obtém-se a linearização de R_i cujo coeficiente de correlação, $\rho [\ln(R_i); \ln(c)]^1$, é uma medida do grau de associação entre $\ln(R_i)$ e $\ln(c)$. Em outras palavras, quanto maior o valor de ρ em módulo, ($-1 \leq \rho \leq 1$), mais correlacionadas estão as variáveis.

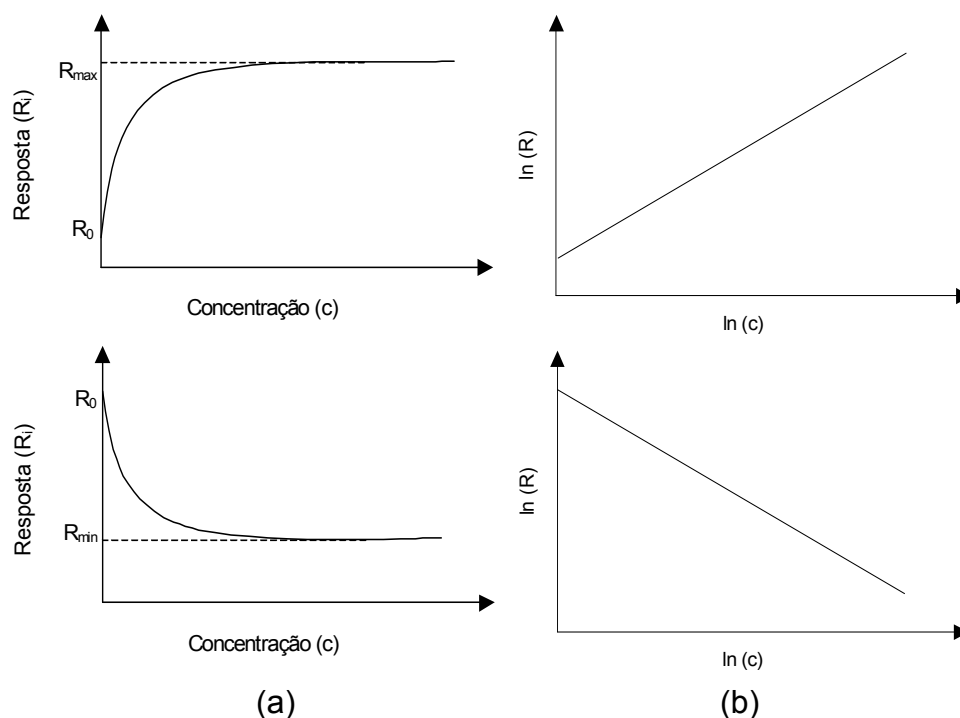


Figura 3.13 Resposta de um sensor i (R_i) em função da concentração (c) do analito para: (a) aumento/diminuição do sinal de resposta com a concentração e (b) resposta linearizada.

¹ O coeficiente de correlação entre duas variáveis aleatórias x e y , $\rho(x,y)$, é definido por [154,155]:

$$\rho(x,y) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma_x} \right) \left(\frac{y_i - \bar{y}}{\sigma_y} \right)$$

Onde: (x_i, y_i) = observações individuais para o elemento i ; $(\bar{x}, \bar{y})$ = médias amostrais; (σ_x, σ_y) = desvios padrão amostrais e N = número de elementos da amostra.

De acordo com o procedimento anterior, a melhor frequência ou faixa de frequência é aquela em que o coeficiente correlação linear (ou do modelo usado) é máximo. Quando mais de uma análise é feita para as várias concentrações, o coeficiente de correlação pode ser calculado a partir do conjunto de dados, levando-se em consideração a variabilidade das medidas o que torna a sua determinação ainda mais significativa estatisticamente.

3.2.4.1.3 Determinação da Variável de Medida

A melhor variável de medida, i.e., impedância em módulo ($|Z|$) ou imaginária (Z''), ângulo de fase (θ), capacitância (C) ou resistência (R), foi determinada baseando-se no item 3.2.4.1.2 e esboçando-se suas curvas no procedimento descrito em função da concentração para vários analitos. Como o programa usado na coleta dos dados só permite a determinação de $|Z|$, θ , R e C , as outras variáveis, i.e., Z' , Z'' , puderam ser calculadas através das Equações 3.3 a 3.5.

$$|Z| = Z' + Z'' = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (3.3)$$

$$Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (3.4)$$

$$Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (3.5)$$

A melhor variável de medida normalmente é caracterizada pela sua maior linearidade e inclinação em relação à concentração do analito, que são proporcionais à sensibilidade do sensor.

3.2.4.1.4 Análise da Resposta do Sensor em Função do Número de Bicamadas

Para a verificação da resposta dos sensores em função do número de bicamadas, ou seja, da espessura do filme, um arranjo contendo sensores com 1, 3, 5 e 7 bicamadas de POEA(HCl)/PSS foi montado. Algumas substâncias representativas do paladar (HCl, NaCl, quinino, glutamato e sacarose) ou componentes do suco de laranja (ácido cítrico, acetona, frutose, álcool etílico e limoneno) foram medidas em concentrações variando de 0 a 3000 ppm (massa/massa para as substâncias sólidas e volume/massa para as substâncias líquidas) e a resposta dos sensores, normalizada em relação ao branco, foi analisada em termos de sensibilidade. A análise da resposta temporal (adsorção/dessorção do analito em função do tempo) em termos de espessura do filme e da concentração do analito foi também analisada para que sensores com um número otimizado de camadas fossem produzidos.

3.2.4.2 Montagem do Arranjo de Sensores para Análise de Sucos

Um arranjo contendo 18 unidades sensoriais foi montado usando-se PANi (CSA, ACTR, HCl) e POEA(CSA, ACTR, HCl) como polications e PSS, PF e ácido capróico como poliânions/alternantes. A Tabela 3.1 descreve a combinação dos materiais sensoativos usados nas unidades sensoriais.

As condições de deposição foram: concentração do polímero de 10^{-3}M ; pH de deposição igual a 3 e tempo de imersão de 10 min, com lavagem de 15 s entre cada imersão, seguida por secagem em nitrogênio. Estas condições foram determinadas baseando-se no estudo da cinética de deposição (3.2.3.4), na influência do pH de deposição na estabilidade dos filmes (3.2.3.7) e na influência do número de camadas/espessura do filme na resposta temporal dos sensores (3.2.4.1.4).

A purificação dos nanotubos de carbono (CNT) para eliminação dos resíduos de catalisador foi feita usando-se H_2SO_4 concentrado sob agitação por 24 h, seguido por lavagem em água destilada e secagem a vácuo [156]. Dispersões de CNT em DMF e água ultra-pura (desionizada) contendo surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foram feitas por agitação durante 3 a 5 minutos num sonicador [157-160]. Os filmes de CNT foram depositados por “casting” dessas dispersões sobre a região interdigital dos microeletrodos.

Tabela 3.1 Descrição da combinação dos materiais sensoativos usados nas unidades sensoriais.

Sensor	Descrição do Sensor
01	Eletrodo sem filme
02	[PAni (CSA)/PSS] ₅ (DMF, síntese comum)
03	[PAni (HCl)/PSS] ₅ (DMF, síntese comum)
04	[POEA (CSA)/PSS] ₅ (H ₂ O, polimerização interfacial)
05	[POEA (HCl)/PSS] ₅ (H ₂ O polimerização interfacial)
06	[POEA (ACTR)/PSS] ₅ (H ₂ O, síntese comum)
07	[POEA (ACTR)/PSS] ₅ (H ₂ O, polimerização interfacial)
08	PAni (CSA) “casting” [#] (polimerização interfacial)
09	[POEA (CSA)/PF] ₅ (Álcool, polimerização interfacial)
10	POEA (CSA) com 5 imersões (polimerização interfacial)
11	[POEA (CSA)/PF] ₅ (Álcool, filme curado)
12	[POEA (HCl)/PSS] ₅ (H ₂ O, síntese comum)
13	[PAni (CSA)/PSS] ₅ (dispersão em água)
14	[PAni (ACTR)/PSS] ₅ (DMF, polimerização interfacial)
15	CNT (DMF) “casting”
16	CNT (SDS) “casting”
17	Ácido capróico (5 imersões)
18	[POEA (CSA) /Ac. Capróico] ₅ (Álcool, polimerização interfacial)

[#] Filmes depositados por “casting” a partir das dispersões do respectivo material (nanofibras de Pani ou CNT).

3.2.4.3 Estudo dos Paladares e de Algumas Substâncias Presentes no Suco de Laranja

As substâncias descritas em 3.2.4.1.4 foram testadas para o conjunto de 18 eletrodos sem filme que em seguida foram limpos de acordo com os procedimentos descritos em 3.2.3.1 e depositados os materiais sensoativos de acordo com 3.2.4.2. Este arranjo de sensores com filmes foi submetido ao mesmo conjunto de medidas anterior (3.2.4.1.4) para verificar o efeito de cada material sensoativo para os mesmos analitos, ou seja, determinar a eficiência do filme.

As análises foram feitas em duplicata, porém quando o erro entre as duas medidas foi maior que 10-15%, foram feitas triplicata e, para cada duplicata, a resposta de cada sensor foi obtida como média e desvio de 50 medidas. Todos os cálculos da normalização e da eficiência do filme foram feitos levando-se em consideração os erros experimentais das medidas, através da análise de propagação de erros (vide Apêndice A.4), de modo a torná-los estatisticamente representativos.

Para o cálculo da eficiência do filme (η_f) foi considerada a inclinação (b_{cf}) da resposta linearizada (vide procedimento de linearização descrito em 3.2.4.1.2) dos sensores com filme ($\frac{d[\ln(Z_{cf}/Z_0)]}{d[\ln(c)]} = b_{cf}$) subtraída da inclinação (b_{sf}) da resposta linearizada para os sensores sem filme ($\frac{d[\ln(Z_{sf}/Z_0)]}{d[\ln(c)]} = b_{sf}$), ou seja:

$$\eta_f = \frac{\frac{d[\ln(Z_{cf}/Z_0)]}{d[\ln(c)]} - \frac{d[\ln(Z_{sf}/Z_0)]}{d[\ln(c)]}}{\frac{d[\ln(Z_{sf}/Z_0)]}{d[\ln(c)]}} = \frac{b_{cf} - b_{sf}}{b_{sf}} \quad (3.6)$$

Onde: Z_{cf}/Z_0 e Z_{sf}/Z_0 são, respectivamente, a resposta normalizada em relação ao branco para os sensores com e sem filme. Segundo Arshak *et al.* [161] a compensação da linha de base pelo método diferencial remove qualquer ruído (noise) ou deriva (drift) presente na resposta do sensor.

A eficiência dos sensores é uma medida de quantas vezes um sensor com filme aumentaria (ou amplificaria) seu sinal, em termos de inclinação da resposta linearizada, em relação ao eletrodo sem filme, para uma dada concentração de um determinado analito.

Se para uma dada concentração de um analito, a variação na resposta (inclinação) de um sensor qualquer for maior do que a variação do eletrodo sem filme, então a presença do filme aumentou a sensibilidade do sensor; caso contrário, a presença do filme diminuiu a sensibilidade desse eletrodo para o analito em estudo.

3.2.4.4 Estudos com Sucos: Diferenciação e Degradação de Sucos de Laranja

A capacidade do arranjo de sensores em diferenciar sucos de laranja – marcas comerciais de sucos prontos para beber, sucos reconstituídos artificialmente e duas variedades de laranja (pêra e lima) – foi avaliada através da estatística multivariada por Análise de Componentes Principais – PCA (vide Apêndice A.5). Essa avaliação final teve por finalidade a verificação da capacidade desse conjunto de sensores em agrupar sucos com características semelhantes e diferenciar aqueles com características distintas.

Os tipos de sucos estudados foram os seguintes: (a) prontos para beber: Maguari, Del Valle, Compre Bem, Purity e Salute; (b) sucos reconstituídos artificialmente: Tang e Frisco e (c) sucos de laranjas frescas: variedades Lima doce e Pêra.

As medidas foram feitas usando-se os sucos de laranja abertos e/ou preparados imediatamente antes das medidas numa concentração de 20% em água destilada. Essa concentração foi determinada baseando-se num estudo prévio do efeito da diluição na resposta dos sensores, pois sucos concentrados podem levar à saturação da resposta e, conseqüentemente, diminuir sua sensibilidade [162]. Cada ponto no PCA representa a média de 50 medidas de um mesmo tipo de suco, sendo que cada suco foi medido em triplicata.

Para estudos de degradação dos sucos, amostras em duplicata (do suco de laranja pronto para beber da marca Maguari) foram abertas, armazenadas em refrigerador (temperatura de 0 a 5°C) ou em bancada à temperatura ambiente (cerca de 25°C) e alíquotas previamente homogeneizadas e retiradas em tempos regulares foram medidas conforme descrito anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e Caracterização dos Polímeros

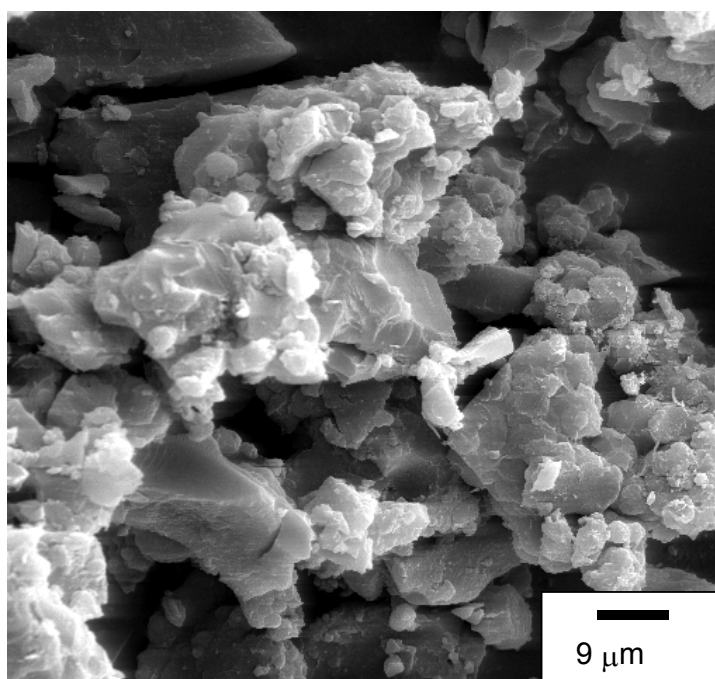
Os resultados da caracterização dos polímeros condutores sintetizados conforme descrito no item 3.2.1, serão apresentados e discutidos com mais detalhes dentro de cada método de caracterização usado, conforme será visto a seguir.

4.1.1 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

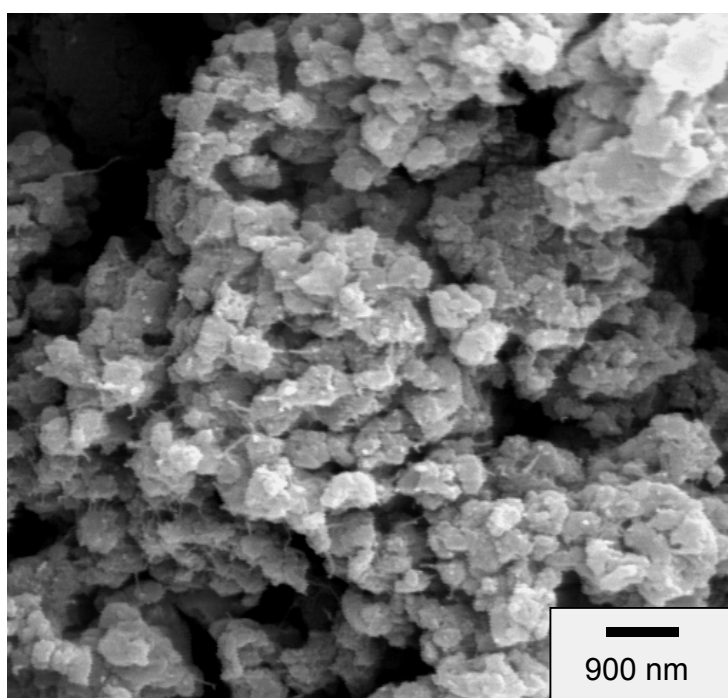
4.1.1.1 Síntese Química via Polimerização Oxidativa Comum

A Figura 4.1 ilustra as morfologias típicas dos polímeros (PAni e POEA) obtidos por polimerização oxidativa comum realizada entre 0 e 5°C [142]. Conforme se observa nesta mesma figura, a morfologia consiste predominantemente em aglomerados de partículas não uniformes, principalmente para a POEA. Experimentos de solubilidade mostraram que a preparação de soluções dos polímeros obtidos, especialmente da PAni que é de difícil solubilização, é bastante reduzida quando comparada com a polimerização interfacial.

O estudo da síntese comum (metodologia tradicional) permite afirmar que a preparação de soluções desses materiais para fabricação de filmes ultrafinos deve ser realizada com filtragem cuidadosa já que núcleos insolúveis principalmente para a PAni, podem permanecer em solução [164], fazendo com que o controle das características (rugosidade, espessura etc.) de filmes ultrafinos seja menor, quando comparado com a polimerização interfacial.



(a)



(b)

Figura 4.1 Micrografias de FESEM mostrando morfologias típicas de: (a) POEA (HCl) e (b) PANi (HCl), obtidas por polimerização oxidativa comum entre 0-5°C.

Para que uma estrutura mais fina fosse obtida, i.e., em formato de nanofibras ou nanopartículas, partiu-se para a síntese interfacial, uma vez que este método tem sido bastante usado na obtenção de nanofibras [77,78,82,83]. Nanopartículas podem auxiliar a formação de filmes mais homogêneos em termos de rugosidade e espessura além de poder formar filmes, dependendo do método de deposição, com elevada área superficial para contato com o analito. Normalmente, estes filmes melhoram a resposta do sensor em termos de sensibilidade e tempo de estabilização [63,87].

4.1.1.2 Síntese Química via Polimerização Interfacial

O objetivo inicial do uso da polimerização interfacial foi obter nanofibras de PANi, para usá-las como material sensório nos sensores de suco de laranja, e também verificar as possíveis influências de alguns parâmetros da síntese, como razão monômero/oxidante, tipo de solvente usado na fase orgânica e dopante, na morfologia das nanofibras.

Para verificar as possíveis influências das condições de síntese na morfologia final do polímero, foram analisados os seguintes fatores: (a) influência do meio físico de síntese usando um sistema de duas (bifásico) ou três (trifásico) fases, ou uma membrana de diálise como barreira na interface do sistema de polimerização; (b) influência do tipo de dopante na estrutura do polímero obtido fazendo-se a síntese da PANi dopada com os ácidos clorídrico (HCl), canforsulfônico (CSA) e cítrico (ACTR) e (c) influência das condições de síntese (razão monômero/oxidante, tipo de solvente do meio reacional, concentração do dopante) para um mesmo tipo de dopante.

A Figura 4.2 mostra as morfologias da polianilina (PANi), poli(o-etoxianilina) (POEA) e do polipirrol (PPy), obtidos numa mesma condição de síntese, isto é, concentração dos monômeros: 0,1M, concentração do dopante (CSA): 1,0 M e razão oxidante/monômero de 1:4.

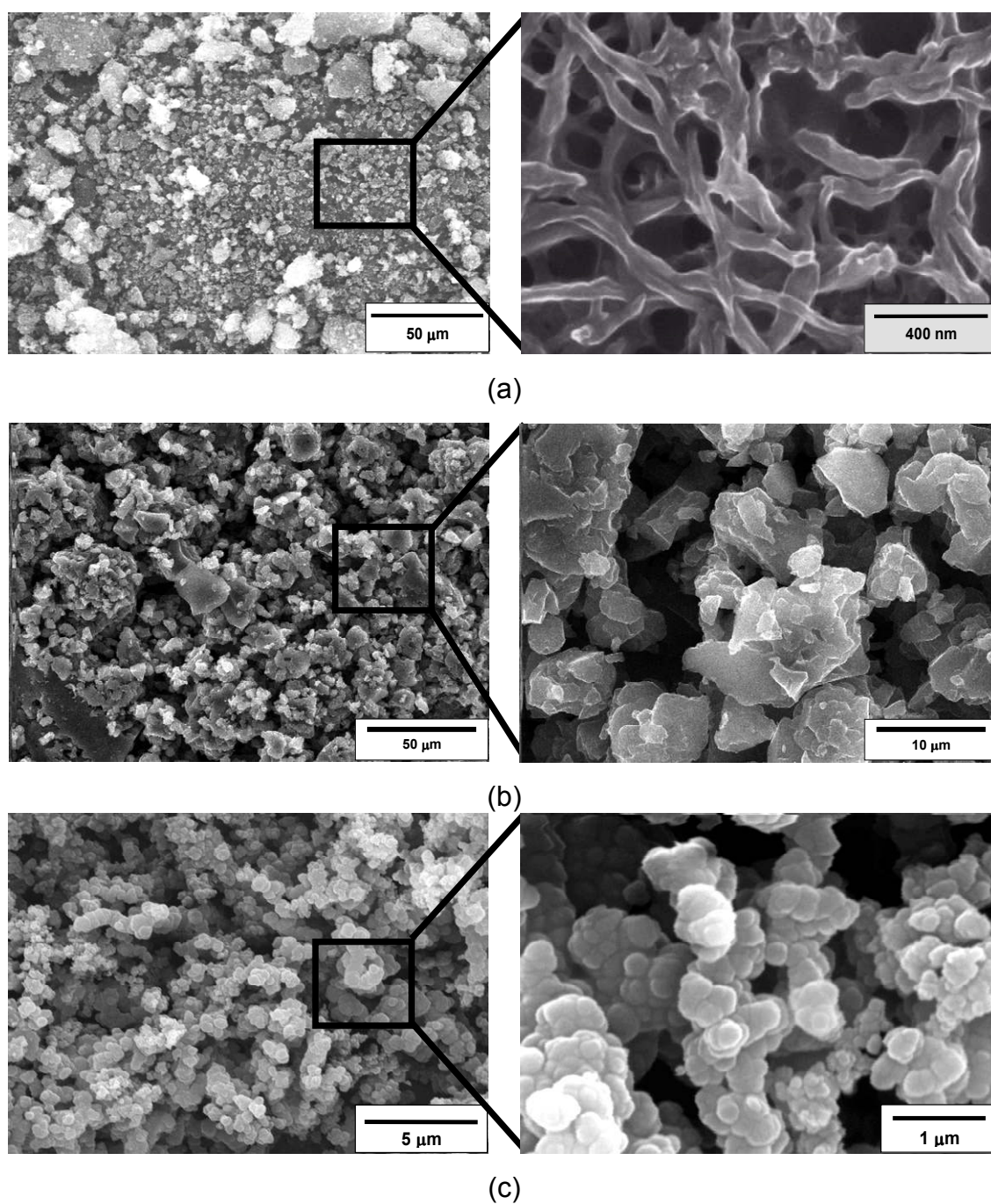


Figura 4.2 Micrografia de FESEM de partículas de: (a) PANi (CSA), (b) POEA (CSA) e (c) PPy (CSA), obtidas por polimerização interfacial em tolueno.

Observa-se nessa figura (Figura 4.2) que cada polímero apresentou uma morfologia característica. A PANi apresentou uma estrutura nanofibrilar (nanofibras de ca. 75 nm de diâmetro), a POEA partículas irregulares e o PPy

partículas esféricas com diâmetro de até 450 nm. Isto mostra que o processo de formação das nanofibras não é governado única ou principalmente pela interface conforme mencionado na literatura [83], mas que outros fatores podem contribuir efetivamente para a formação da estrutura nanofibrilar. A síntese interfacial trifásica, que permite a polimerização simultânea da polianilina e do polipirrol nas duas interfaces em condições semelhantes (vide Figura 4.3), e a polimerização através de uma membrana de diálise, que pode direcionar o crescimento das macromoléculas e controlar a cinética de polimerização pela difusão dos reagentes através dos poros (vide Figura 4.4), foram realizadas para verificar se o efeito da interface era o fator preponderante na morfologia final do polímero obtido. Os polímeros sintetizados foram polipirrol, e polianilina em condições semelhantes às aquelas mencionadas anteriormente.

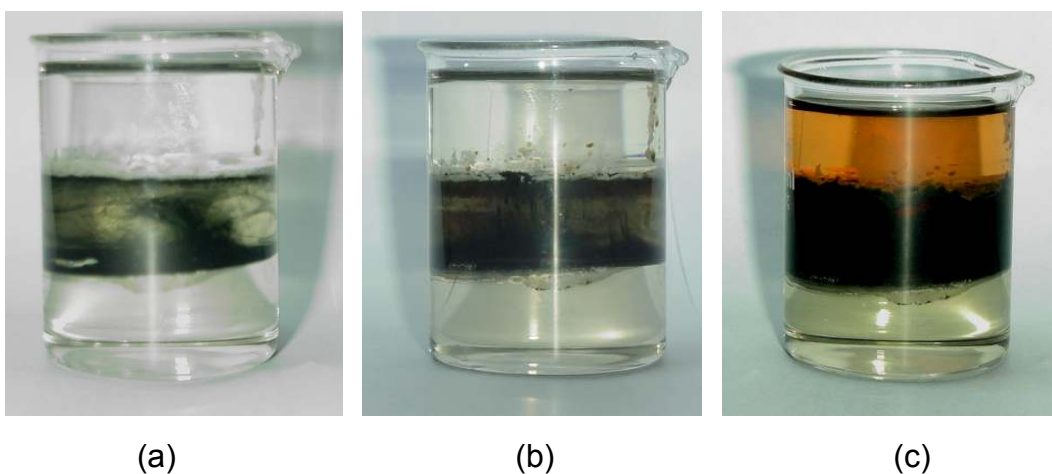


Figura 4.3 Estágios (a) inicial, (b) intermediário e (c) final da síntese interfacial trifásica. Condições experimentais: anilina (0,1 M) em AN; APS (0,025 M) e CSA (1,0M) em água (razão de oxidante/monômero de 1:4). Fase inferior: pirrol em DCE; fase intermediária: oxidante e dopante em água, e fase superior: anilina em acetonitrila.

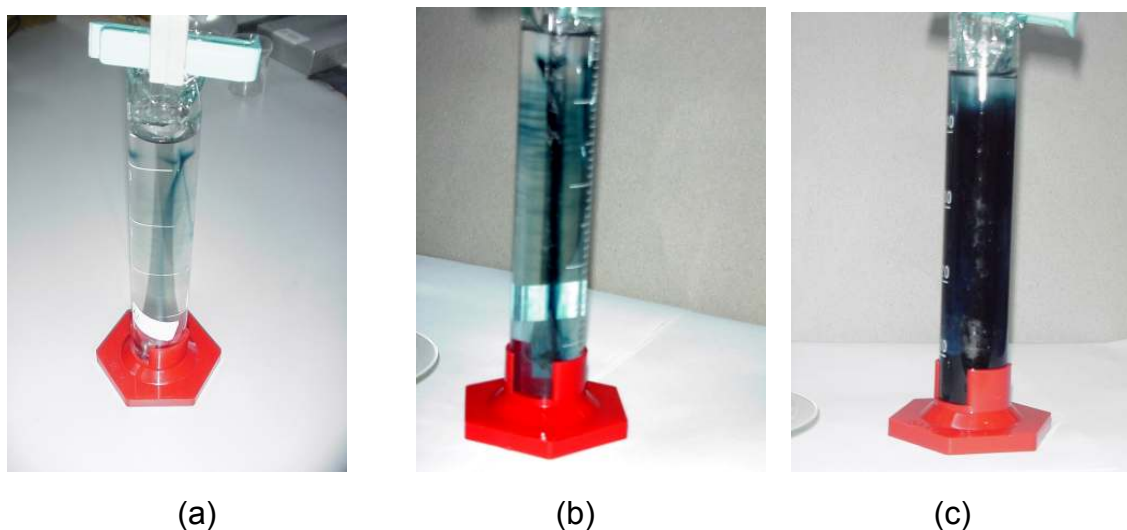


Figura 4.4 Estágios (a) inicial, (b) intermediário e (c) final da síntese interfacial usando membrana de diálise. Condições experimentais: anilina (0,1 M) em acetonitrila; APS (0,025 M) e CSA (1,0M) em água (razão de oxidante/monômero de 1:4). O oxidante e o dopante, em água, encontram-se no interior da membrana, enquanto que o monômero e o solvente orgânico (acetonitrila) encontram-se na fase exterior da membrana.

A Figura 4.5 mostra as morfologias dos polímeros obtidos por polimerização trifásica. A PANi (CSA) possui estrutura nanofibrilar enquanto que o PPy (CSA) tem estrutura esférica ou globular. Medidas de condutividade pelo método das quatro pontas* (resultados não mostrados nessa tese) e caracterizações por FTIR mostraram que o polímero produzido é apenas uma mistura dos dois polímeros e não de um copolímero de anilina e pirrol [165]. Caso a formação de nanofibras dependesse apenas da interface, um único tipo de estrutura seria obtido independentemente do polímero usado. Estes resultados mais uma vez confirmam que a interface não é o fator preponderante para formação de nanofibras.

* Esta técnica consiste na medida da resistividade do material usando um sistema de quatro pontas. Nas duas pontas externas aplica-se uma corrente fixa (I) e mede a tensão (V) entre as pontas internas. A partir de um gráfico de I vs. V e da espessura do material testado (filme ou disco) determina-se a condutividade ou resistividade desse material [14].

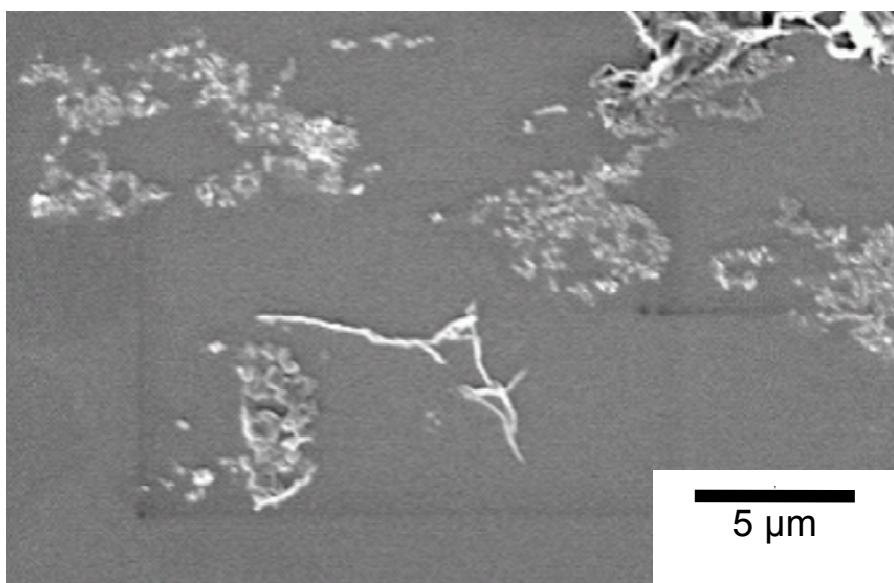
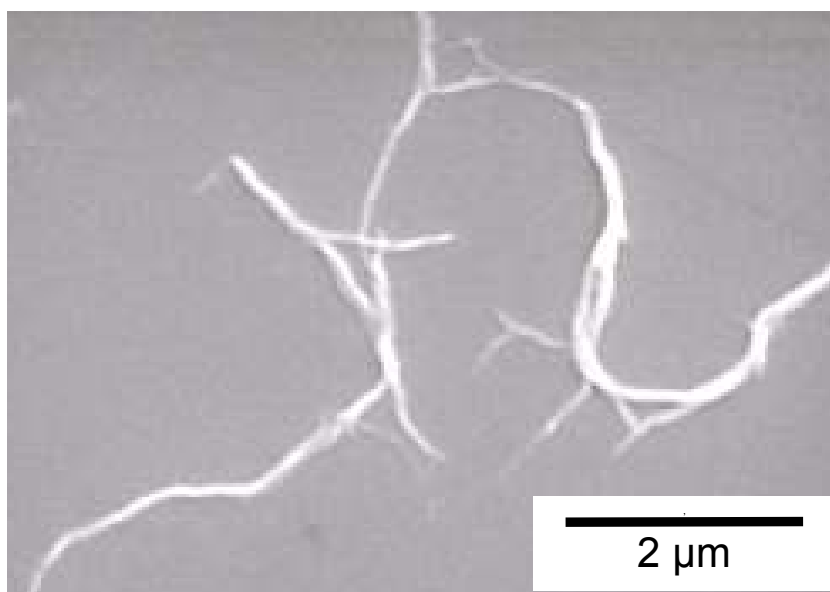
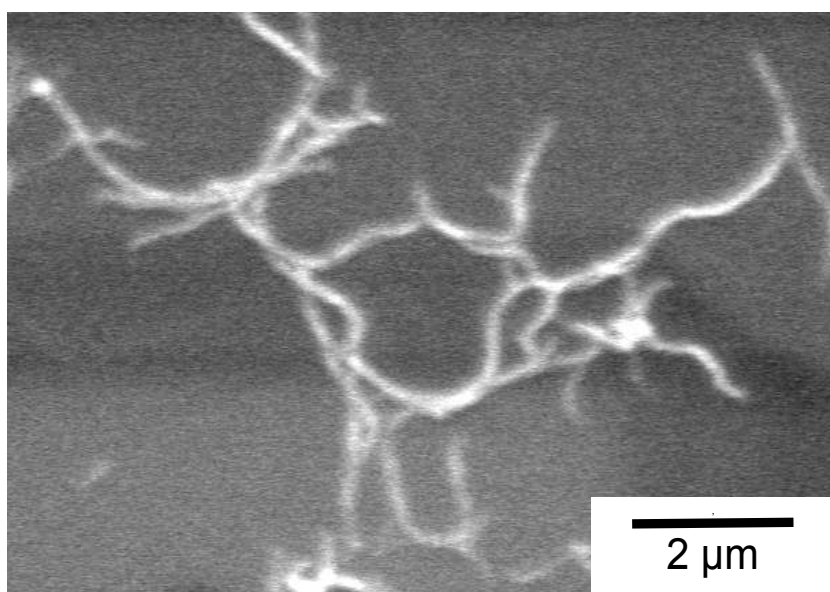


Figura 4.5 Micrografia de FESEM mostrando a mistura da Pani (CSA), fase fibrilar, com o PPy (CSA), fase globular, obtida através da polimerização trifásica.

A Figura 4.6 mostra a PANi (CSA) apresenta uma estrutura nanofibrilar nas partes interna e externa. Nessa figura, observa-se que não há diferença entre as partes interna e externa à membrana. Além disso, observa-se também que não há mudanças na morfologia quando comparada com o sistema interfacial (embora não apareça visível na morfologia da Figura 4.2 pois o método de preparação da amostra para o FESEM foi a partir do pó seco para o primeiro caso e sem secagem para este último caso). Em resumo, os estudos morfológicos mostraram que a interface não foi o fator preponderante visto que a morfologia dependeu do tipo de monômero usado, e independeu das condições físicas (membrana, duas ou três fases).



(a)



(b)

Figura 4.6 Micrografias de FESEM mostrando a morfologia da nanofibras de PANi (CSA) sintetizadas usando membrana de diálise: (a) parte externa e (b) parte interna da membrana.

Para verificar se o solvente orgânico usado na polimerização influenciava na estrutura do polímero obtido, de modo análogo à síntese interfacial das poliamidas [144], dicloroetano, acetonitrila e tolueno foram usados na síntese da PANi, PPy e da POEA. No entanto, não houve alterações

significativas na morfologia, ou seja, os solventes usados na fase orgânica não influenciaram na estrutura das nanofibras obtidas, portanto, de acordo com os resultados da literatura [64,77]. Embora se saiba que o tipo de solvente pode afetar na taxa de migração dos monômeros para a interface e, conseqüentemente, afetar a cinética de polimerização de poliamidas, este comportamento não foi observado para os solventes e os polímeros condutores usados [144].

A inspeção visual durante a síntese mostrou que houve a formação de uma quantidade inicial maior de oligômeros (vista através da coloração vermelha na fase orgânica) quando se usa tolueno; porém, em estágios mais avançados, esses oligômeros desaparecem. Este comportamento é provavelmente devido à menor viscosidade do tolueno o que faz com que os oligômeros gerados na interface migrem mais facilmente para o volume, reagindo em estágios posteriores para formar macromoléculas sem prejudicar a morfologia final do polímero. A possibilidade de uso de mais de um tipo de solvente pode ser uma das vantagens na síntese interfacial, pois a escolha do solvente poderá recair sobre aspectos de disponibilidade, custo e toxicidade, conferindo maior versatilidade à síntese.

Para verificar a influência tipo de dopante usado na síntese a PANi e a POEA foram sintetizadas usando ACTR, CSA e HCl. A Figura 4.7 mostra a morfologia dos polímeros dopados com ACTR e HCl (para CSA vide Figuras 4.2 (a) e 4.6). Observa-se a formação de nanofibras ocorreu apenas para a PANi (HCl e CSA). Mesmo com a tendência da PANi para formação de uma estrutura fibrilar, a dopagem com ACTR não formou nanofibras, provavelmente porque o ACTR é um ácido fraco (proporcionando um baixo grau de dopagem da PANi). Em conseqüência, a conformação das cadeias durante a polimerização poderá assumir a forma enrolada (*coiled chain conformation*) favorecendo a formação de partículas irregulares e/ou esféricas. Embora o mesmo raciocínio possa ser aplicado à POEA, provavelmente a presença do grupo lateral o-etoxianilina pode atrapalhar a formação fibrilar de maneira análoga aos grupos laterais em polímeros comuns (não condutores) que

atrapalham a cristalização ou favorecem um determinado tipo de cristalização [166-168].

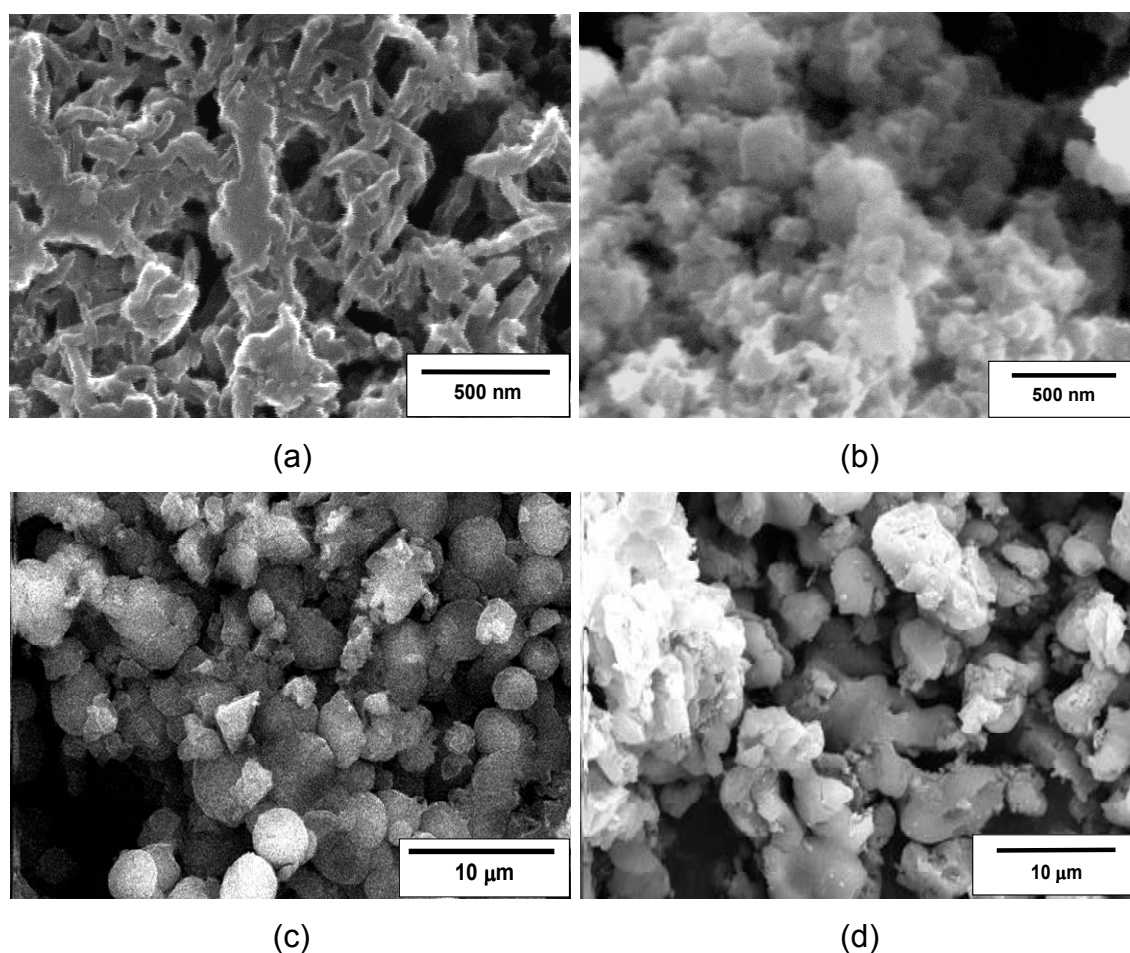


Figura 4.7 Micrografia de FESEM de partículas de: (a) PANi (HCl), (b) PANi (ACTR), (c) POEA (HCl) e (d) POEA (ACTR), obtidas por polimerização interfacial em tolueno.

As nanofibras formam-se predominantemente em pH's fortemente ácidos, enquanto que pH's fracamente ácidos favorecem a formação de outras estruturas como esferas e partículas irregulares. Por exemplo, enquanto a síntese de PANi (CSA 1,0 M) produz estrutura nanofibrilar de cerca de 75 nm de diâmetro e várias centenas de comprimento, a síntese da PANi (ACTR 1,0 M), nas mesmas condições, não favorece à morfologia nanofibrilar, em

conseqüência da baixa constante de dissociação (α) do ACTR ($\alpha \ll 1$ para o ACTR e $\alpha \approx 1$ para o CSA) que faz com que pH baixos não sejam atingidos.

O estado de oxidação da PANi e derivados é dependente das condições de síntese que, conseqüentemente é dependente da razão monômero/oxidante, concentração e tipo de dopante e de oxidante, etc. [169,170]. A síntese em meios mais ácidos favorece principalmente a formação da PANi na forma completamente oxidada (pernigranilina) que posteriormente se reduz para a forma esmeraldina [170]. A primeira forma é bastante rígida podendo proporcionar o crescimento das cadeias na forma de nanofibras. Entretanto, quando o grau de oxidação/concentração de dopante é baixo, devido à menor repulsão entre os centros de cargas positivas, as cadeias de PANi podem assumir uma conformação mais enrolada (no meio aquoso) como forma de compensar a baixa interação com a água e, portanto, minimizar a área de contato favorecendo a formação de partículas esféricas [171].

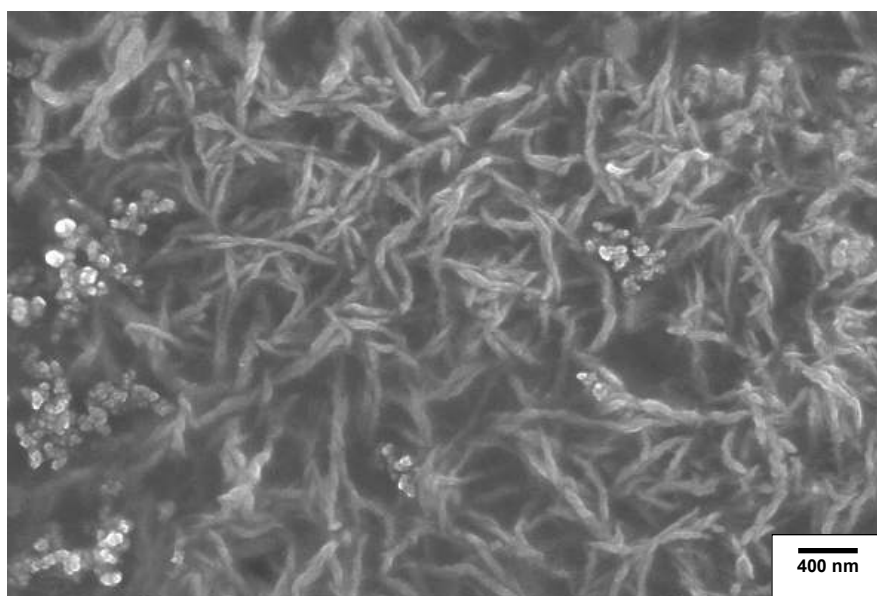
Por último, para verificar outros fatores que poderiam interferir na polimerização, várias sínteses (usando o método de polimerização comum com baixas concentrações de monômeros) foram realizadas à temperatura ambiente em diferentes condições, ou seja, variando a concentração de oxidante e dopante, e em meios reacionais diferentes (água ou acetonitrila) conforme descritas na Tabela 4.1.

A concentração de monômero foi mantida constante em 0,1 M, pois valores elevados podem interferir na taxa de fornecimento de monômeros para a cadeia em crescimento (taxa de polimerização) e, conseqüentemente, causar um descontrole na cinética de polimerização, já que essa polimerização é realizada à temperatura ambiente. Geralmente, na polimerização comum a taxa é controlada pelo abaixamento da temperatura de síntese para valores entre 0 e 5°C [142,169]. Estas sínteses produziram nanofibras, nanotubos e nanoesferas conforme será visto a seguir.

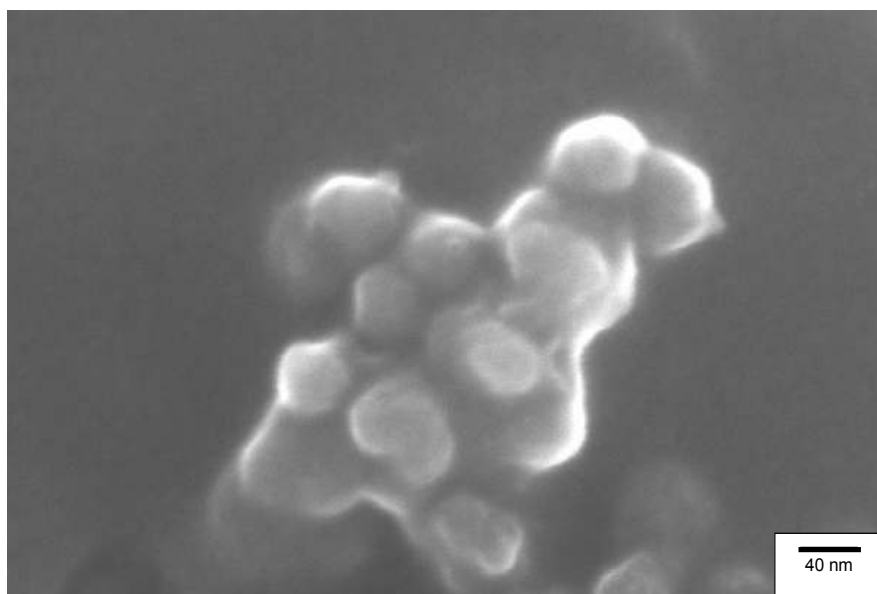
Tabela 4.1 Condições experimentais das sínteses não interfaciais usadas para produção de micro/nanoestruturas de PAni.

Síntese nº.	Monômero	Dopante	Meio Reacional	Oxid./Dop.
1	Anilina (0,1 M)	CSA (1,0 M)	AN (20 mL)	1:4
2	Anilina (0,1 M)	CSA (1,0 M)	AN (20 mL)	1:1
3	Anilina (0,1 M)	CSA (1,0 M)	H ₂ O (20 mL)	1:4
4	Anilina (0,1 M)	CSA (1,0 M)	H ₂ O (20 mL)	1:1
5	Anilina (0,1 M)	CSA (2,0 M)	AN (20 mL)	1:4
6	Anilina (0,1 M)	CSA (2,0 M)	AN (20 mL)	1:1
7	Anilina (0,1 M)	CSA (2,0 M)	H ₂ O (20 mL)	1:4
8	Anilina (0,1 M)	CSA (2,0 M)	H ₂ O (20 mL)	1:1

A Figura 4.8 mostra micrografias de estruturas típicas desenvolvidas pela PAni (CSA) quando polimerizada em meio orgânico. A síntese em meio orgânico favoreceu a formação de esferas aparentemente maciças de diâmetro de 60 a 100 nm e algumas nanofibras. Como para a dissociação do ácido dopante é necessário um meio aquoso, i.e., em meio orgânico a baixa dissociação faz com que a síntese seja realizada em pH's fracamente ácidos e, eventualmente tendendo a neutro ou básico. O polímero sintetizado apresentou uma coloração azul, típica da PAni desdopada, confirmando o pH fracamente ácido. Conseqüentemente, o baixo grau de dopagem não favorece à predominância de nanofibras que apresentam uma estrutura insipiente, ou seja, são irregulares e bastante curtas em formato de bastonetes (*rod-like nanofibers*) com comprimentos de até 1000 nm.



(a)



(b)

Figura 4.8 Micrografias de FESEM mostrando estruturas típicas desenvolvidas pela PANi (CSA) quando polimerizada em meio orgânico: (a) nanofibras e nanopartículas esféricas; (b) detalhes das nanopartículas esféricas apresentadas em (a).

A polimerização em meio aquoso produziu uma diversidade de morfologias. Frequentemente, de modo análogo à polimerização em meio orgânico, as amostras apresentaram mais de um tipo de morfologia. As

flutuações na morfologia das sínteses podem ser devidas a flutuações de pH e composição uma vez que não há agitação e as concentrações dos reagentes são baixas, fazendo com que gradientes de concentração diferenciados possam existir no volume da polimerização.

Estruturas de formato de nanotubos parecem ser favorecidas pelo alto grau de dopagem (presença de dopante em excesso) e pela síntese em excesso de oxidante. A decomposição do oxidante proporciona os sítios ativos para um crescimento rápido das cadeias, que com o dopante inserido, podem assumir uma conformação helicoidal para acomodação do contra-íon volumoso (CSA) de modo análogo à conformação helicoidal de polímeros como poliestireno para acomodar o grupo lateral volumoso [166], conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4.9.

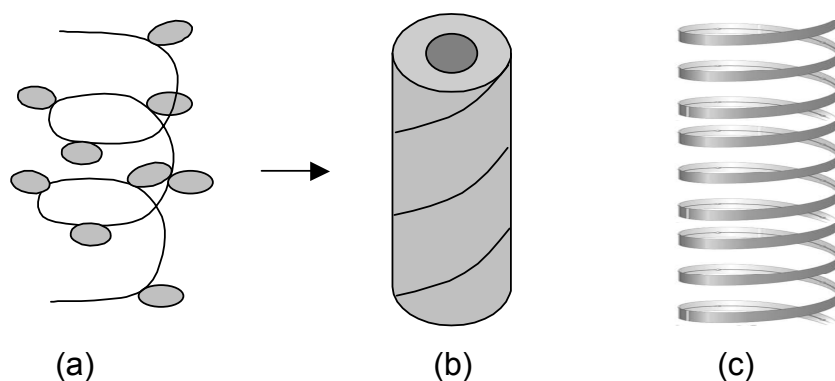
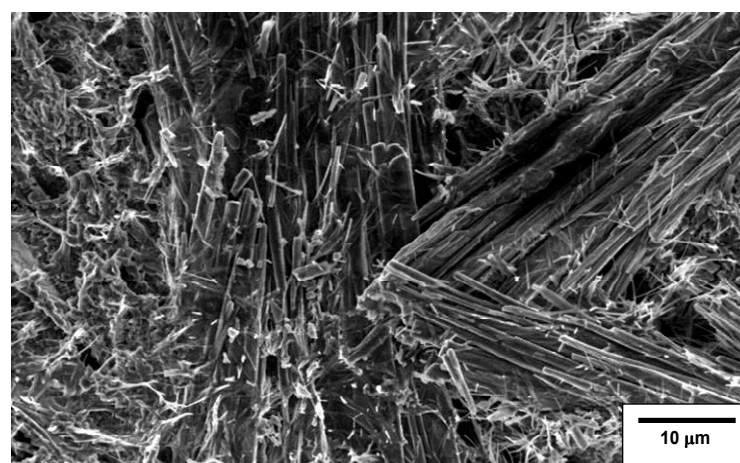
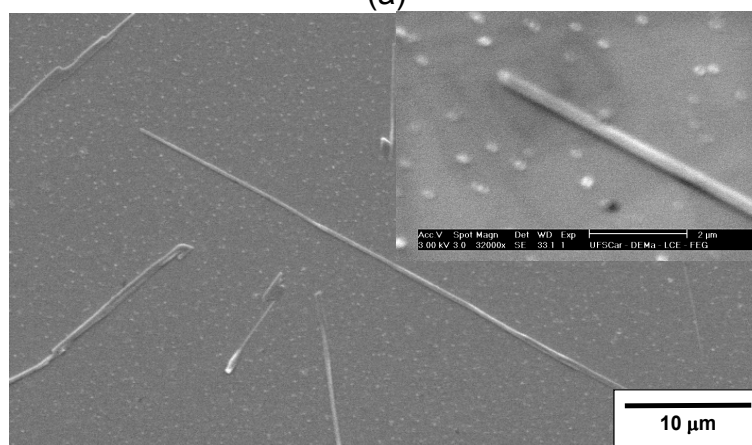


Figura 4.9 Esquema ilustrativo de cadeias de Pani (CSA) assumindo uma conformação helicoidal (a) para formar nanotubos (b) ou fitas enroladas (c).

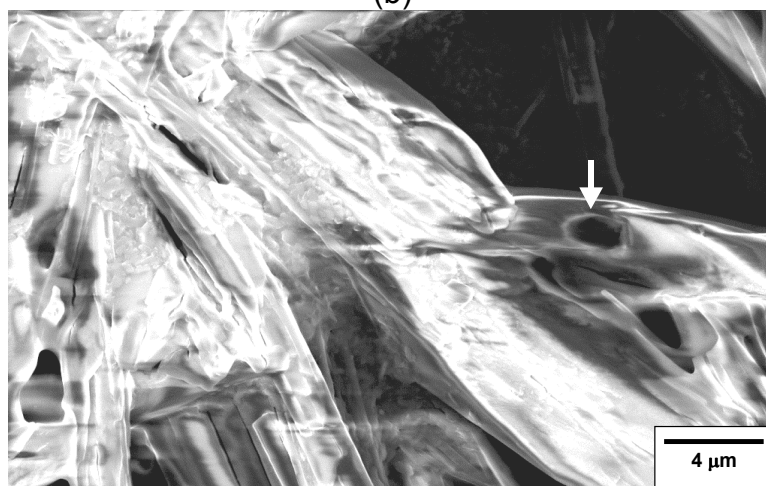
Quando muitas cadeias assumem essa conformação, paralelas entre si, elas podem eventualmente formar tubos (vide Figura 4.10) ou fitas enroladas (vide Figura 4.11 b), embora a mesma amostra também apresente estruturas como esferas ocas ou nanoporosas (vide Figura 4.11 c), provavelmente devido a flutuações no pH e composição durante o processo de síntese, conforme mencionado anteriormente.



(a)

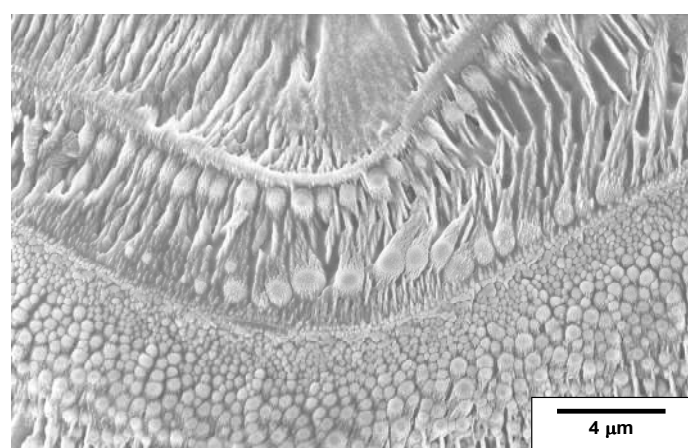


(b)

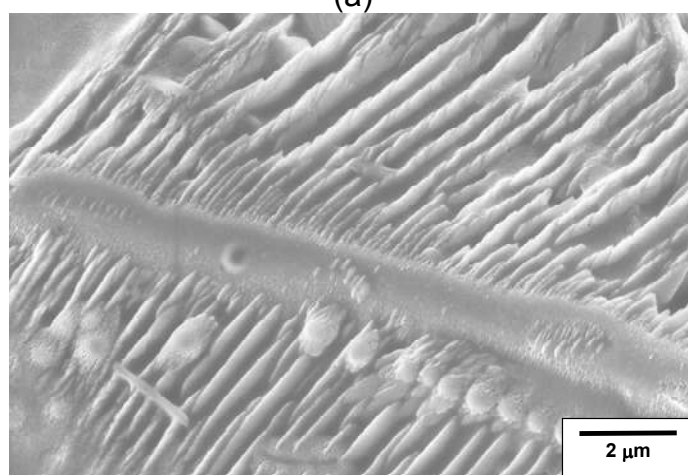


(c)

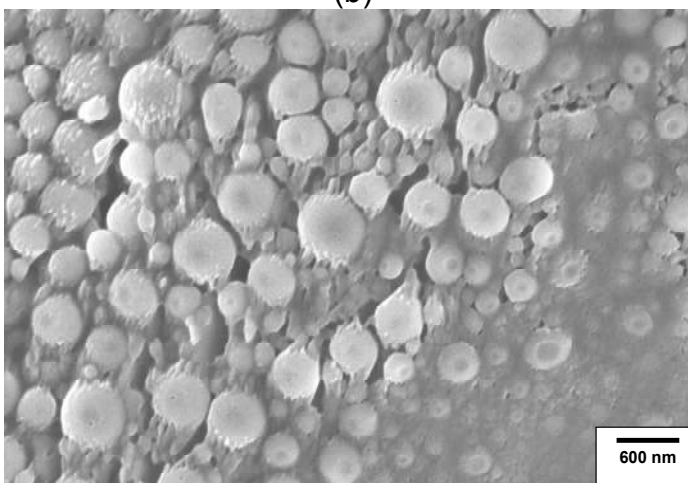
Figura 4.10 Micrografias de FESEM de PANi (CSA): (a) feixes de fibras por toda a amostra; (b) detalhe uma fibra com cerca de 50μm de comprimento por 300 nm e (c) detalhes de orifícios centrais mostrando que essas fibras são na verdade nanotubos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 Micrografias de FESEM mostrando as diferentes nanoestruturas de PANi(CSA) obtidas via polimerização oxidativa comum à temperatura ambiente (síntese nº. 4): (a) morfologia geral; (b) fitas retorcidas e (c) esferas ocas.

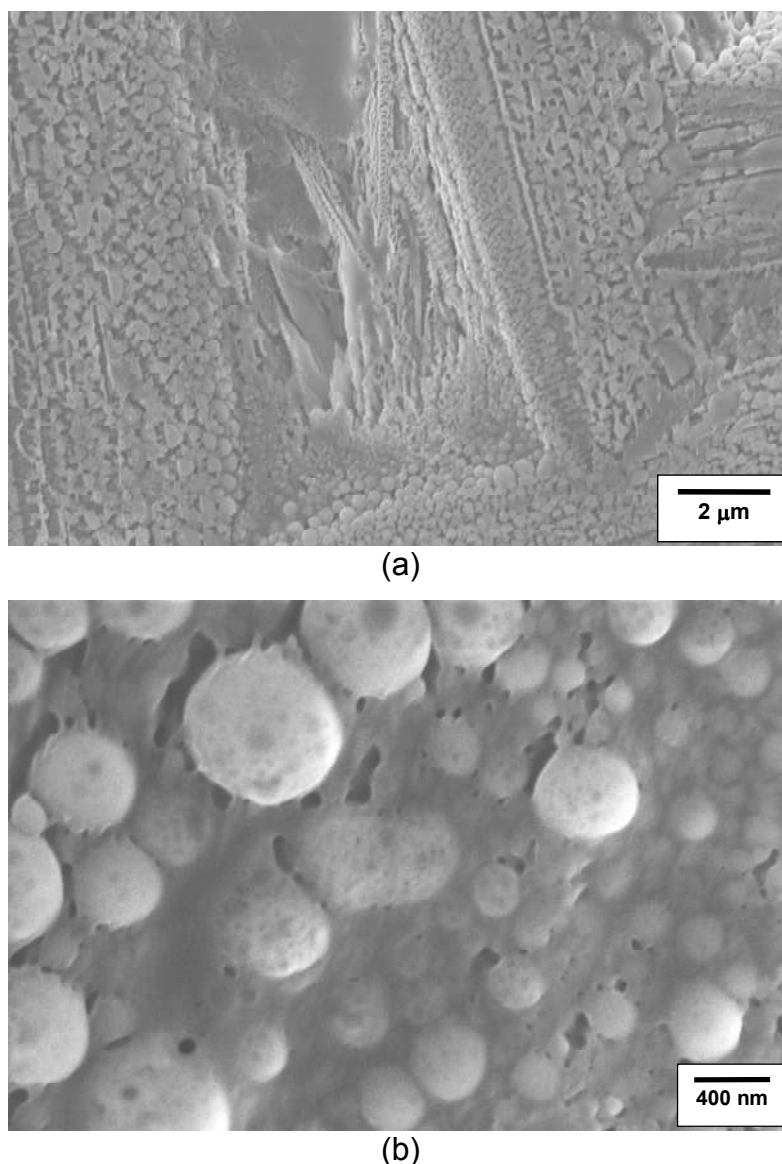


Figura 4.12 Micrografias mostrando aumentos progressivos de estruturas esféricas (micro e nanoesferas) porosas formadas de PANi (CSA) obtidas via polimerização oxidativa comum à temperatura ambiente. (a) topografia geral da amostra e (b) detalhe das esferas porosas. Síntese nº 4.

Estudos usando ácidos orgânicos funcionalizados como dopante – por exemplo, os ácidos canforsulfônico (CSA) e 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPSA) – sugerem que estes ácidos agem como surfactante direcionando o crescimento da PANi na forma nanofibrilar, denominados de matrizes hospedeiras flexíveis (soft tempaltes) [83]. No

entanto, a obtenção de nanofibras de PAni usando ácidos inorgânicos (HCl) como dopantes mostra claramente que outros fatores, além dos que têm sido mencionados na literatura (vide todas as referências de nanofibras de PAni citadas nessa tese), contribuem para a formação das nanofibras. A morfologia final parece ser dependente a combinação desses vários fatores (pH, polaridade do solvente do meio reacional, tipo de dopante, concentração dos reagentes etc.).

Na verdade, seria interessante o uso de técnicas – por exemplo, Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) – que permitissem a investigação em escala nanométrica da orientação das cadeias ao longo de um tubo de PAni (CSA). Neste contexto, estudos posteriores para dar continuidade à investigação para obtenção controladas dos vários formatos de partículas são de grande importância, pois aplicações como microcircuitos eletrônicos, sensores em nanoescala, ou até mesmo liberação controlada de fármacos (usando-se as partículas porosas), podem ser factíveis a partir dessas nanoestruturas.

Embora a polimerização interfacial não tenha sido o fator preponderante para a formação de nanofibras, e nanotubos e esferas ocas tenham sido encontradas na síntese comum a 25°C, essas amostras não apresentaram uniformidade ou predominância de um determinado tipo de morfologia; predominância essa que foi facilmente obtida por polimerização interfacial. Além disso, o objetivo principal que é o uso de filmes de nanofibras com área superficial elevada (e uma porosidade maior para aumentar a sensibilidade do filme) foi atingido, ou seja, é possível formar filmes nanoporosos através da deposição por “*casting*” de nanofibras de PAni (CSA).

Quando comparada com a polimerização oxidativa comum a ~0°C, a polimerização interfacial além de ser bastante simples em reprodução e execução, também permitiu a obtenção de polímeros com estrutura muito mais fina e mais solúveis/dispersáveis em DMF, NMP, DMAc, água e álcool; sendo, portanto, o método empregado para a polimerização da POEA e da PAni (ambos dopados com CSA, HCl e ACTR) usadas como materiais sensoativos nos sensores.

4.1.2 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Espectros representativos dos polímeros (PAni e POEA) obtidos por polimerização oxidativa comum ou polimerização interfacial estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.13 e 4.14.

As bandas de absorção dos espectros de FTIR da PAni e POEA estão de acordo com os valores reportados na literatura [172-177], embora apareçam pequenos deslocamentos nas posições dos picos de absorção na região compreendida entre 400 e 1700 cm^{-1} . Estas diferenças estão relacionadas principalmente aos efeitos de interação entre anéis benzenóide/quinóide dos polímeros com seus dopantes [179].

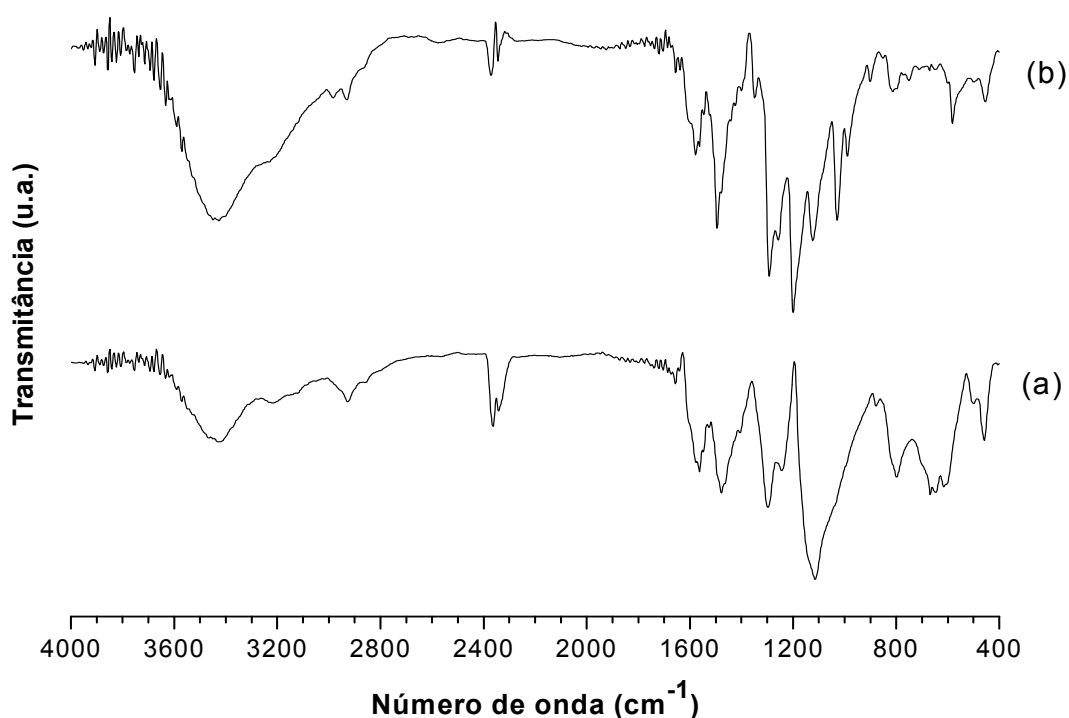


Figura 4.13 Espectros de FTIR usando pastilhas de KBr da: (a) PAni (HCl) e (b) POEA (HCl) obtidas por polimerização oxidativa comum.

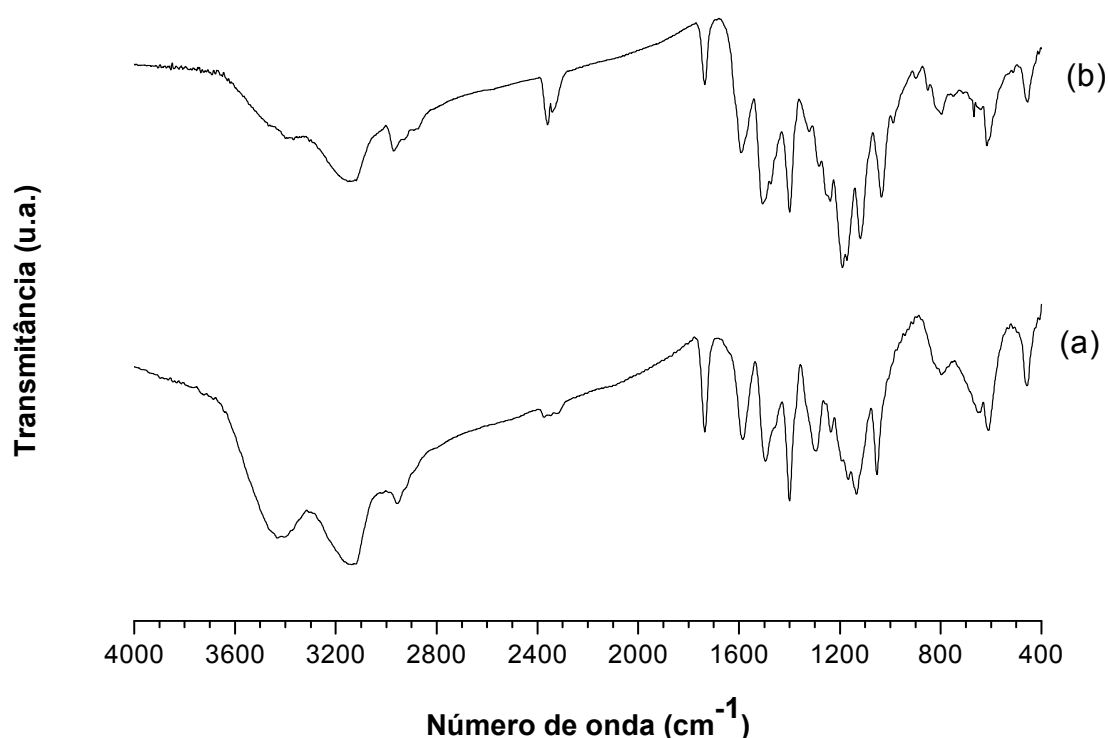


Figura 4.14 Espectros de FTIR usando pastilhas de KBr de: (a) PANi (CSA) e (b) POEA (CSA) obtidas por polimerização interfacial.

As bandas de absorção entre 3450 e 2950 cm^{-1} são atribuídas à deformação simétrica de H nos grupos N – H e C – H. Os picos de absorção em 1590 e 1500 cm^{-1} são relacionados, respectivamente, à deformação simétrica da ligação C=C das formas quinóide e benzenóide dos anéis aromáticos. Os picos em 1236 e 1135 cm^{-1} , este último assemelhando-se a uma banda larga, são atribuídas à deformação simétrica das ligações $(\text{C}-\text{N})^+$ de aminas secundárias ligadas a grupos aromáticos e $-\text{NH}^+=$ indicando, portanto, que os polímeros encontram-se no estado dopado. A razão de área dos picos de absorção das formas quinóide e benzenóide definida por:

$$y = \frac{A_{\sim 1590}}{A_{\sim 1590} + A_{\sim 1500}} \quad (4.1)$$

é uma indicação do grau de oxidação dos polímeros obtidos [179].

Os graus de oxidação da PAni e POEA, calculados conforme a Equação 4.1 estão apresentados na Tabela 4.2. Os picos de absorção em 1400 e 1300 cm^{-1} são, respectivamente, assinalados para a deformação angular no plano da ligação C – H e para o estiramento da ligação C – N de amins secundárias ligadas a grupos aromáticos. Os picos em 1193 e 1170 são assinalados para a deformação simétrica do grupo $-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-$, onde Q=forma quinóide.

A região entre 800 e 450 cm^{-1} é característica dos anéis benzênicos com substituições 1,4 (modos de deformação simétrica da ligação C – H a 797 cm^{-1} , deformações no plano a 610 cm^{-1} e deformações fora do plano a 457 cm^{-1} do anel benzênico) indicando, portanto, que o crescimento das cadeias de POEA e PAni durante a polimerização é predominantemente linear [172-177].

Os espectros da Figura 4.13 (b) e da Figura 4.14 (b) apresentam absorções características do grupo o-etóxi da POEA em 1030 e 1245 cm^{-1} , respectivamente, para as deformações axiais simétricas e assimétricas do agrupamento R–O–C, onde R representa o átomo de carbono do anel aromático [149,178]. Adicionalmente, para os polímeros dopados com CSA, os picos de absorção em 1737 e 1055 cm^{-1} são respectivamente assinalados para os modos de deformação simétrica dos grupos C=O e S=O deste dopante.

Tabela 4.2 Grau de oxidação dos polímeros PAni e POEA sintetizados via polimerização oxidativa comum e interfacial.

	Tipo de polimerização	
	Oxidativa comum	Interfacial
PAni	0,505	0,496
POEA	0,501	0,499

A Tabela 4.2 mostra os valores do grau de oxidação medido experimentalmente para a PAni e POEA estão de acordo com o valor do grau de oxidação da forma esmeraldina ($y=0,50$) indicando, portanto, que ambas as rotas, apesar da morfologia ser diferente, levam essencialmente ao mesmo polímero final, quer seja PAni ou POEA, na forma esmeraldina [173,177,180,181].

4.1.3 Caracterização por Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram, respectivamente, os espectros de absorção no UV-Vis da PANi (CSA) e POEA (CSA) obtidas por polimerização interfacial. Os espectros dos polímeros obtidos por síntese oxidativa comum não estão apresentados uma vez que exibem o mesmo tipo de comportamento.

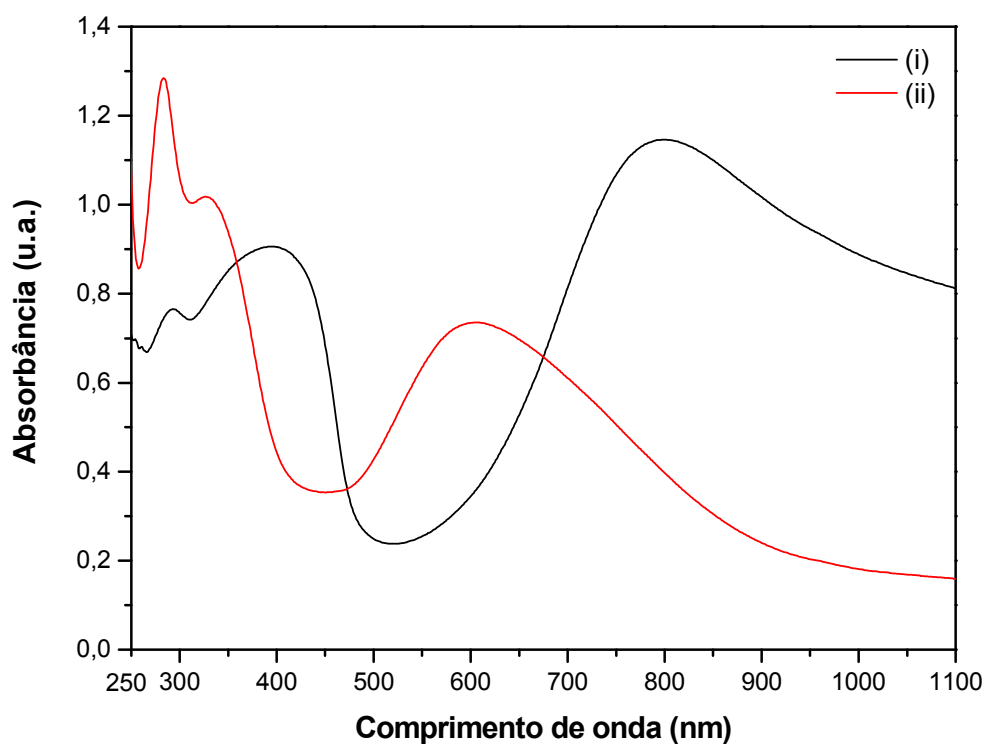


Figura 4.15 Espectros de absorção no UV-Vis de uma dispersão de nanofibras de PANi (CSA) em água nos estados (i) dopado e (ii) desdopado.

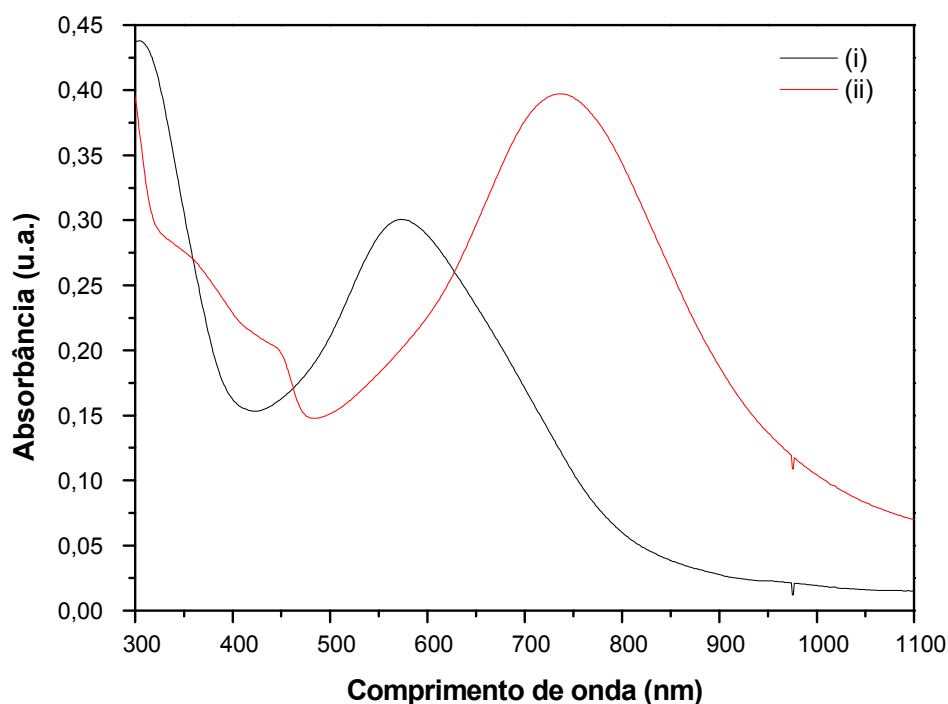


Figura 4.16 Espectros de absorção no UV-Vis de uma solução de POEA (CSA) em álcool nos estados (i) dopado e (ii) desdopado.

O espectro de absorção da PANi no estado dopado (Figura 4.15 i) exhibe três bandas de absorção bem definidas com máximos em 290, 400 e 790 nm. A absorção em 290 nm é característica de transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de segmentos benzenóides da forma esmeraldina, e as absorções em 400 e 790 nm, que aparecem apenas para $\text{pH} < 7$ [182], estão associadas a transições excitônicas (excitação de elétrons dos orbitais moleculares ocupados de maior energia – HOMO π_b – dos anéis benzenóides para os orbitais moleculares vazios de menor energia – LUMO π_q – dos anéis quinóides) dos pôlarons [183-185].

No estado desdopado (Figura 4.15 ii), a banda a 300 nm permanece praticamente inalterada e a banda polarônica se desloca de 790 para 590 nm devido à mudança do estado condutor para o estado não condutor [185]. O espectro de absorção da POEA no estado dopado (Figura 4.16 i) apresenta duas bandas de absorção bem definidas com máximos em 300 e 740 nm e dois ombros ou inflexões em 360 e 415 nm.

A absorção em 300 nm é atribuída às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de segmentos benzenóides da forma esmeraldina, e as absorções em 360 e 740 nm são associadas a transições excitônicas dos pôlarons [183,184]. A absorção em 415 nm é atribuída às unidades semiquinonas localizadas, esta banda é característica da forma dopada, representando, portanto, o estágio de protonação das cadeias de POEA [184-186].

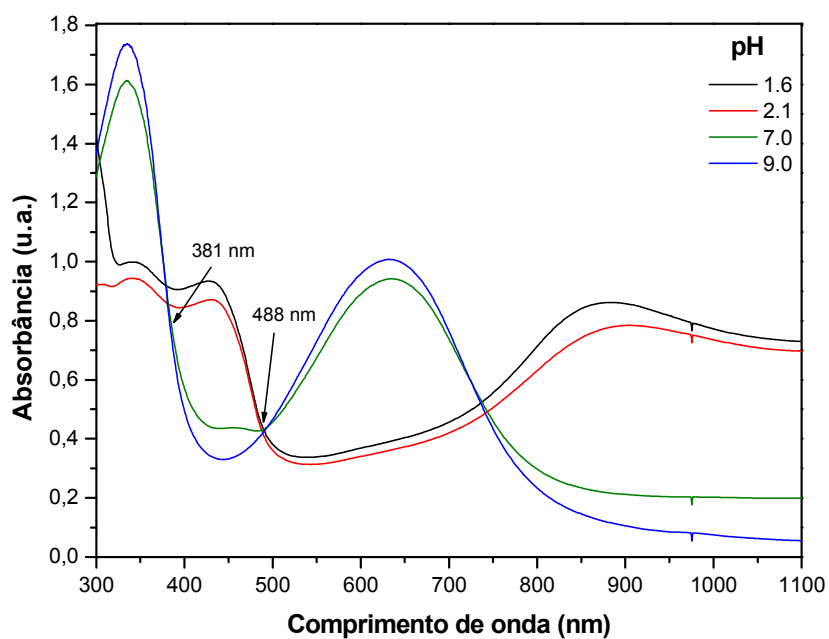
No estado desdopado (Figura 4.16 ii), a banda a 300 nm permanece inalterada e a banda polarônica se desloca de 740 para 570 nm devido à mudança do estado condutor para o estado não condutor [185]. Comparativamente, a POEA e a PAni apresentam comportamentos muito semelhantes uma vez que estes polímeros diferem entre si apenas pela substituição de um hidrogênio do anel benzênico da PAni por um grupo N-alquila (o-etoxi), substituição essa que não altera nem o número nem os tipos de grupos cromóforos presentes originalmente na PAni [187-189].

4.2 Desenvolvimento e Caracterização dos Filmes Sensoativos

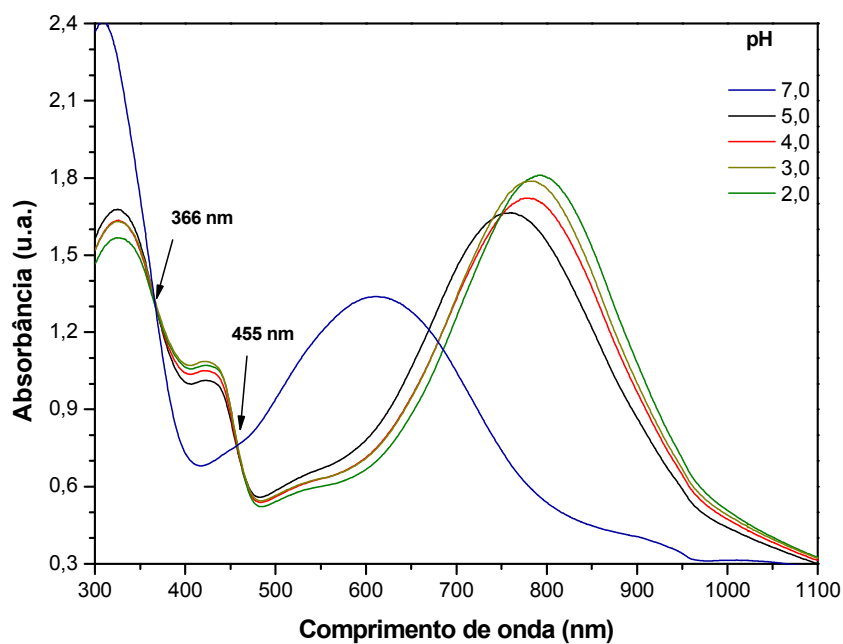
4.2.1 Estudo do Crescimento dos Filmes por Automontagem (SA)

4.2.1.1 Determinação dos Pontos Isobésticos e da Absortividade Molar (ϵ) da PAni e da POEA em Solução

A determinação de pontos no espectro de UV-Vis que não variam com o grau de dopagem, mas apenas com o teor de material adsorvido na superfície de crescimento dos filmes (substratos de vidro óptico ou MEI), tem por finalidade principal o acompanhamento da cinética de crescimento dos filmes de modo a otimizar o tempo de deposição. A Figura 4.17 ilustra a determinação dos pontos isobésticos para a PAni (CSA) em DMF e POEA (ACTR) em água. Os valores dos pontos isobésticos para os outros dopantes e solventes encontram-se na Tabela 4.3.



(a)



(b)

Figura 4.17 Determinação dos pontos isobésticos por UV-Vis da: (a) PANi(CSA) em DMF e (b) POEA (ACTR) em água.

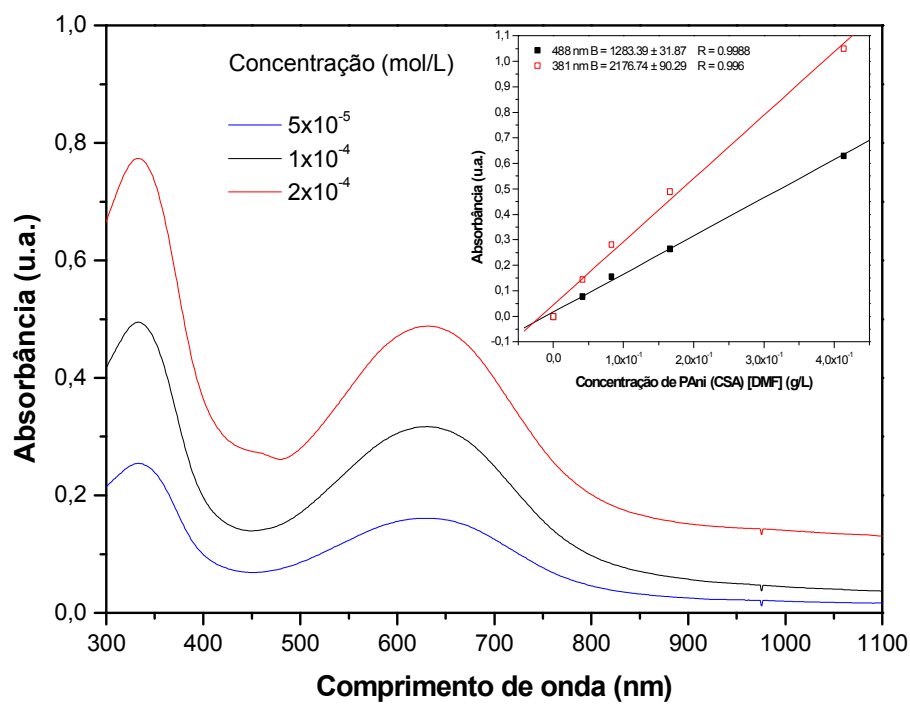
A Tabela 4.3 mostra que cada conjunto polímero/dopante/solvente apresentou diferentes pontos isobésticos porque, para um dado sistema, cada ponto isobéstico está relacionado com equilíbrio ácido-base desse sistema que

também está relacionado à combinação polímero/dopante/solvente. Os valores dos pontos isobésticos (apenas um para cada sistema, ou seja, o que representou a maior correlação na curva de calibração) foram usados para determinação da absortividade molar e para o estudo da cinética de crescimento dos filmes.

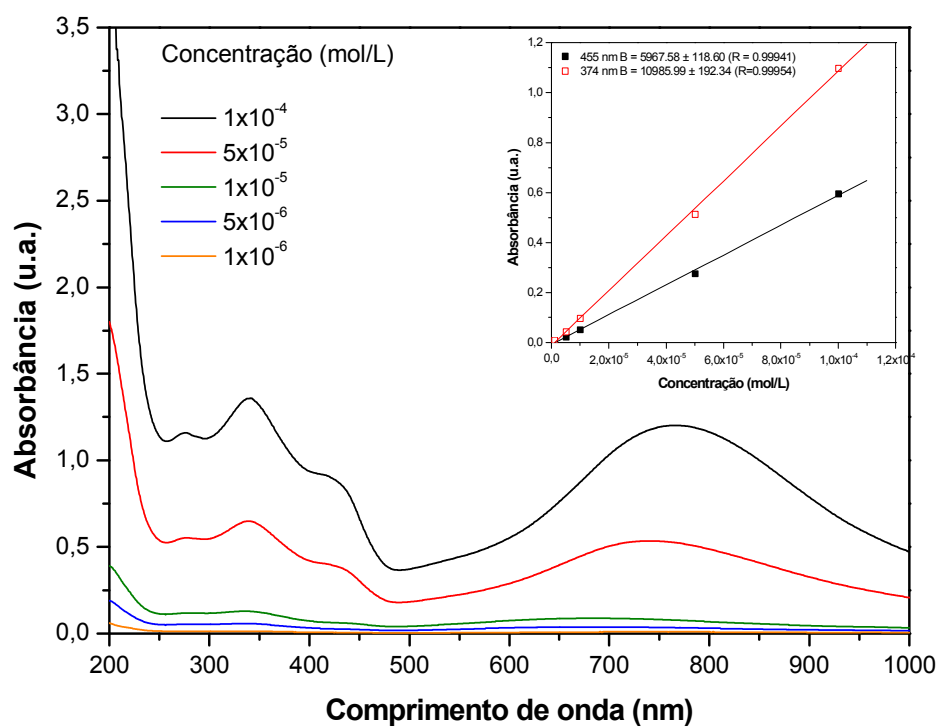
Tabela 4.3 Valores dos pontos isobésticos da PAni e POEA dopadas com HCl, ACTR e CSA em meios aquoso e orgânicos.

Polímero (dopante) [solvente]	Isobésticos (nm)	
	Primeiro	Segundo
PAni (CSA)[H ₂ O]	390	491
PAni (CSA) [DMF]	381	488
PAni (ACTR) [DMF]	382	476
PAni (HCl) [DMF]	381	477
POEA (HCl) [H ₂ O]	374	455
POEA (CSA) [Álcool]	366	462
POEA (ACTR) [H ₂ O]	366	455

A Figura 4.18 ilustra a determinação da absortividade molar para a PAni (CSA) em DMF e POEA (HCl) em água e a Tabela 4.4 mostra os valores de (ϵ) determinados experimentalmente.



(a)



(b)

Figura 4.18 Determinação da absorvidade molar (ϵ) para: (a) PANi (CSA) em DMF; (b) POEA (HCl) em água.

Tabela 4.4 Absortividade molar dos pontos isobésticos nos sistemas PAni (CSA, ACTR e HCl) e POEA (CSA, ACTR e HCl) em meios aquoso e orgânicos.

Polímero (dopante) [solvente]	Absortividade molar (ϵ) [m^2/g]	
	1º isobéstico	2º isobéstico
PAni (CSA)[H ₂ O]	160,02 $\pm$ 6,90 (R = 0,9999)	230,05 $\pm$ 1,79 (R = 0,9999)
PAni (CSA) [DMF]	128,34 $\pm$ 3,19 (R = 0,9988)	217,67 $\pm$ 9,03 (R = 0,9965)
PAni (ACTR) [DMF]	262,26 $\pm$ 15,40 (R=0,9999)	789,41 $\pm$ 9,81 (R=0,9998)
PAni (HCl) [DMF]	164,85 $\pm$ 8,60 (R = 0,9933)	299,14 $\pm$ 2,06 (R = 0,9999)
POEA (HCl) [H ₂ O]	-	596,76 $\pm$ 11,86 (R = 0,99941)
POEA (CSA) [Álcool]	622,03 $\pm$ 0,40 (R=0,99958)	1055,07 $\pm$ 14,18 (R=0,99973)
POEA (ACTR) [H ₂ O]	1135,38 $\pm$ 29,27 (R=0,99897)	1744,11 $\pm$ 5,45 (R=0,99854)

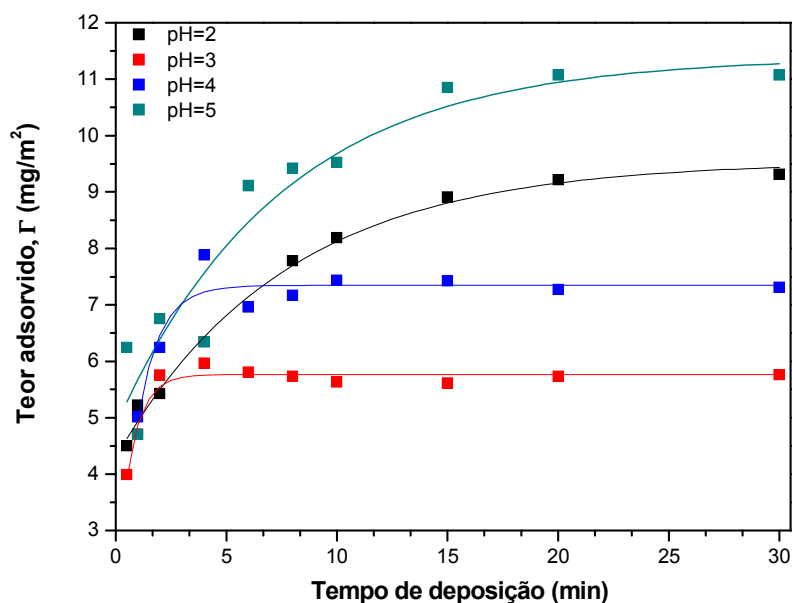
4.2.1.2 Cinética de Crescimento dos Filmes

O estudo da cinética de deposição, conforme já mencionado anteriormente em materiais e métodos, é de grande importância para a formação dos filmes multicamadas usados nos sensores. Uma vez que o processo de automontagem é governado pela adsorção espontânea do polímero no substrato, parâmetros como tempo de deposição, pH, espécies adsorvidas (polímero, dopante, etc.) e concentração do polímero em solução

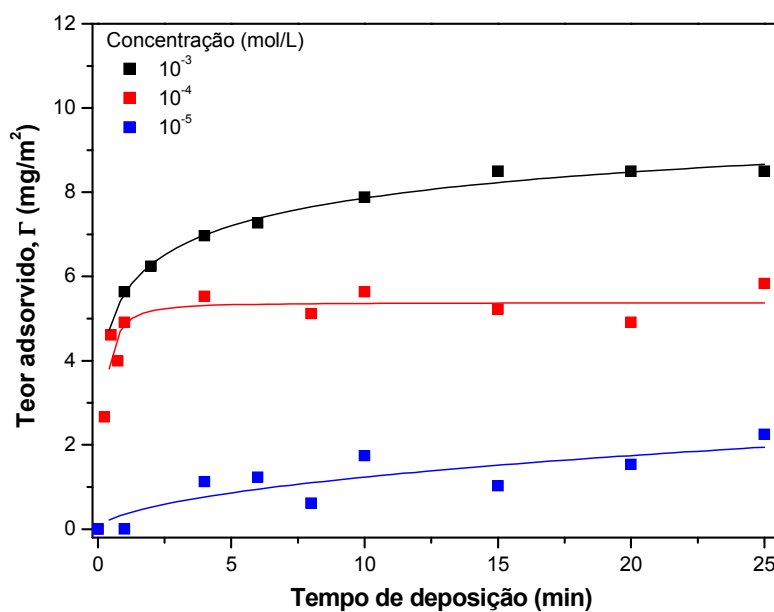
são parâmetros de grande importância para o controle do processo de formação (build up) desses filmes multicamadas [190-193].

Não obstante a cinética de deposição de alguns destes sistemas já ser conhecida, os polímeros usados neste trabalho foram sintetizados via polimerização interfacial o que faz com que a massa molar e sua distribuição – parâmetros que também influenciam na cinética de deposição – possam ser diferentes dos polímeros obtidos pelo método de síntese convencional. Conseqüentemente, o desconhecimento da cinética de deposição pode levar ao descontrole do crescimento dos filmes e à subsequente dificuldade de reprodução de unidades sensoriais “idênticas”.

Neste sentido, a cinética de crescimento dos filmes de PAni e POEA dopados com CSA, HCl e ACTR, foi estudada em função do pH, tipo de dopante, concentração do polímero em solução e tipo de solvente usado. A Figura 4.19 ilustra o crescimento de filmes de POEA (HCl) em função do pH do meio e da concentração do polímero em solução. A cinética de deposição da PAni foi monitorada apenas em pH 3 e concentração 10^{-3} M (vide Figura 4.20) por ter sido depositada em solvente orgânico (DMF) de modo que o pH medido, especialmente para o ACTR (ácido fraco) é necessária uma grande quantidade de ácido para causar pequenas variações no pH; conseqüentemente, o excesso de ácido pode atrapalhar a cinética de automontagem dos filmes [194]. Além disso, conforme mostrado posteriormente, os filmes depositados em pH's maiores são menos coesos ou estáveis, o que faz com que estes filmes sejam menos adequados para sensores. A perda de filme, entre outros fatores, pode diminuir a repetibilidade das medidas e, conseqüentemente, diminuir sua vida útil.



(a)



(b)

Figura 4.19 Curvas de adsorção da primeira camada da POEA (HCl). (a) efeito do pH na cinética de adsorção para $c=10^{-3}$ M e (b) efeito da concentração ($c=10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} M) para pH=2.

A Figura 4.19 mostra que a quantidade de material depositada sobre o substrato depende do pH de deposição da solução polimérica (Figura 4.19 a) e da concentração de polímero em solução (Figura 4.19 b). Quando o grau de dopagem é alto, por exemplo, em pH 2, a atração eletrostática entre as cadeias

poliméricas (com carga positiva) e o substrato (com carga oposta) é maior do que para pH's maiores, este fator pode fazer com que haja uma maior quantidade de polímero depositada. No entanto, a repulsão entre moléculas carregadas em solução se contrapõe ao efeito de atração fazendo com que um tempo maior seja necessário (devido às forças repulsivas) para uma molécula se deslocar da solução e ser depositada no substrato e, conseqüentemente, o tempo total necessário para formação de uma camada torna-se mais prolongado.

Em pH's intermediários, a molécula pode sofrer mudança de estado conformacional, por exemplo, da forma estendida para a forma enrolada (extended to coil-like conformational changes) [56-58,150,152,166] quando o pH é ligeiramente aumentado, devido à menor proximidade entre os centros repulsivos e, conseqüentemente uma maior quantidade de material é depositada. Para pH 5 o tempo de saturação também é longo devido à menor atração do polímero pelo substrato; entretanto, como as moléculas se encontram numa conformação mais enovelada, o fator de empacotamento aumenta devido às cadeias assemelharem-se a esferas e, conseqüentemente, uma quantidade maior de material é depositada [193].

Por outro lado, quando a concentração diminui, para um dado pH fixo, o tempo para atingir o equilíbrio do processo de adsorção é maior, uma vez que a diminuição na concentração diminui o potencial para difusão e adsorção das moléculas no substrato [152]. Neste caso, a produção de filmes multicamadas, especialmente se filmes espessos forem produzidos, demanda muito tempo tornando o processo de deposição, de certa forma, menos viável e oneroso. Além disso, a formação de filmes multicamadas nessas condições é comprometida pelo fato de não se formarem camadas e sim ilhas de nucleação espaçadas sobre o substrato. Conseqüentemente, a alternância entre dois materiais, em função da interpenetração de suas camadas, pode se assemelhar a uma mistura polimérica em nanoescala ao invés de camadas mais definidas (delimitadas), embora seja conhecido que há em maior ou menor grau interpenetração das camadas em ambos os casos.

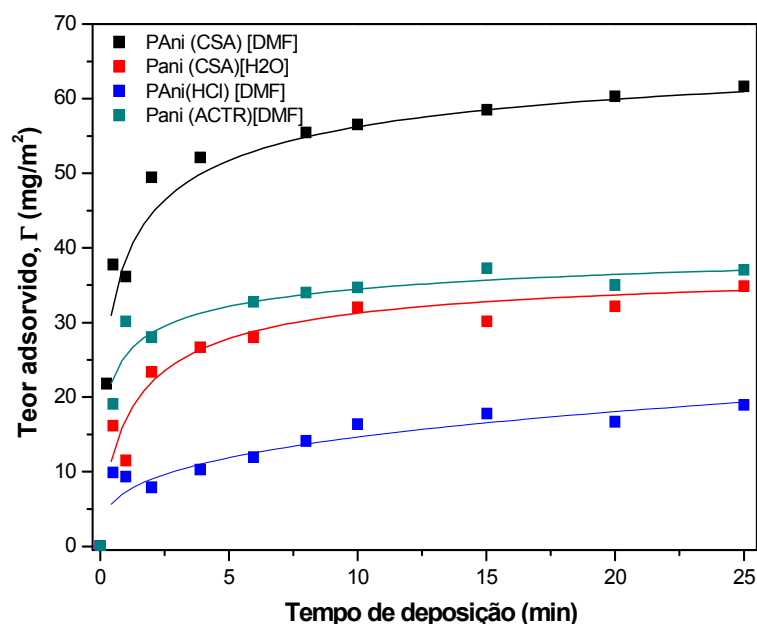
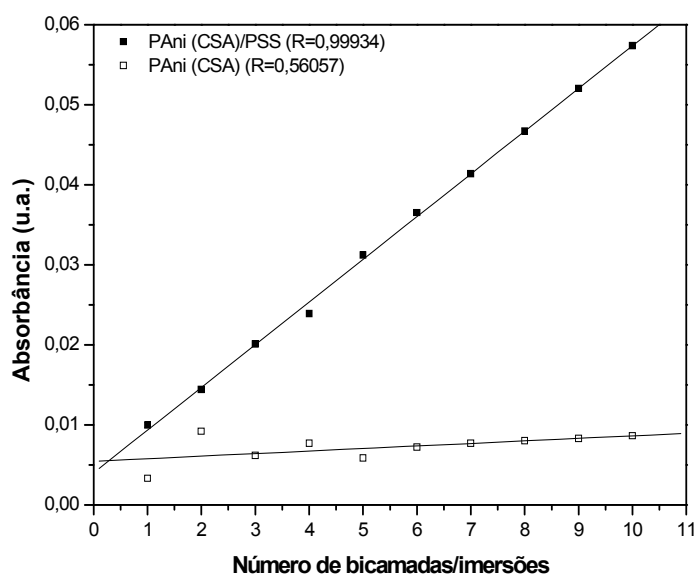


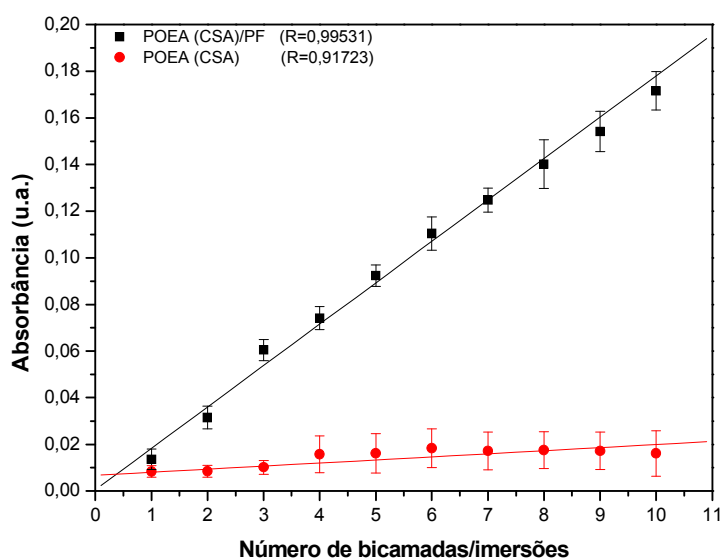
Figura 4.20 Curvas de adsorção da PANi dopada com CSA, HCl e ACTR em meios orgânico (DMF) e aquoso em pH 3 e concentração de 10^{-3} M.

A Figura 4.20 mostra que, fixadas as condições de deposição da PANi, a cinética de deposição dependeu do tipo de dopante e solvente usado. Dopantes com contra-íons mais volumosos tendem a depositar mais material e atingir o equilíbrio de adsorção em tempos maiores devido a sua menor mobilidade/difusividade, pois a automontagem é governada por processos de nucleação e crescimento e, conseqüentemente, controlada por processos difusivos [152,195]. A ordem crescente de material depositado, para um mesmo tipo de solvente (DMF), foi: CSA>ACTR>HCl, portanto, na mesma ordem de tamanho do contra-íon, conforme também observado por Paterno e Mattoso para estudos com POEA [196].

Para verificar a reprodutibilidade do crescimento multicamadas os polímeros PANi e POEA foram alternados com PSS, ácido capróico e resina fenólica (PF). A Figura 4.21 ilustra apenas o crescimento alternado para a PANi (CSA)/PSS e POEA(CSA)/PF.



(a)



(b)

Figura 4.21 Crescimento alternado (polication/poliânion) e imersões sucessivas (polication) monitorados nos pontos para: (a) PANi (CSA)/PSS e (b) POEA (CSA)/PF. Notar a baixa correlação para crescimento dos polímeros puros.

A Figura 4.21 (a) mostra que foi possível o crescimento alternado de PANi com PSS, mesmo o primeiro material encontrando-se em solvente orgânico (DMF) e o último em água. Na verdade, uma das condições

importantes para o crescimento alternado de policações e poliânions é a não neutralidade das cargas que, neste caso, foi garantida através do ajuste do pH para 3, tanto para as soluções polieletrolíticas quanto para a solução de lavagem [58,150,193].

É possível também observar que cada bicamada contribuiu para o depósito de aproximadamente uma mesma quantidade de material (PAni/PSS), conforme pode se observar através do crescimento linear com incrementos proporcionais para cada camada depositada, refletindo no coeficiente de correlação da reta de ajuste ($R \geq 0,995$) que confirma essa contribuição semelhante de cada camada depositada. O mesmo comportamento foi observado para o sistema POEA(CSA)/PF, conforme mostrado na Figura 4.21 (b). Em meios ácidos o fenol pode se comportar como um poliânion além da interação química entre os seus anéis benzênicos com os da POEA, portanto, possibilitando o crescimento alternado [197].

As Figuras 4.21 (a) e (b) mostram também que o crescimento da PAni e da POEA por imersões sucessivas é irregular, refletido através da baixa correlação do valor de absorbância em função do número de imersões. Nas condições de deposição, esses polímeros encontram-se no estado dopado, comportando-se como poliânions, conseqüentemente, após um certo número de imersões os filmes param de crescer, conforme visto na tendência na absorbância máxima em atingir um patamar por atingir um equilíbrio entre os mecanismos de adsorção e dessorção.

Um dos fatores responsáveis pelo equilíbrio é a repulsão entre as moléculas de mesma espécie. Quando as moléculas formam uma camada relativamente uniforme sobre o substrato, e a atração entre estas e o substrato é diminuída com o aumento na espessura do filme, as moléculas mais exteriores estão fracamente adsorvidas, podendo sofrer dessorção para a solução. Nestas condições, haverá um equilíbrio entre as constantes de adsorção (k_a) e dessorção (k_d) de forma a estagnar ou interromper o crescimento (vide esquema da Figura 4.22).

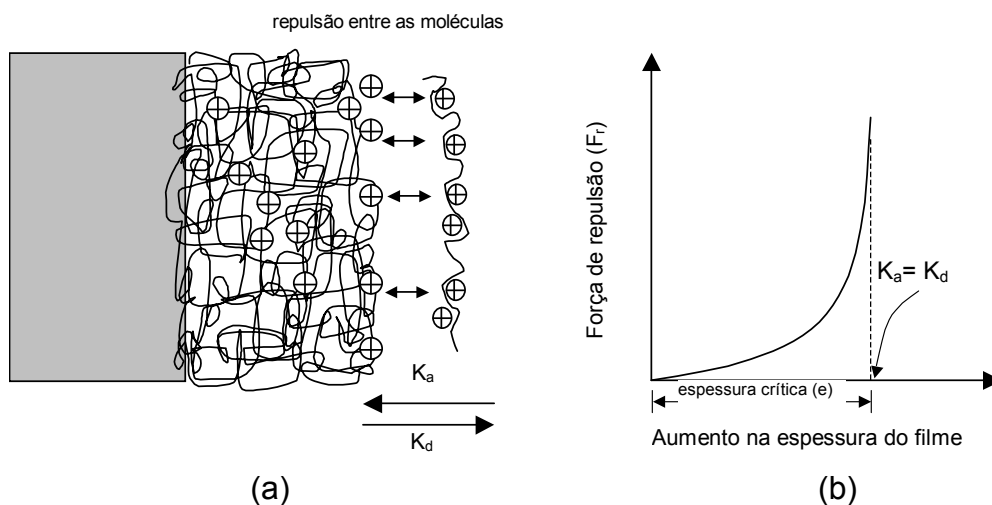


Figura 4.22 Esquema ilustrativo do crescimento do filme de polímero condutor em substrato de vidro. (a) processo de adsorção/dessorção das moléculas e (b) gráfico do aumento na força de repulsão entre as moléculas com o aumento na espessura do filme.

Em resumo, através do controle das condições de deposição (pH, concentração, tipo de dopante etc.) foi possível determinar a cinética de crescimento de filmes automontados e, conseqüentemente, se ter o controle do crescimento destes filmes usados como materiais sensoativos no conjunto de sensores desenvolvidos.

4.2.2 Caracterização dos Filmes Automontados por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 4.23 mostra a morfologia de filmes de POEA (ACTR) em função do pH de deposição. Os valores de rugosidade, em medidas equivalentes, para a POEA dopada com HCl, ACTR e CSA encontram-se na Tabela 4.5.

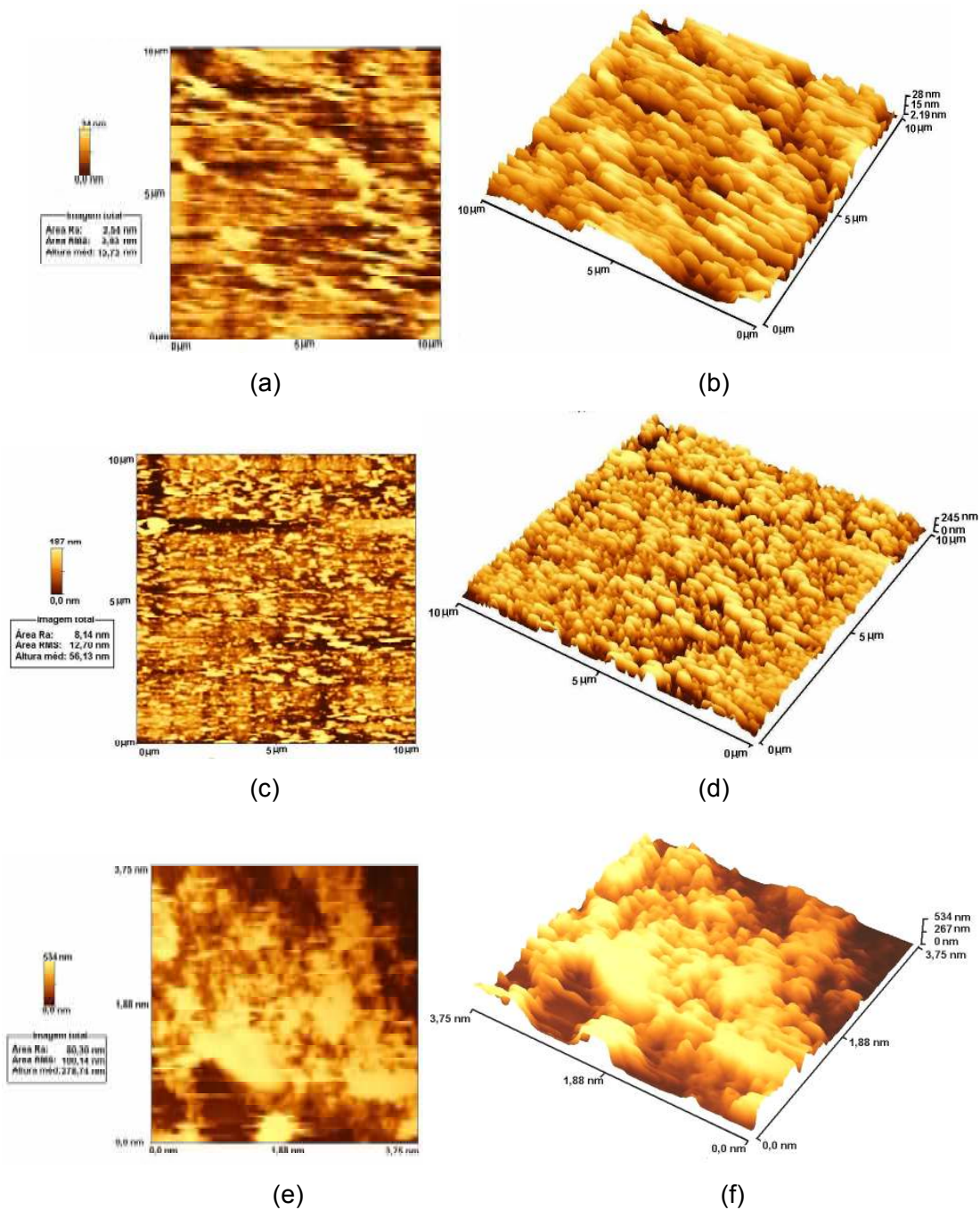


Figura 4.23 Imagens de AFM de filmes de POEA (ACTR) depositados sobre mica: (a) rugosidade para pH 2; (b) topografia 3D para pH 2; (c) rugosidade para pH 3; (d) topografia 3D para pH 3; (e) rugosidade para pH 5; (f) topografia 3D para pH 5.

Nesta figura (Figura 4.23), observa-se que a morfologia do polímero depositado em pH 2 é predominantemente fibrilar enquanto que a transição de

fibrilar para esférica já é observada a pH 3 e, em pH 5 a POEA encontra-se na forma de aglomerados globulares maiores, refletindo num aumento elevado na sua rugosidade (vide Tabela 4.5).

Tabela 4.5 Rugosidade RMS (valor médio quadrático) em função do pH para a POEA dopada com ACTR, CSA e HCl.

Polímero (Dopante)	Rugosidade RMS (nm)		
	pH = 2	pH = 3	pH = 5
POEA (ACTR)	3,93	12,69	100,14
POEA (CSA)	1,27	1,95	3,55
POEA (HCl)	1,78	1,69	3,49

Na verdade, o aumento no pH ($1 < \text{pH} < 7$) diminui o grau de protonação, como consequência, a repulsão entre cargas positivas próximas é menor fazendo com que as moléculas passem do estado estendido para um estado mais enovelado [61], conforme ilustrado esquematicamente na Figura 4.24. Essa mudança de estado conformacional depende do pH e da interação polímero/solvente/dopante de modo que cada sistema (polímero/solvente/dopante) terá sua própria faixa de mudança conformacional [166]. Em resumo, as mudanças na conformação do polímero em solução refletem-se diretamente na morfologia dos filmes.

Conforme mencionado anteriormente, a morfologia e, por conseguinte, a rugosidade RMS dependem não só do pH como também do tipo de dopante e do polímero envolvidos. A diferença entre as rugosidades RMS da POEA dopada com ACTR, CSA e HCl é devida, entre outros fatores, ao volume do dopante e à interação polímero-solvente [196].

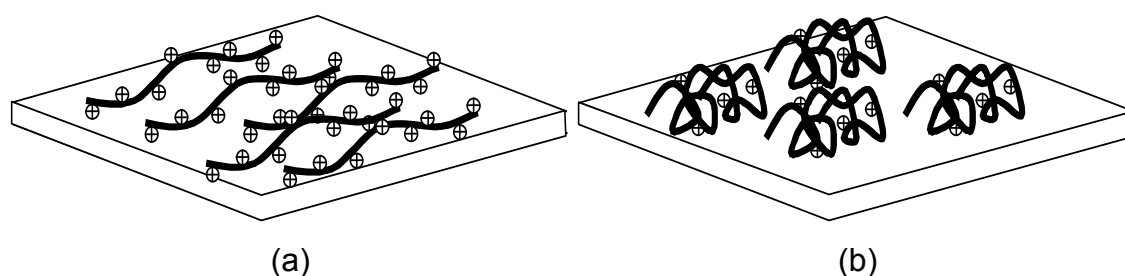


Figura 4.24 Esquema ilustrativo da conformação das cadeias de POEA (ACTR) para: (a) alto e (b) baixo grau de dopagem.

Embora o CSA seja mais volumoso que o ACTR, este último forma uma solução estável apenas numa faixa de pH mais estreita ($\text{pH} < 4,5$), ou seja, no limite superior de pH 4, a POEA (ACTR) leva cerca de 3 a 4 horas para precipitação, e esta iminência de precipitação pode formar aglomerados globulares com aumento pronunciado na rugosidade. No caso da dopagem por HCl ou CSA, a faixa de pH estável é mais ampla, praticamente $1 < \text{pH} < 12$. Resultados de difração de raios-X (não apresentados nesta tese) mostraram que a POEA (ACTR) possui maior cristalinidade do que a POEA (CSA). Esse fator por si só já é um impedimento para a solubilização completa da POEA fazendo com que núcleos insolúveis permaneçam em solução e também possam agir como sítios para nucleação na superfície do substrato, conseqüentemente, aumentando a rugosidade.

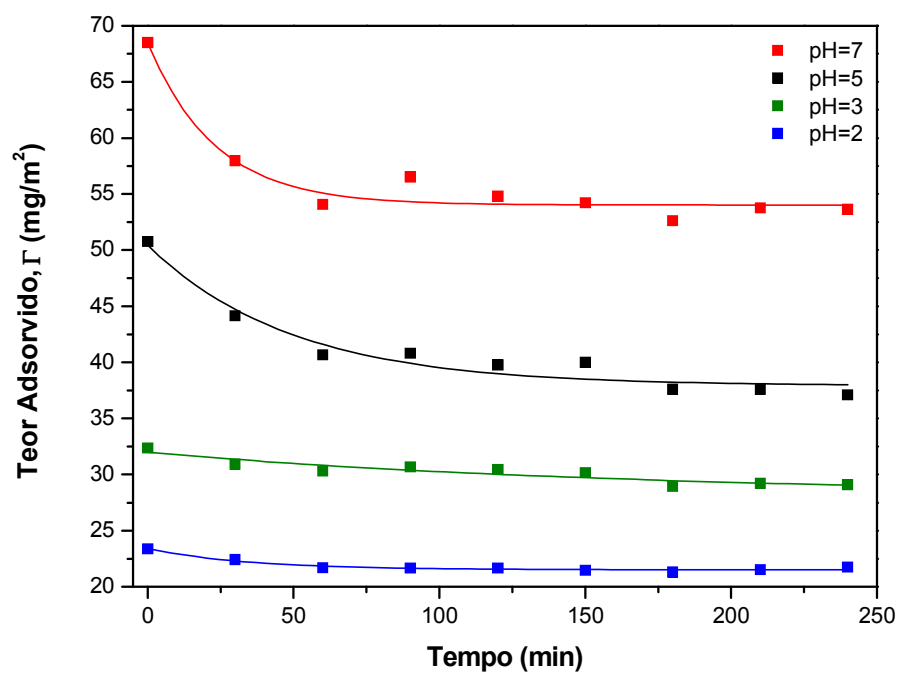
Em resumo, os resultados tanto da cinética de deposição dos filmes quanto de AFM, permitem concluir que (embora a presença de partículas estranhas, entre outros fatores, influenciem nas características finais dos filmes) através do controle das condições de crescimento do filmes depositados nos microeletrodos interdigitados (MEI's) é possível controlar as características dos filmes (rugosidade, espessura e arquitetura) e, portanto, poder controlar suas propriedades sensoativas.

4.2.3 Estudo da Estabilidade dos Filmes através de Medidas de Dessorção

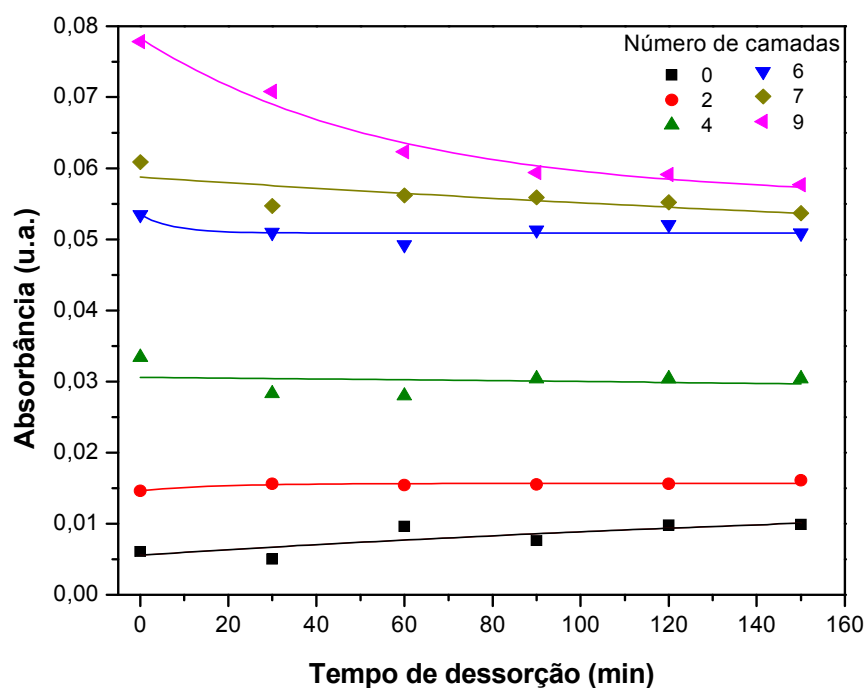
Os efeitos do pH de deposição e do número de camadas na perda de filme por dessorção durante a lavagem encontram-se ilustrados na Figura 4.25. Quando um mesmo polímero é depositado por imersões sucessivas, dependendo do seu pH de deposição, a interação entre as camadas pode ser maior ou menor. Em pH's fortemente ácidos, embora haja maior atração eletrostática entre o substrato e o polímero depositado, há também limitação do número de imersões (para deposição de um único tipo de polímero) porque a força de repulsão entre as camadas carregadas afeta o crescimento e faz com que as camadas adsorvidas externamente sejam mais fáceis de sofrer dessorção.

Por outro lado, em pH's fracamente ácidos mesmo havendo uma deposição de filmes espessos, as interações entre as cadeias (para PANi e derivados são principalmente ligações de hidrogênio) podem ser fracas e, novamente, ocorrerá dessorção do filme. Em ambos os casos, após um determinado tempo de lavagem a espessura é estabilizada em virtude dessa dessorção das camadas mais fracamente adsorvidas.

Quando o filme é automontado com baixo grau de dopagem, a força de atração eletrostática (a principal força de coesão unindo as camadas) é baixa, conseqüentemente, o filme polimérico pode sofrer dessorção. Na deposição alternada entre policátions e poliânions, quanto menor for o pH maior a atração eletrostática entre as camadas alternadas e, conseqüentemente, menor será a dessorção.



(a)



(b)

Figura 4.25 Cinética de dessorção de filmes de POEA (HCl). (a) efeito do pH de deposição na perda por dessorção de filme com 5 camadas e (b) efeito do número de camadas, depositadas em pH 3, na perda por dessorção em água destilada em pH neutro.

Na Figura 4.25 (b) observa-se que filmes mais espessos sofrem maior dessorção. Embora os filmes tenham sido automontados em pH 3, o aumento no número de camadas faz com que aquelas mais externas sejam mais fracamente adsorvidas devido a forças de repulsão (vide esquema apresentado na Figura 4.22), conseqüentemente, durante a lavagem pode haver perda dessas camadas.

Embora filmes multicamadas alternadas sejam mais estáveis, comportamento semelhante é observado para filmes com um número elevado de bicamadas, uma vez que as forças de coesão de natureza eletrostática decrescem com o aumento da espessura do filme, embora haja outras forças que também contribuem para a coesão como ligações de hidrogênio e formação de camadas semi-interpenetrantes (reticulação física). O número crítico de camadas depende do(s) tipo(s) de material(is) envolvido(s) no processo de deposição, do pH de deposição, etc. [150,193].

A automontagem dos filmes é preferível em pH's ácidos, entre 1 e 3, por exemplo, do que para pH's menos ácidos (p.ex., 4 e 5) para que filmes mais coesos sejam formados e, conseqüentemente, as perdas por dessorção sejam minimizadas conferindo, portanto, maior estabilidade aos sensores produzidos a partir de tais filmes. Mesmo assim, recomenda-se fazer uma lavagem prévia para que a resposta do arranjo de sensores seja estabilizada antes de começar as medidas com analitos.

4.2.4 Desenvolvimento de Filmes Estáveis pelo Processo de Reticulação

Conforme visto no item 4.2.3, as forças que mantêm essa coesão dos filmes poliméricos ultrafinos são basicamente de natureza elétrica (atrações eletrostáticas), física (emaranhamento devido à formação de camadas semi-interpenetrantes) e química (ligações de hidrogênio e atração eletrostática) [56,150,193]. No entanto, estas forças nem sempre são fortes o suficiente para garantir que filmes estáveis sejam produzidos, sendo necessário, portanto, o

desenvolvimento de camadas reativas para que ligações químicas primárias estejam presentes na arquitetura das multicamadas. Neste sentido, filmes de POEA (CSA)/PF foram automontados e reticulados conforme descrito em 3.2.3.8 e sua cura foi acompanhada por FTIR, UV-Vis e AFM, conforme será discutido a seguir.

O estudo por FTIR foi feito para os componentes individuais (POEA e PF) e para a mistura (POEA + PF curada e não curada). A Figura 4.26 mostra o esquema de reticulação da resina PF por hexametilenotetramina (HMTA) e a Figura 4.27 mostra os espectros de FTIR para os polímeros antes e depois da cura.

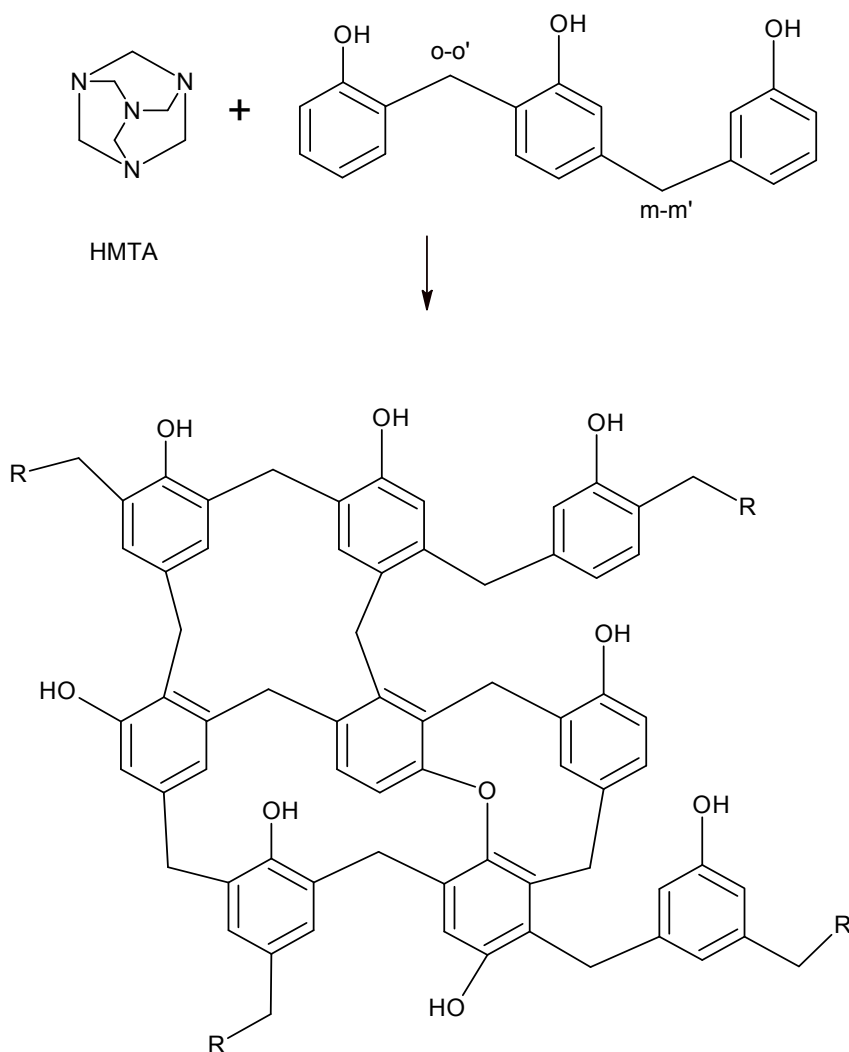


Figura 4.26 Ilustração esquemática do processo de cura da resina PF por HMTA [198].

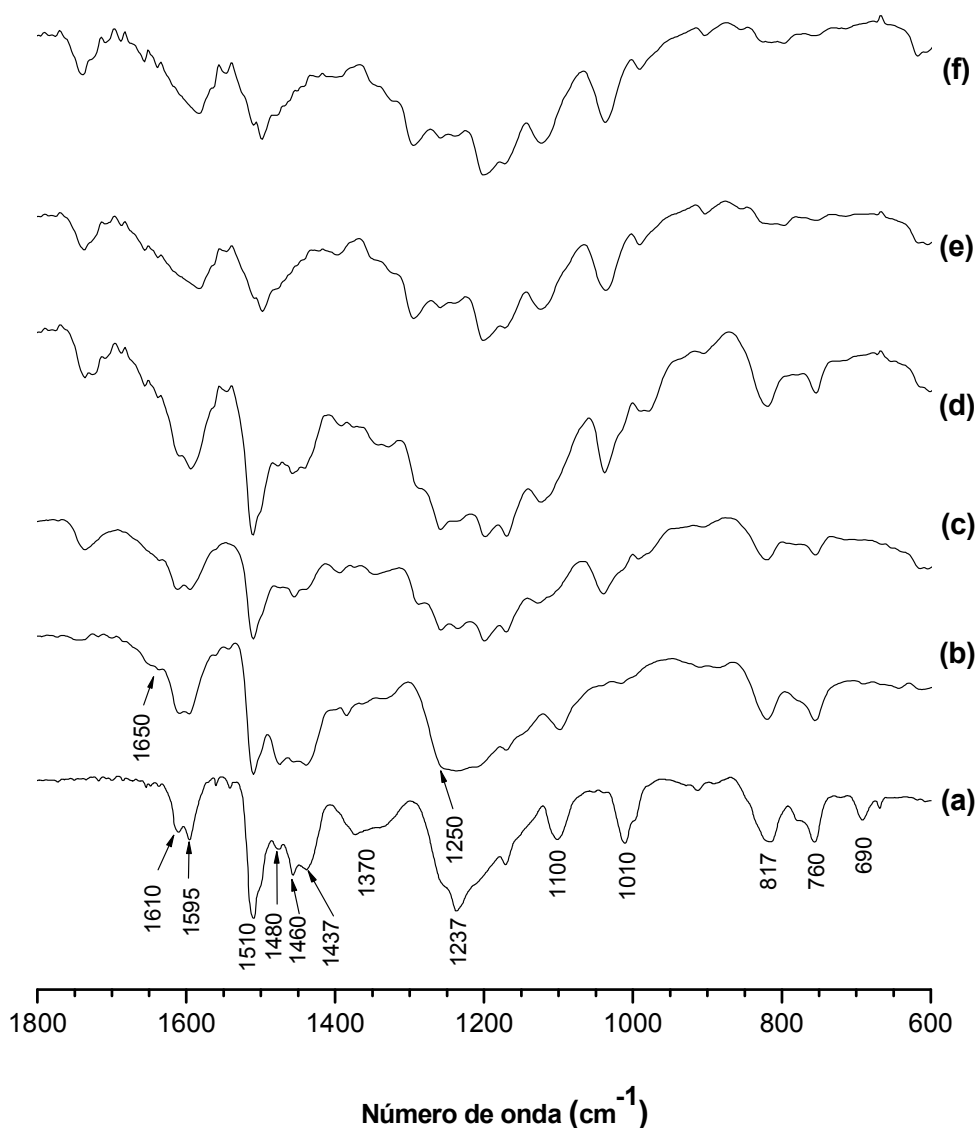


Figura 4.27 Espectros de transmissão por FTIR da: (a) PF não curada; (b) PF curada; (c) POEA+PF curada; (d) POEA+PF não curada; (e) POEA não submetida ao mesmo tratamento térmico de cura da resina PF e (f) POEA submetida ao tratamento térmico de cura.

Observa-se na Figura 4.27 que as mudanças ocorridas na região entre 600 e 1800 cm^{-1} são devidas à reticulação da resina PF [153,199], pois não há mudanças no espectro da POEA pura com mesmo tratamento térmico de cura da resina PF – espectros (e) e (f). As mudanças podem ser observadas apenas na cura da resina PF - espectros (a) e (b) - ou nos filmes de POEA/PF - espectros (c) e (d). Neste espectro, observa-se o aparecimento de uma nova

absorção em 1650 cm^{-1} , atribuída ao estiramento dos grupos carbonilas, como um ombro no dubleto a 1600 cm^{-1} , devido à formação de benzofenona como consequência de reações de oxidação durante a cura. As intensidades relativas desse dubleto em $1612/1595\text{ cm}^{-1}$, relativo ao estiramento da ligação C=C do anel aromático, se igualam em intensidade devido ao processo de reticulação [199-202].

O pico a 1510 cm^{-1} , relativo a o estiramento fora do plano de anéis aromáticos com substituições nas posições 1,2,4 (vide Figura 4.28), muda de intensidade, provavelmente, devido a outras substituições [199-202].

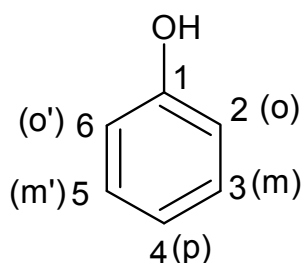


Figura 4.28 Anel benzênico mostrando as possíveis substituições para a formação da rede tridimensional da resina PF.

A região entre 1400 e 1500 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C–H de Ar–CH₂–Ar (onde Ar=aromático) tem três picos com intensidades relativas diferentes em 1480 , 1460 e 1437 cm^{-1} , atribuídos, respectivamente, à formação de pontes metilênicas (–CH₂–) nas posições o-p', o-o' e p-p' dos anéis benzênicos. Essas intensidades relativas mudam com o processo de cura, permanecendo na mesma ordem o que indica que um número equiprovável de substituições ocorreu nas posições *orto*, *meta* e *para* do anel aromático [199-202].

A banda a 1370 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação –O–H, diminui em intensidade provavelmente devido a reações de condensação nos grupos –OH e à formação de uma rede tridimensional mais fechada – reticulado polimérico semi-interpenetrante (semi-IPN) – que contribui para uma maior dificuldade de estiramento desse grupo. A banda a 1250 cm^{-1} , resultante da

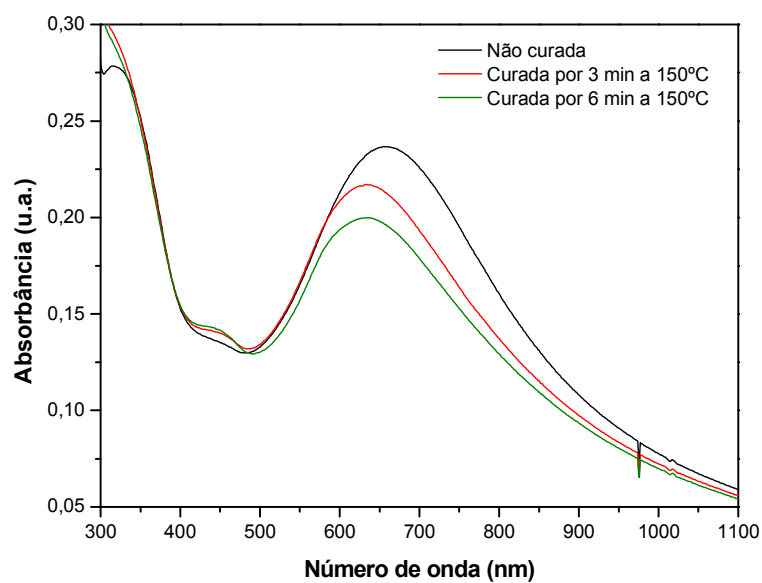
formação de éster, aparece na resina curada como um pequeno ombro junto à banda a 1237 cm^{-1} [199-202].

As bandas de absorção a 1237 e 1170 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação C-O de alquil-fenol (metilol), e a banda em 1100 cm^{-1} referente à deformação (no plano) de C-H do anel aromático, diminuem de intensidade com o processo de cura [199-202].

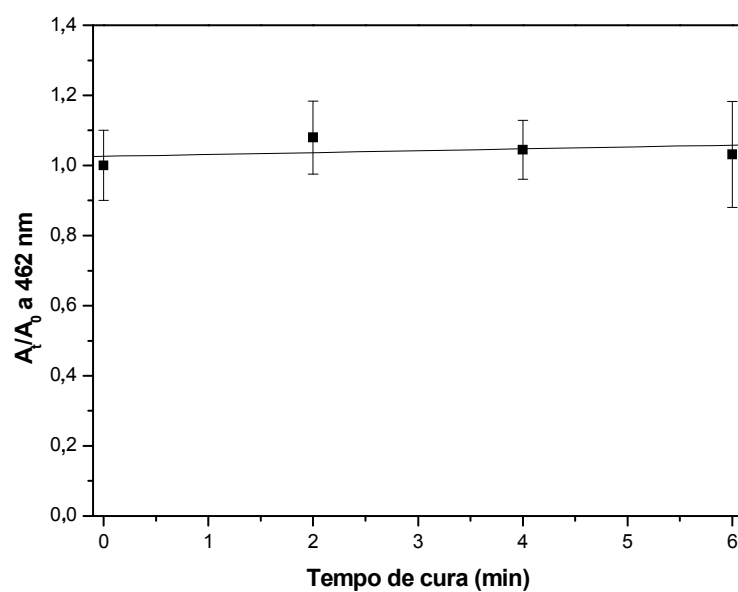
A banda a 1010 cm^{-1} , referente à deformação da ligação C-N do hexametenotetramina (HMTA), desaparece quase que completamente. Durante o processo de cura, o HMTA se decompõe em amônia e formaldeído, a amônia age como catalisador para a reticulação, sendo volatilizada subsequente, enquanto que o formaldeído atua como o agente de cura transformando-se em pontes metilênicas que ligam os fenóis para formar uma rede tridimensional de fenol e formaldeído, ou seja, a resina PF [197,202-204].

As bandas de absorção a 817 e 760 cm^{-1} , referentes às deformações das ligações C-H fora do plano devidos a substituições 1,2 – 1,2,6 (*orto*) e 1,4-1,2,4 (*para*) do anel benzênico, são apresentadas pela resina curada e não curada. A resina não curada encontra-se na forma de um pré-polímero que exibe as mesmas substituições do polímero completamente reticulado, a diferença essencial é que as cadeias são predominantemente lineares e curtas (baixa massa molar), enquanto que no polímero reticulado essas moléculas reagem entre si para formar uma rede tridimensional [202-204]. A banda a 690 cm^{-1} , referente a deformações da ligação C-H fora do plano de anel benzênico mono-substituído (predominância de cadeias lineares) desaparece para a resina curada devido a substituições nas posições *orto*, *meta* e *para*, mencionadas anteriormente. Essa é uma evidência da formação de uma rede tridimensional com o processo de cura, além das outras evidências como os estudos de nanoindentação por AFM, ciclagem de pH etc., que serão mostrados a seguir.

As absorções no UV-Vis características da POEA antes e após tratamento térmico semelhante ao de cura da resina PF são mostradas na Figura 4.29



(a)



(b)

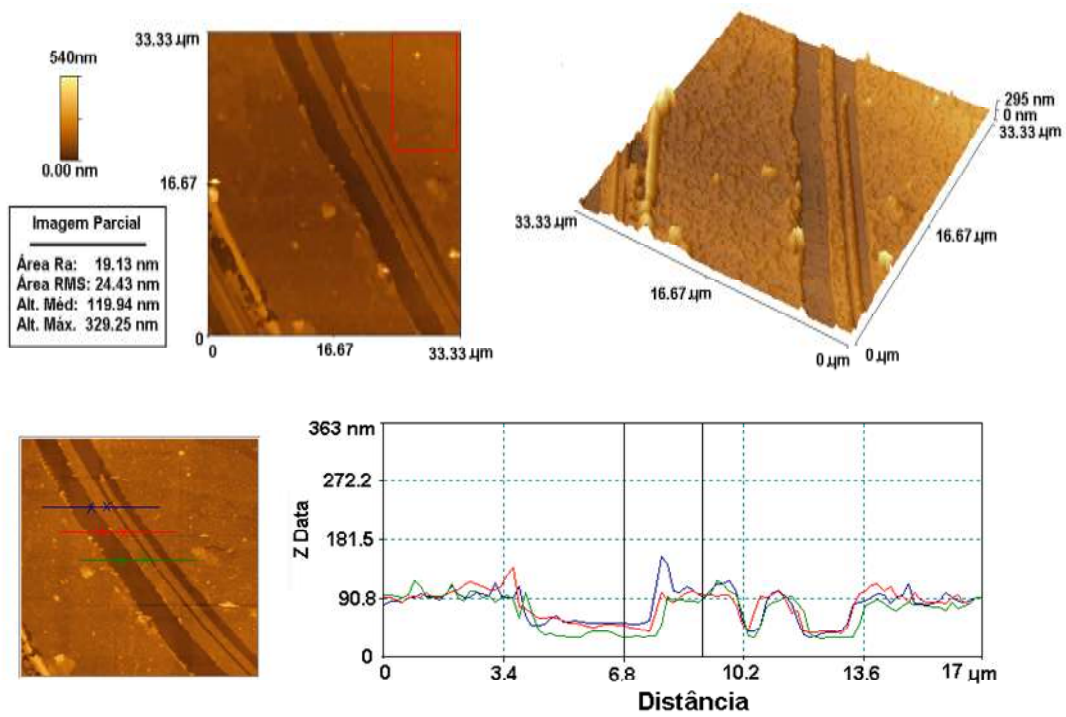
Figura 4.29 (a) espectros de absorção no UV-Vis para filmes de 15 bicamadas de POEA(CSA)/PF não curados e curados por 3 e 6 minutos a 150°C e (b) absorbância (normalizada) no ponto isobéstico em função do tempo de cura.

A Figura 4.29 (a) mostra que as absorções no UV-Vis características da POEA são mantidas após tratamento térmico. Entretanto, é observada uma

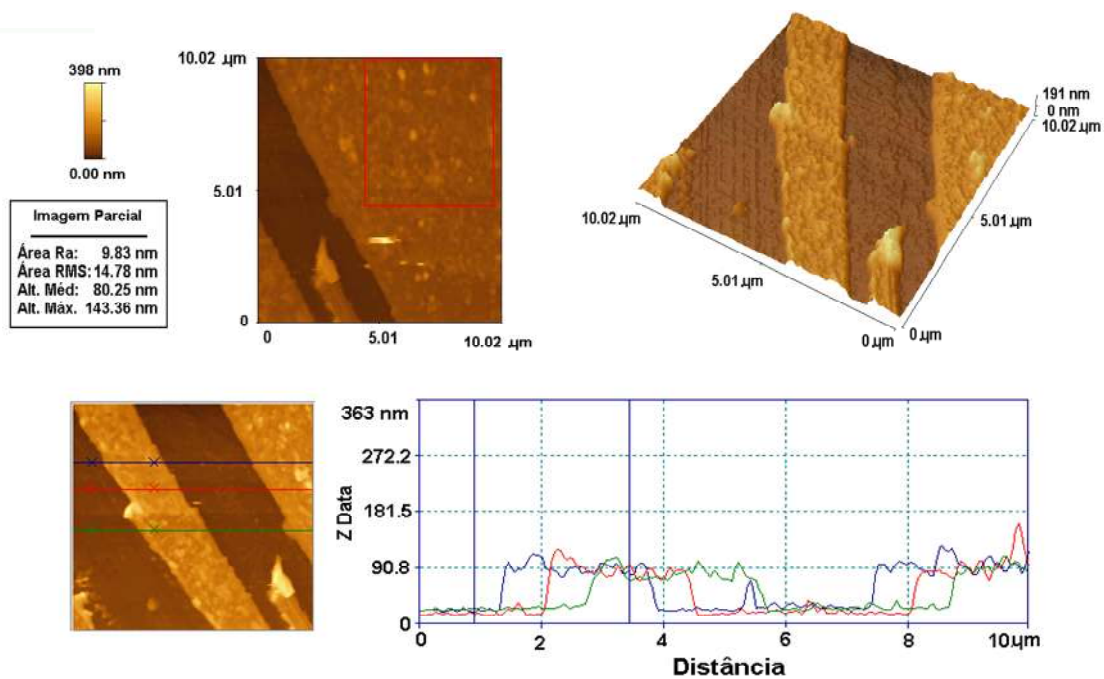
mudança na intensidade e na posição da banda polarônica com o tempo de cura. Esse comportamento (deslocamento da banda polarônica) é devido à liberação de amônia como um subproduto da cura da resina PF [199] que interage com os filmes desdopando-os. A Figura 4.29 (b) mostra que não houve perdas significativas de filme durante o processo de reticulação, uma vez que a absorbância a 462 nm não varia significativamente com o tempo de cura. A absorbância no ponto isobéstico está relacionada à espessura do filme depositado sobre o substrato [149].

A caracterização por AFM mostra que os filmes sofreram mudanças morfológicas com o processo de reticulação, medidas através da espessura e da rugosidade, conforme se observa na Figura 4.30. A parte superior dessa figura exhibe detalhe do degrau formado no filme para determinação da espessura e na parte inferior a análise de linha mostrando a variação na espessura dos filmes.

A rugosidade e a espessura mudaram, respectivamente, de $24,4 \pm 0,3$ para $14,8 \pm 0,8$ nm e de $86,8 \pm 8,1$ para $55,9 \pm 5,2$ nm com a reticulação. Essa diminuição da rugosidade e da espessura do filme é consequência da perda de água, que permanecem entre as camadas durante o processo de deposição, e da liberação de subprodutos da cura que são normalmente seguidos por uma reacomodação das cadeias nas camadas de modo a torná-las mais empacotadas; conseqüentemente, o filme torna-se menos espesso e menos rugoso [153,205].



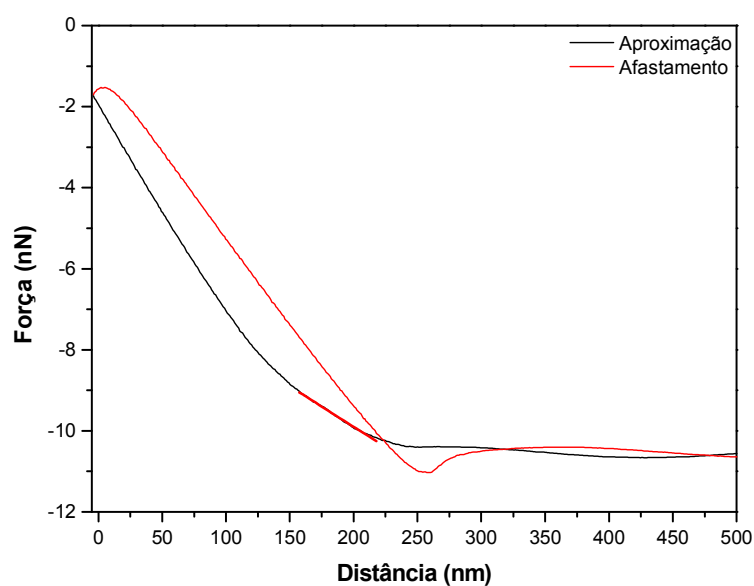
(a)



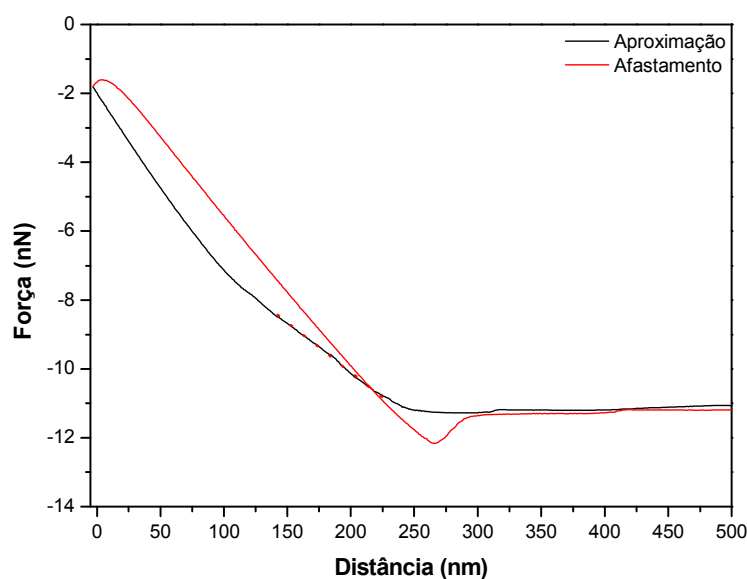
(b)

Figura 4.30 Imagens de AFM mostrando as mudanças na espessura e na rugosidade de filmes de POEA (CSA)/PF com 15 bicamadas: (a) não curado e (b) curado.

Os testes de nanoindentação feitos por AFM (vide Figura 4.31) mostram que filmes curados e não curados apresentam adesão com a ponta da sonda, observada através da formação de um degrau na curva de retração entre 250 e 300 nm. Pode se observar também que não há mudança abrupta na inclinação da curva, na etapa de aproximação, para o polímero não curado, indicando uma deformação plástica contínua.



(a)



(b)

Figura 4.31 Curva de força vs. distância para: (a) filme não curado e (b) filme curado.

Por outro lado, para o filme curado, há uma mudança abrupta de inclinação devido à formação de uma superfície mais rígida em consequência do processo de cura. Este comportamento também reflete no valor da inclinação entre 150 e 225 nm, relacionada com a rigidez do filme, que mudou de $-(19,09 \pm 0,21) \times 10^{-4}$ para $-(28,93 \pm 0,14) \times 10^{-4}$ nN/nm com a cura do filme, indicando, portanto, que houve um aumento na rigidez (e na coesão do filme) com a cura [205]. Essas mudanças na adesão, rugosidade etc. refletiram diretamente na diminuição da sensibilidade de filmes curados (vide Figuras 4.34 , 4.35 e 4.40). A inclinação entre 0 e 100 nm refere-se à deformação da agulha após o seu contato com a superfície do vidro, essa inclinação é aproximadamente a mesma para as duas curvas de força.

O estudo de dessorção foi feito em água devido a sua utilização na lavagem das unidades sensoriais e durante as medidas de suco. Figura 4.32 mostra a dessorção dos filmes curados e não curados. Observa-se que não houve dessorção significativa pra os filmes curados, enquanto que uma leve perda de filme ocorreu para os não curados. Os prováveis fatores que podem ter contribuído para este comportamento são: a alta adesividade desse tipo de resina [206], sua interação forte com a POEA (mistura desses dois polímeros em solução precipitam rapidamente, indicando a sua capacidade de formação de complexo) e a formação de camadas SEMI-interpenetrantes [53,193] que, após o processo de cura, forma uma estrutura tridimensional com ligações primárias (covalentes), conseqüentemente, evitando a perda de filme. A Figura 4.33 mostra esquematicamente o modelo de cura proposto com a formação desse reticulado polimérico semi-interpenetrante (semi-IPN).

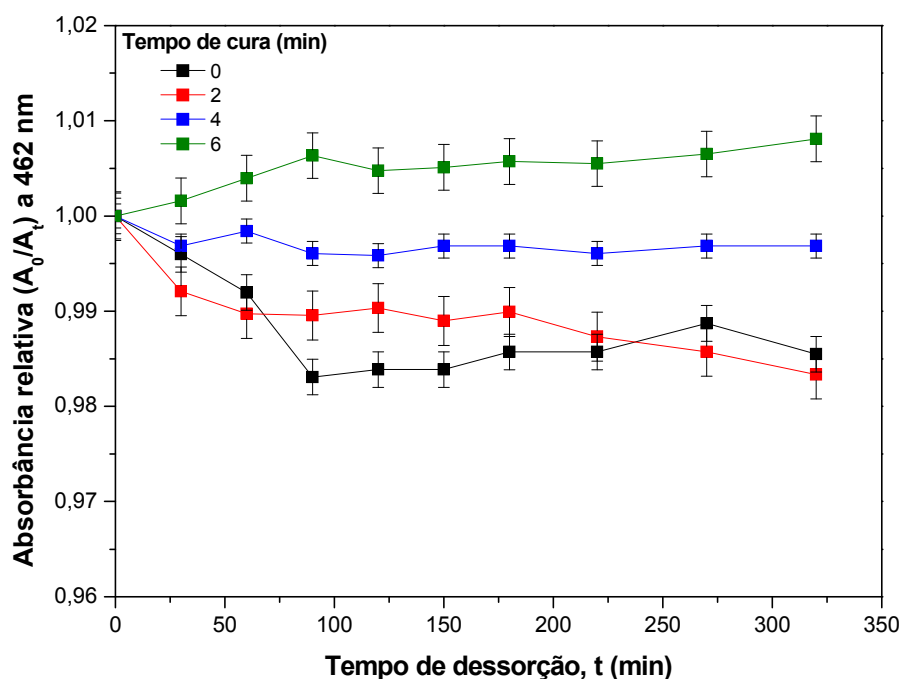


Figura 4.32 Curvas de dessorção em água dos filmes de POEA/PF com 15 bicamadas curados a 150°C por tempos de 2 a 6 min.

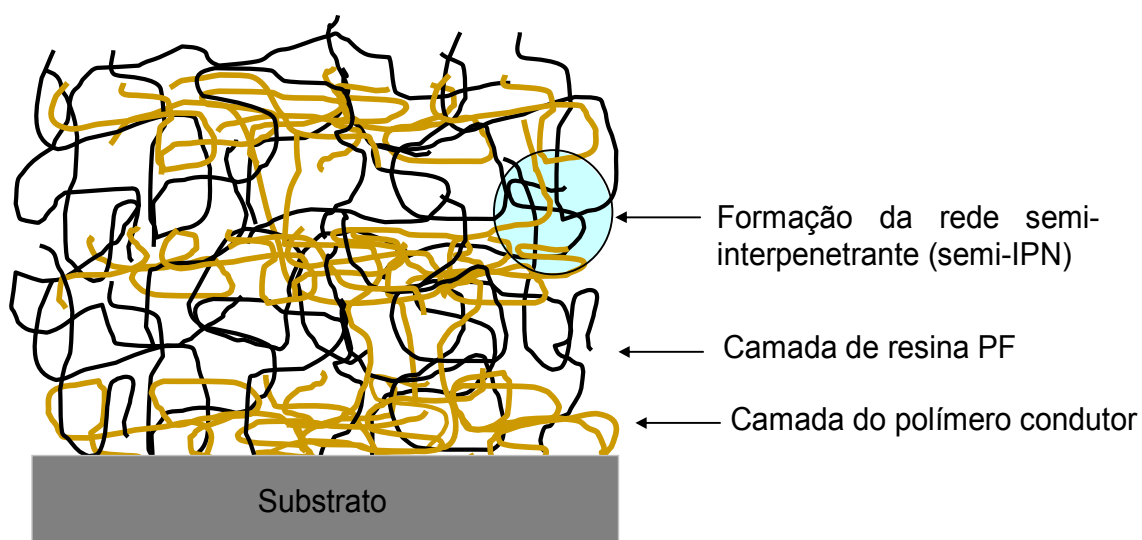


Figura 4.33 Esquema ilustrativo da cura do filme multicamadas alternadas de POEA/PF com a formação de uma rede tridimensional semi-interpenetrante (semi-IPN).

Verificadas as características de estabilidade do filme, uma outra característica de grande interesse é o seu comportamento em dopagem e desdopagem, pois, dependendo do tipo de analito (suco de laranja), o conjunto de sensores será imerso em meios cujo pH pode variar bastante, essa variação pode causar histerese nos sensores.

Dessa forma, fez-se um estudo de dopagem (pH 2) e desdopagem (pH 10) monitorando em função do tempo o deslocamento do comprimento de onda no máximo da banda polarônica, relativo ao do filme no estado desdopado (λ_t/λ_0), de maneira a formar uma curva de histerese, conforme ilustrado na Figura 4.34. Para poder comparar todos os dados, considerando-se que o primeiro ciclo é uma forma de “destruir” a história do processo de formação do filme em termos de dopagem, incluindo aí a perda do dopante por evaporação, fez-se uma desdopagem dos filmes por 30 minutos em pH neutro e os ciclos de dopagem e desdopagem seguintes foram registrados.

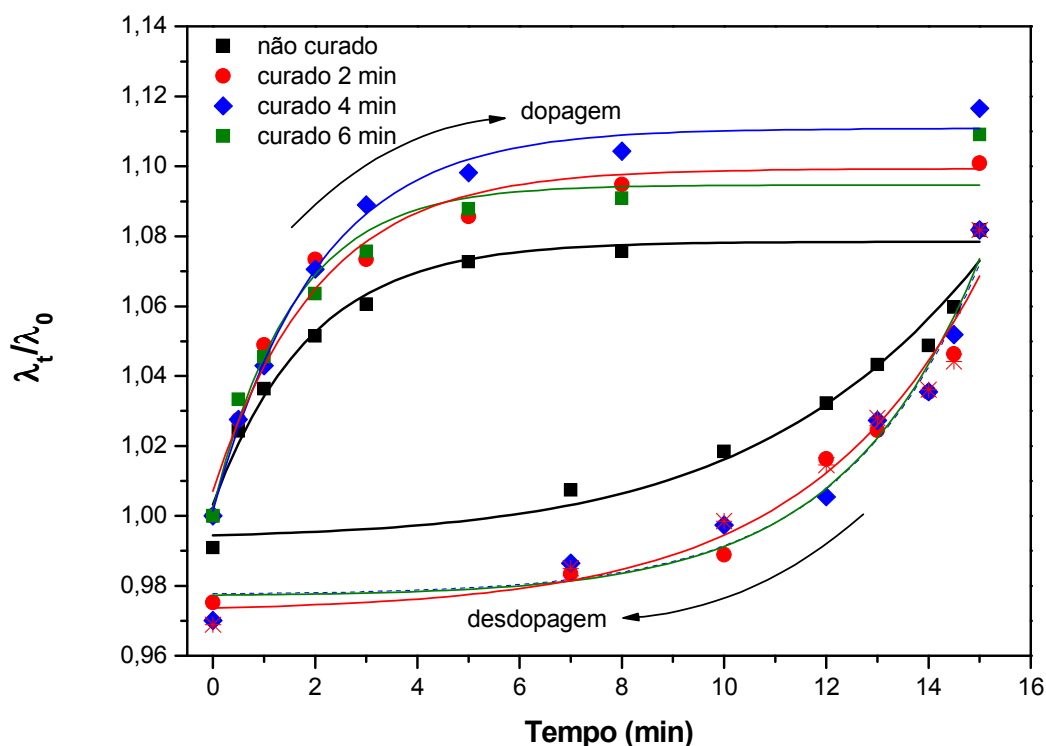


Figura 4.34 Curva de histerese dos processos de dopagem e desdopagem de filmes com 15 bicamadas de POEA/PF não curados e curados por 2, 4 e 6 minutos.

Pode-se observar na Figura 4.34 que com o processo de cura a difusão do contra-íon torna-se mais difícil, resultando numa dopagem residual e, dessa forma, aumentando a histerese. Não obstante o comportamento de maior histerese ser de certa forma prejudicial à sensibilidade do filme (fator este que pode aumentar consideravelmente o tempo de resposta de sensores), há um ganho significativo na estabilidade.

A Figura 4.35 mostra que em processos de ciclagem por 2 minutos, entre os valores de pH supramencionados, corroboram os resultados anteriores, visto que o aumento no tempo de cura provoca um deslocamento (vide sentido da seta dessa figura) na banda polarônica relativa ao estado não dopado em pH neutro ($\lambda_{\text{max}}/\lambda_{\text{pH}=7}$) com o número de ciclos e com o tempo de cura. Essa dificuldade dos processos de dopagem/desdopagem, que está associada à difusão do contra-íon no sentido polímero/solução (dessorção) ou solução/polímero (sorção), é um indicativo indireto da formação de ligações cruzadas entre as camadas de POEA, pois a reticulação dificulta a difusão do contra-íon dopante devido à formação da rede tridimensional, conforme já mencionado.

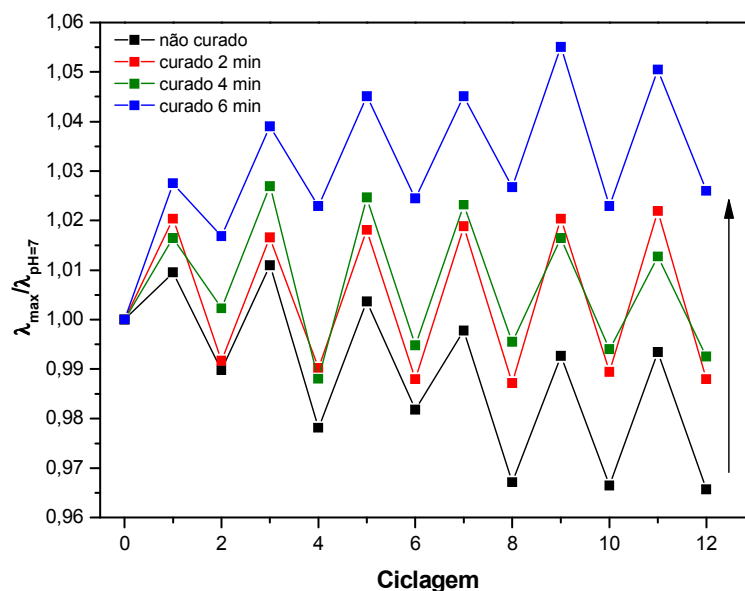


Figura 4.35 Gráfico do deslocamento do comprimento de onda em relação ao polímero em pH 7 para ciclagem entre pH 2 e 10 de filmes não curados e curados por tempos variáveis.

4.3 Desenvolvimento e Caracterização de Sensores para Suco de Laranja

4.3.1 Determinação das Condições de Medida dos Sensores: Tensão AC (V_{AC}) de Operação, Frequência de Operação (ω) e Melhor Variável de Medida

A determinação das condições de medida (tensão, frequência e variável de medida) é de fundamental importância para que o arranjo de sensores possa operar em condições otimizadas e, se possível, maximizadas (rendimento e sensibilidade maiores).

A Figura 4.36 mostra a variação da capacitância em função da amplitude do sinal e da frequência AC aplicados para três sensores: sem filme (a), uma (b) e cinco (c) bicamadas de POEA/PSS. Observa-se nesta figura que tensões acima de 450 mV começam a provocar mudanças de comportamento na resposta dos sensores, visto como distorções na curva tridimensional. A Figura 4.37 mostra o detalhe da figura anterior para uma frequência fixa. Um fato importante a se observar é que tensões acima de 450 mV provocaram uma queda na resposta do sensor com 5 bicamadas de POEA/PSS. Como esse filme é consideravelmente mais espesso e mais bem formado do que o filme com uma única camada, o efeito da quebra da rigidez dielétrica ou superoxidação do polímero [17] foi mais visível nesse sensor. Estudos posteriores mostraram que ambos os sensores com 1 e 5 bicamadas perderam completamente a sensibilidade enquanto que o microeletrodo sem filme continuou sem alterações na resposta.

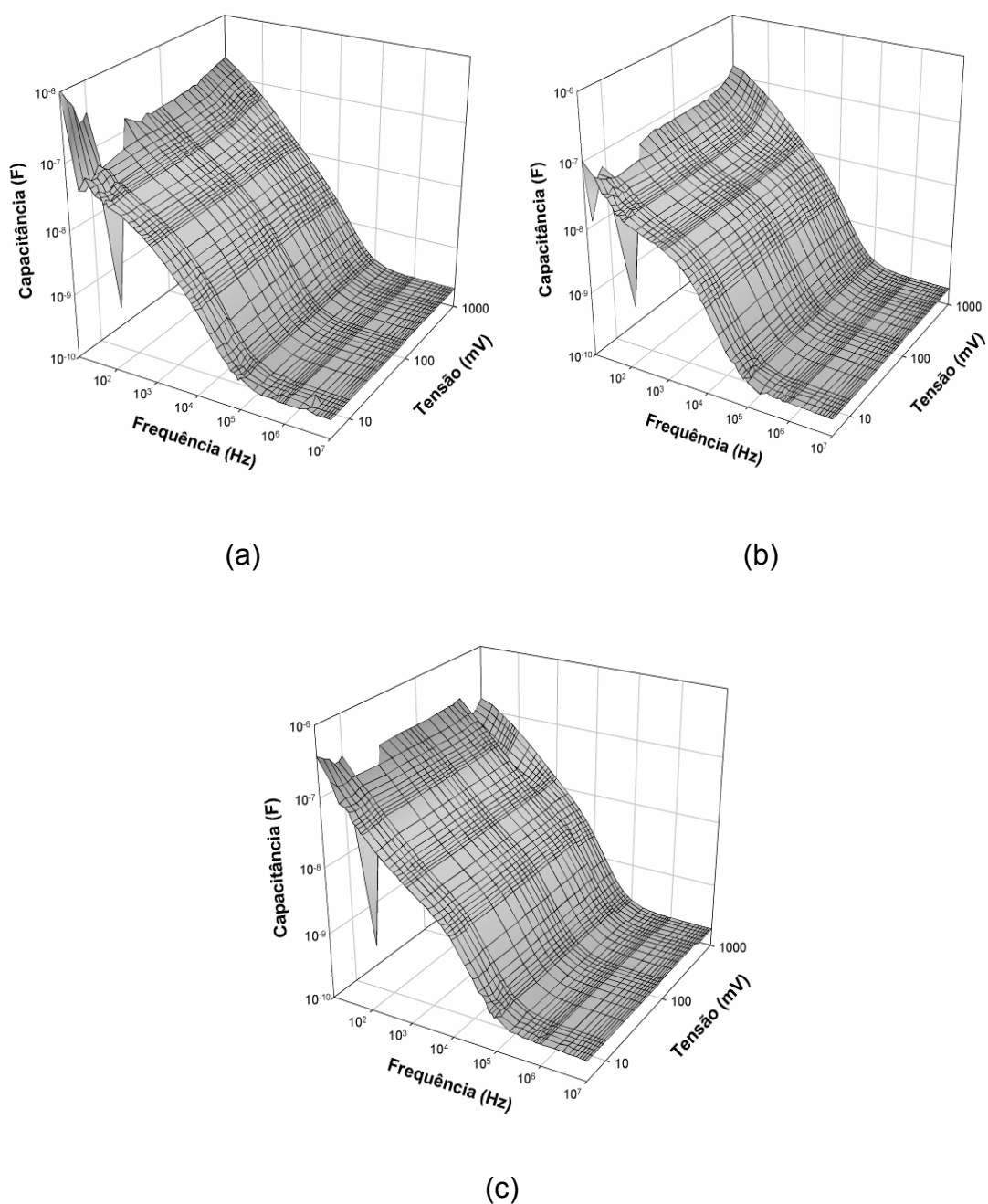


Figura 4.36 Gráfico da capacitância em função da amplitude do sinal AC aplicado e da frequência AC para: (a) microeletrodo sem filme, (b) 1 bicamada de POEA/PSS e (c) 5 bicamadas de POEA/PSS. Todos os filmes foram depositados em pH=3 e $c=10^{-3}$ M.

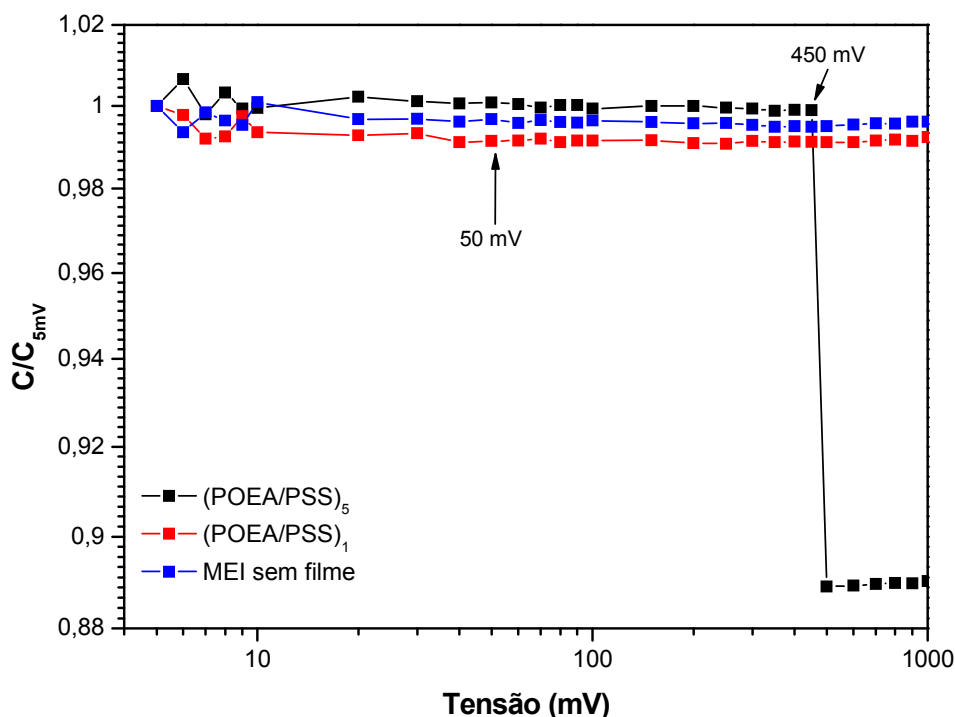


Figura 4.37 Variação da capacitância (em relação à capacitância medida a 5 mV) em função da tensão AC do Solartron para uma frequência fixa de 1 MHz.

Mesmo sendo possível operar os sensores até próximo de 450 mV, foi optado pelo valor de 50 mV para obtenção das respostas destes sensores através de medidas de impedância. Este valor é bastante usado na literatura e também pelo grupo de sensores da Embrapa Instrumentação Agropecuária [45,50]. Além disso, o uso prolongado do filme em valores de tensões AC muito acima de 50 mV pode diminuir a vida útil do filme e, por conseguinte, do sensor.

A Figura 4.38 mostra o comportamento da resposta de um MEI sem filme e de um sensor com 5 bicamadas POEA/PF em função da frequência e da concentração do analito (ACTR). Nesta figura, observa-se que o comportamento na região entre 1 Hz e 1 MHz difere para o sensor com e sem filme devido às contribuições, por exemplo, das propriedades dielétricas do filme, que refletem em sua resistência, entre outros fatores [207-212].

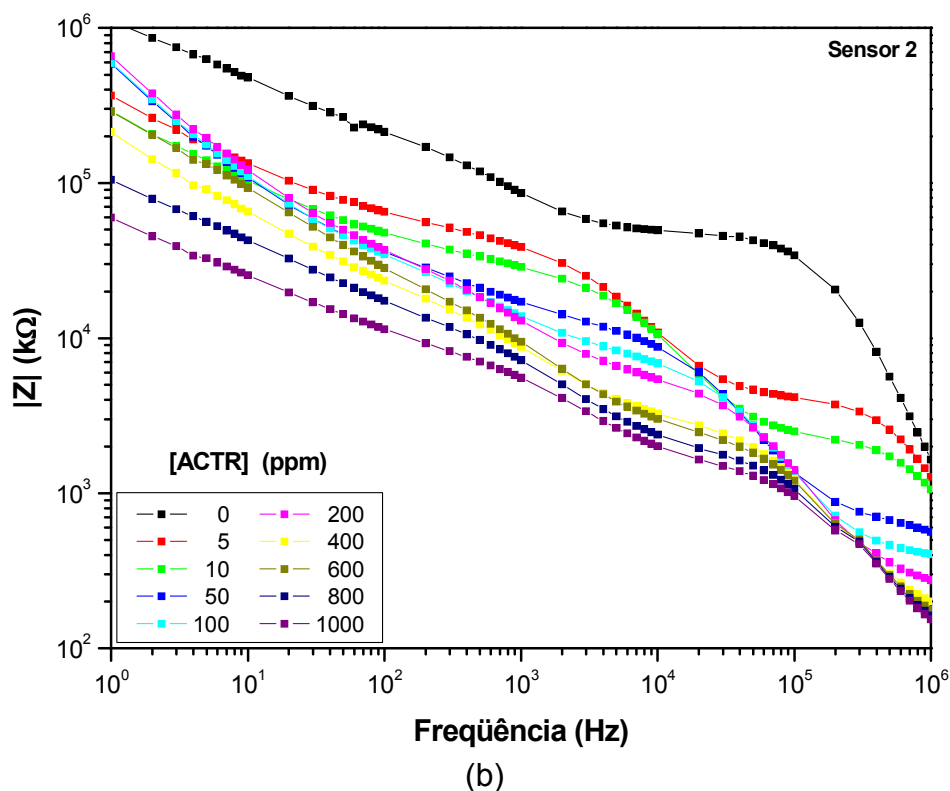
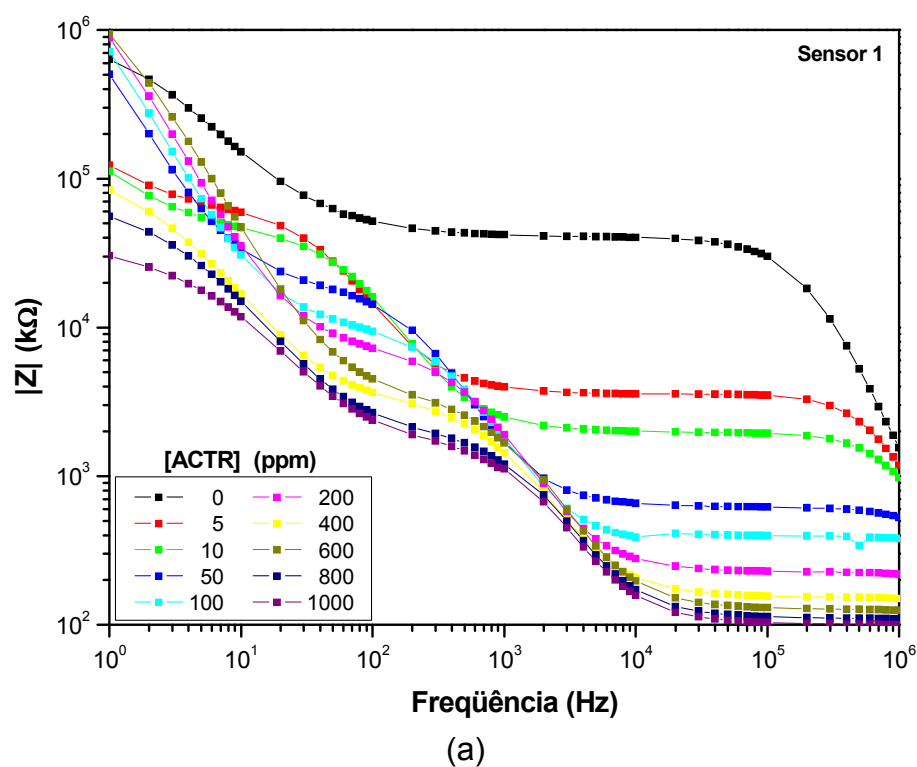
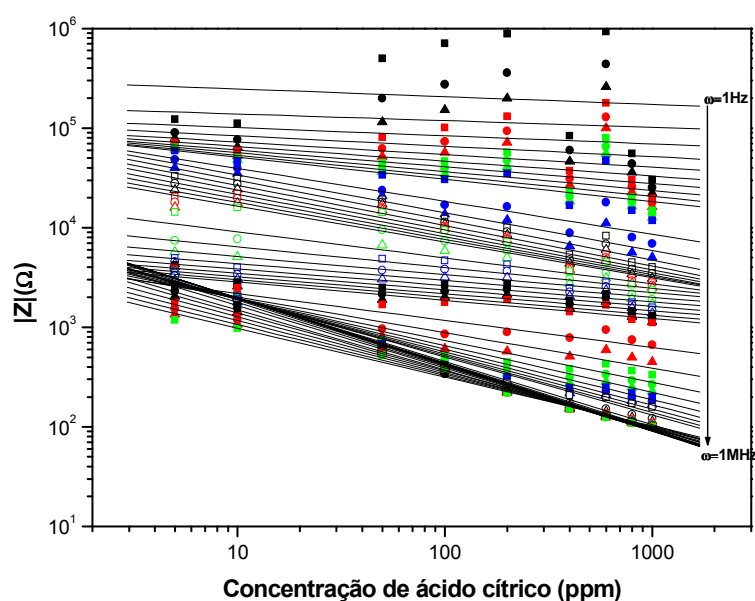
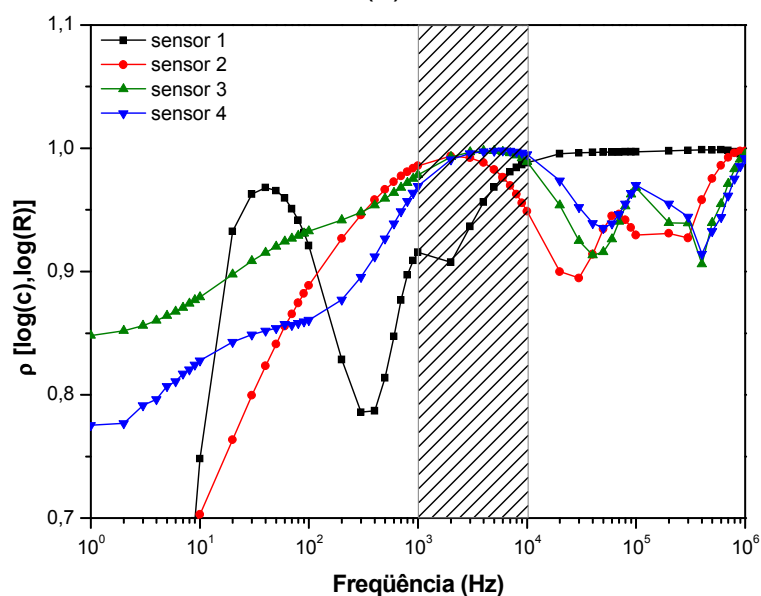


Figura 4.38 Resposta (resistência em Ohm) em frequência e em função da concentração de ácido cítrico para: (a) microeletrodo sem filme e (b) sensor com 5 bicamadas de POEA/PF (pH=3, álcool).

A Figura 4.39 ilustra o processo de linearização descrito em 3.2.4.1.2.



(a)



(b)

Figura 4.39 Ilustração do processo de determinação das condições de medida dos sensores. (a) linearização da resposta do sensor em função da concentração de analito e da frequência de 1 Hz a 1 MHz para o Sensor 2 (5 bicamadas de POEA/PF, pH=3, álcool) e (b) coeficiente de correlação em função da frequência para 4 sensores .

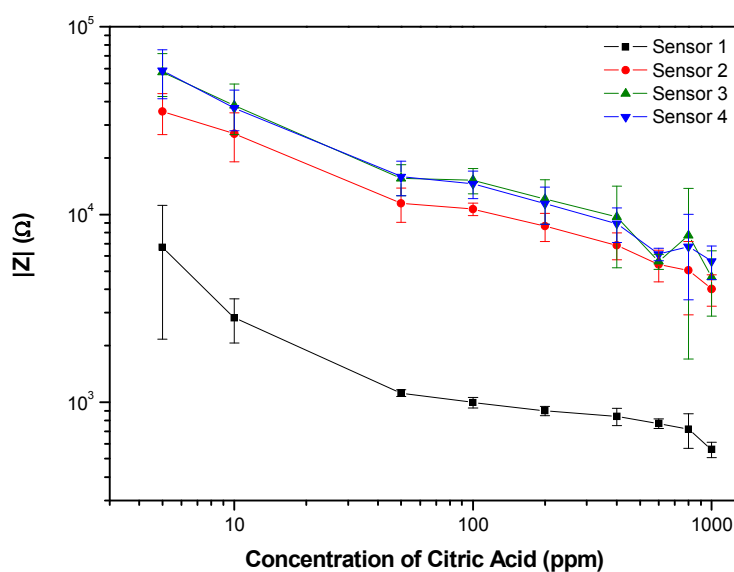
A partir dos coeficientes de correlação obtidos da linearização da resposta dos sensores (Figura 4.39 a) foi possível a determinação da faixa de frequência de operação dos sensores, conforme ilustrado na Figura 4.39 (a) que mostra a variação do coeficiente de correlação em função da frequência de operação para um conjunto de quatro sensores. Sensor 1: MEI sem filme; Sensor 2: 5 bicamadas POEA/PF sem cura; Sensor 3: 5 bicamadas POEA/PF curado por 3 min e Sensor 4: 5 bicamadas POEA/PF curado por 6 min.

Na Figura 4.39 (b), nota-se que os sensores com filme possuem maiores coeficientes de correlação na região entre 1 e 10 kHz (área hachurada) enquanto o sensor sem filme exibe valores altos só para frequências acima de 10 kHz. Da região entre 1 e 10 kHz, foi escolhido o limite inferior de 1 kHz para medidas em frequência fixa, pois o aumento nesta variável faz com que a polarização/despolarização ocorra cada vez menos em consequência da maior dificuldade de orientação dos dipolos quando se aumenta a frequência. Por conseguinte, a propriedade medida ($|Z|$, Z' , Z'' , R e C) decresce, diminuindo a relação sinal/ruído o que implica em perda de sensibilidade. Além disso, esse valor de frequência é bastante usado na literatura e pelo grupo de sensores da Embrapa Instrumentação Agropecuária, podendo servir, portanto, para fins comparativos.

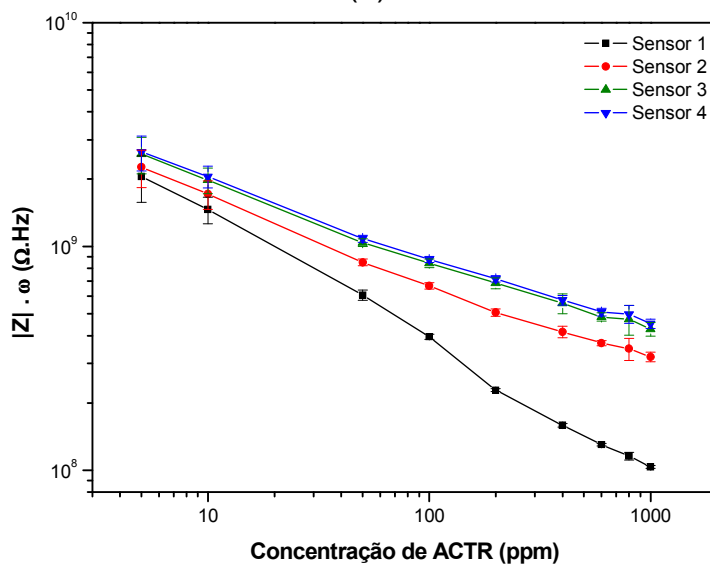
As regiões entre 1 – 200 Hz e 10 kHz – 1 MHz correspondem, respectivamente, àquelas onde os efeitos da dupla camada elétrica e dos eletrodos em si são predominantes. O poder de polarizabilidade do filme polimérico diminui bastante com o aumento na frequência e, eventualmente, passa a não responder para valores altos [213]. Nestas regiões, a sensibilidade do arranjo a um determinado analito é bastante reduzida por sofrer interferência dos fatores supracitados [208-212].

A necessidade de monitoramento a uma frequência fixa deve-se às limitações de alguns equipamentos comerciais e para o desenvolvimento posterior de um protótipo comercial de menor valor, pois um equipamento com capacidade para se fazer varredura em frequência pode aumentar substancialmente o preço final da língua eletrônica.

No entanto, conforme mostrado na Figura 4.40, a utilização do espectro de freqüências (de 1 Hz a 1 MHz) fornece dados mais reprodutíveis e com um comportamento ainda mais linear da variação na resposta do sensor com a concentração do analito, provavelmente, por levar em consideração todos os fenômenos, físicos e químicos que ocorrem no eletrodo e no filme e a interação desses com o analito.



(a)



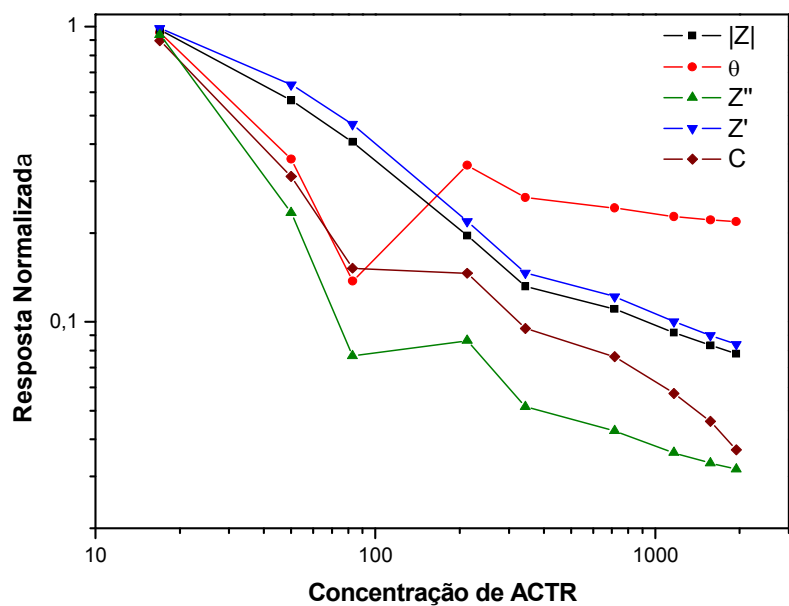
(b)

Figura 4.40 Reposta linearizada dos sensores em função da concentração de ACTR usando: (a) medidas a uma freqüência fixa de 1 kHz e (b) integrando a resposta dos sensores.

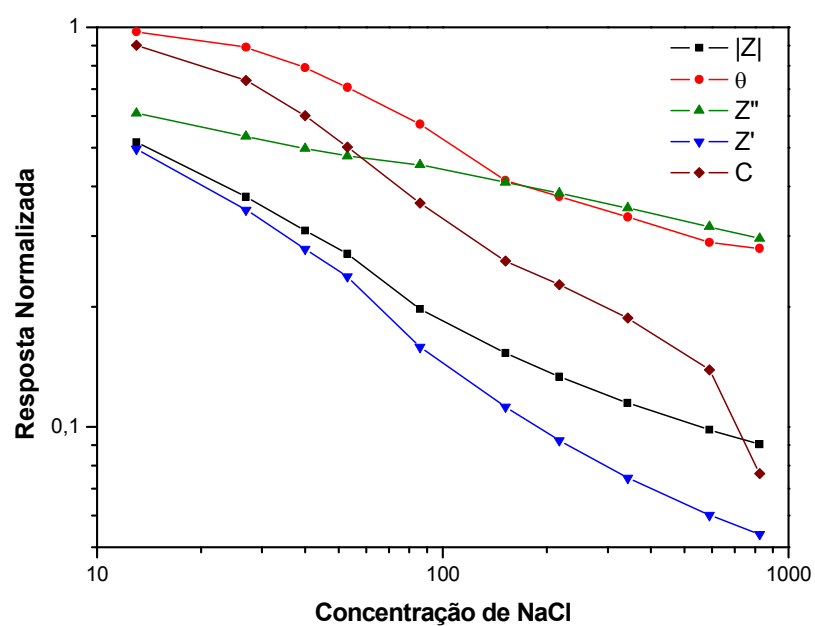
Por outro lado, a escolha de uma frequência fixa, torna-se uma medida menos exata uma vez que alterações mínimas nas características do sensor (sejam elas inerentes ao interdigitado ou ao polímero, ou a ambos) podem levar a modificações no espectro de impedância de forma que para uma dada frequência essas alterações sejam mais críticas do que quando se faz a integração no amplo intervalo de frequência. O procedimento empregado consiste na integração do espectro na faixa de frequência varrida e a subsequente normalização, dividindo-se a área sob cada curva (para uma dada concentração de analito) pela área do branco (água destilada).

A melhor variável de medida – impedância em módulo ($|Z|$), impedância real (Z'), impedância complexa (Z''), resistência (R), capacitância (C) ou ângulo de fase (θ) – determinada de acordo com o item 3.2.4.1.3, está ilustrada para o ACTR e NaCl na Figura 4.41. Estas figuras mostram que a variável de medida que mais apresenta um comportamento regular em termos de linearidade e inclinação, para a grande maioria dos analitos estudados, é o módulo da impedância complexa, $|Z|$, sendo, portanto, a variável usada na obtenção da resposta dos sensores usados neste trabalho.

Para normalização da resposta dos sensores o valor de $|Z|$, para uma dada concentração de um analito qualquer, foi dividido pelo valor do módulo da impedância complexa da água destilada (branco), $|Z|_0$, isto é, $|Z|/|Z|_0$, e esboçado seu valor em função da concentração do analito.



(a)



(b)

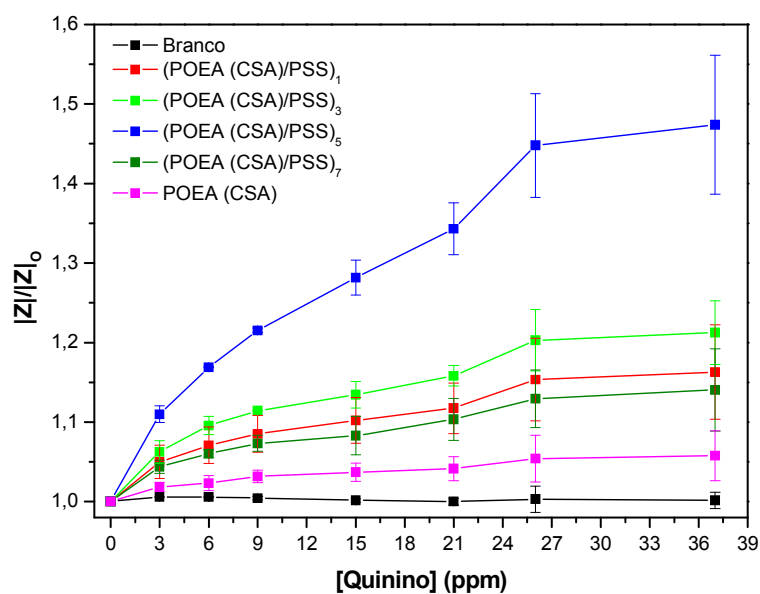
Figura 4.41 Resposta linearizada e normalizada em função da concentração de: (a) ácido cítrico (ACTR) e (b) cloreto de sódio (NaCl) para as variáveis de medidas $|Z|$, Z' , Z'' , R , C e θ .

4.3.2 Análise da Resposta dos Sensores em Função no Número de Bicamadas

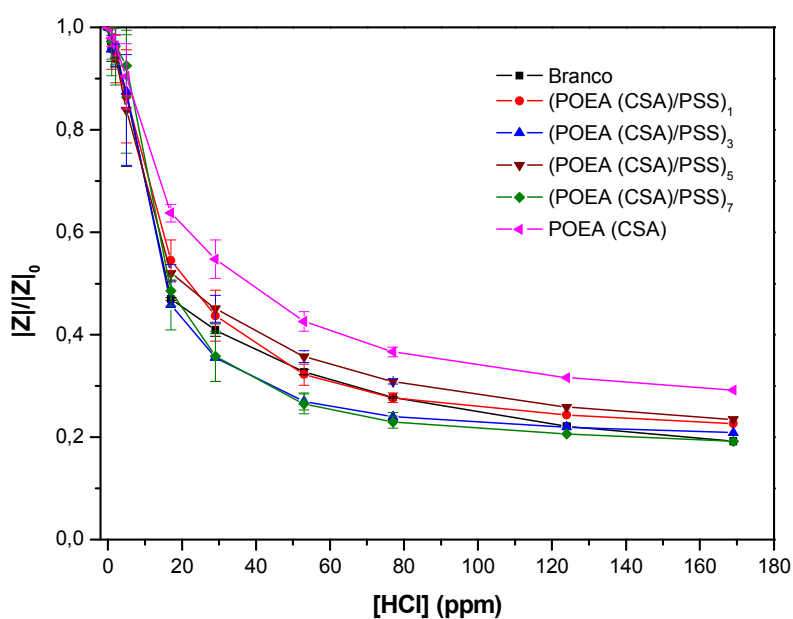
Para a verificação da resposta dos sensores em função do número de bicamadas, isto é, da espessura do filme, um arranjo contendo 1, 3, 5 e 7 camadas de POEA(HCl)/PSS foi montado. Sensores com um número maior de bicamadas não foram investigados, pois é conhecido na literatura que filmes espessos podem aumentar significativamente o tempo de resposta do sensor [152], além de tornar o processo de automontagem demorado, principalmente quando se pretende formar um arranjo com muitos sensores.

Algumas substâncias representativas do paladar (HCl, NaCl, quinino, glutamato e sacarose) ou componentes presentes no suco de laranja (ácido cítrico, acetona, frutose, álcool etílico e limoneno) foram medidas em concentrações variando de 0 a 3000 ppm (massa/massa para as substâncias sólidas e volume/massa para as substâncias líquidas).

As respostas obtidas para os sensores foram analisadas em termos de sensibilidade, ou seja, maior variação para uma dada variação na concentração do analito. Além disso, monitorou-se também a resposta temporal no processo de sensoriamento contínuo de NaCl nas concentrações de 50, 100, 150 e 200 ppm e o retorno à linha de base, usando-se água destilada. Embora seja um monitoramento sem agitação (para a linha de base), ele permite compreender melhor o processo de dessorção do analito em função de sua concentração e da espessura do filme. A Figura 4.42 ilustra o comportamento da resposta do arranjo de sensores para o quinino e HCl e a Figura 4.43 mostra o comportamento dos sensores, em termos de resposta temporal, em função da concentração de NaCl.



(a)



(b)

Figura 4.42 Resposta normalizada em relação ao branco em função da concentração de analito para: (a) quinino e (b) HCl.

Embora a variação da resposta não tenha seguido uma ordem lógica para todos os analitos, os sensores compostos por 5 e 7 bicamadas de POEA (CSA)/PSS foram os que apresentaram melhor resposta em termos de

sensibilidade e regularidade em sorção (adsorção/dessorção) para a maioria dos analitos.

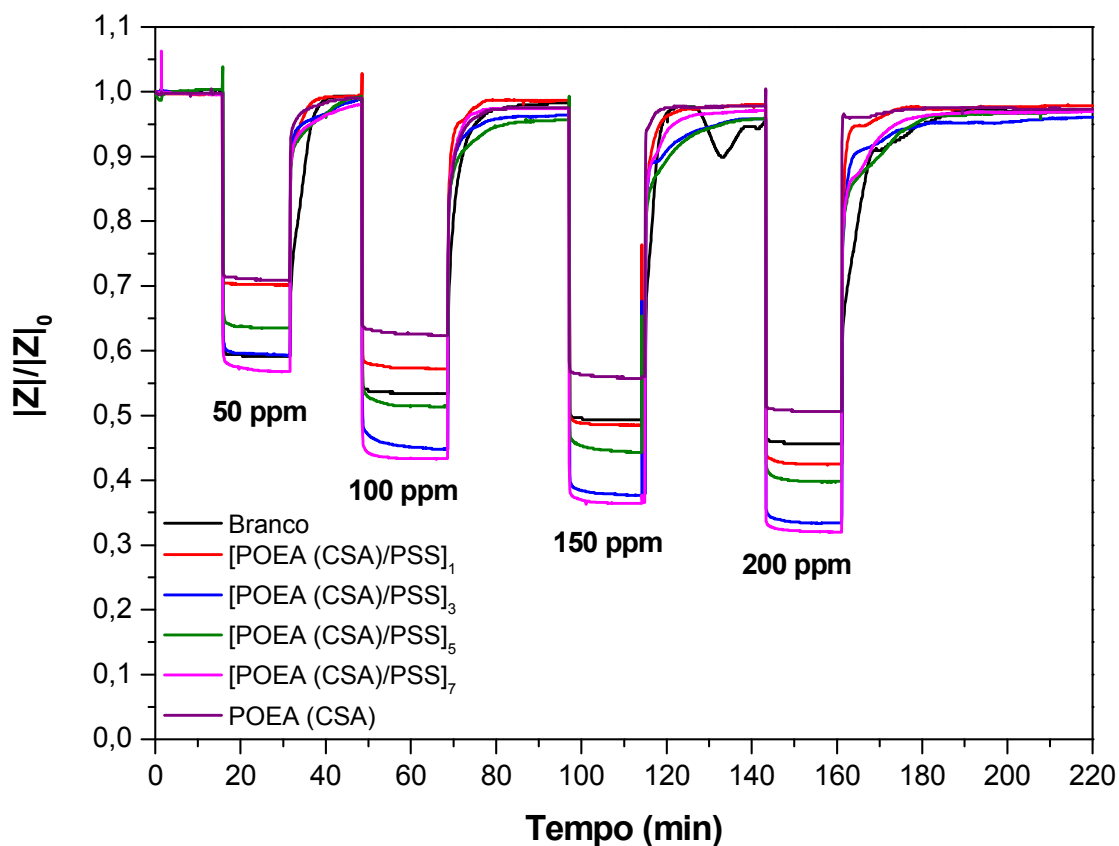


Figura 4.43 Resposta temporal do arranjo de sete sensores para concentrações de NaCl de 50 a 200 ppm.

A Figura 4.43 mostra que o tempo necessário para estabilização da resposta do sensor aumenta com o aumento na concentração do analito e na espessura do filme, embora os filmes mais espessos tenham apresentado um comportamento de adsorção/dessorção mais regular. Os processos de adsorção e dessorção do analito são governados principalmente por difusão, deste modo, fatores como rugosidade, porosidade e espessura do filme podem influenciar significativamente no tempo necessário para estabilização da resposta do sensor [152].

O aumento na regularidade da resposta dos sensores com o aumento na espessura do filme, conforme observado neste trabalho e também reportado na literatura [214,215], mostra que esta é uma das funções do filme polimérico em sensores, além de outras, como sensibilidade e seletividade [1,2,216,217]. A regularidade de resposta é um fator importante para se ter repetibilidade e reprodutibilidade dos sensores.

Os dados da Figura 4.43 foram ajustados usando-se as seguintes equações:

$$\frac{|Z| - |Z|_0}{|Z|_0} = A_0(1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{k}}) + A_1 \quad (4.1)$$

$$\frac{|Z| - |Z|_0}{|Z|_0} = A_0 + A_1 e^{-\frac{(t-t_0)}{k}} \quad (4.2)$$

Onde $(|Z| - |Z|_0)/|Z|_0$ é a impedância normalizada, e A_0 , A_1 , A_2 , k , t_0 e t'_0 são parâmetros de ajuste das equações. O fator exponencial (k) é uma medida indireta da velocidade de adsorção/dessorção, ou seja, quanto maior for k , maior será o tempo para estabilização da resposta do sensor. As Equações 4.1 e 4.2 representam, respectivamente, o comportamento em adsorção e dessorção e os dados da regressão para o NaCl encontram-se na Tabela 4.6.

Embora a resposta temporal dependa do tipo e concentração do analito, esses dados ilustram a tendência, geralmente seguida, quando se aumenta a espessura do filme e a concentração do analito, ou seja, aumentando-se a espessura do filme e a concentração, o tempo de estabilização da resposta do sensor aumenta. Este comportamento indica que se filmes muito espessos forem usados, o tempo de resposta pode ser aumentado significativamente, comprometendo a dinâmica do sensoriamento, especialmente se o arranjo de sensores for usado para medidas em tempo real (em linha).

Não obstante a dessorção ter sido estudada em condições estáticas, portanto, diferente das condições reais de lavagem, ela fornece dados superestimados do tempo de dessorção (em condições normais de lavagem

esta é realizada sob agitação), mas que podem ser usados para propósitos de comparação, pois o tempo necessário para o sensor retornar à linha de base (recovery time) decresce com a lavagem sob agitação.

Tabela 4.6 Fator exponencial (k) medido em adsorção e dessorção em função da concentração de NaCl e do número de bicamadas de POEA (CSA)/PSS.

Concentração. (ppm)		Número de bicamadas de POEA (CSA)/PSS				
		0	1	3	5	7
Adsorção	50	0,25 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,49 ± 0,02	1,18 ± 0,05
	100	0,88 ± 0,06	0,61 ± 0,04	1,01 ± 0,01	1,16 ± 0,08	1,21 ± 0,06
	150	0,75 ± 0,04	0,48 ± 0,02	1,85 ± 0,07	1,36 ± 0,05	2,25 ± 0,09
	200	1,72 ± 0,09	1,51 ± 0,06	2,45 ± 0,09	1,88 ± 0,08	3,34 ± 0,13
Dessorção	50	2,91 ± 0,06	1,60 ± 0,09	0,75 ± 0,04	3,27 ± 0,26	4,05 ± 0,44
	100	2,23 ± 0,03	0,74 ± 0,04	0,81 ± 0,05	3,64 ± 0,11	2,78 ± 0,14
	150	1,81 ± 0,04	1,02 ± 0,05	3,10 ± 0,27	6,55 ± 0,27	6,05 ± 0,16
	200	4,86 ± 0,07	6,37 ± 0,25	4,32 ± 0,12	11,04±0,31	9,77 ± 0,23

Em resumo, os dados de sensibilidade dos sensores para os vários analitos mostraram que o sensor com cinco bicamadas foi o que mais separou e foi mais sensível às substâncias analisadas. O estudo da resposta temporal mostrou que o aumento na espessura do filme pode reduzir a velocidade de resposta do arranjo de sensores. Desta forma, os sensores usados nos estudos posteriores foram produzidos com cinco bicamadas para todos os materiais. A fixação do número de bicamadas em cinco, embora não seja necessariamente a melhor condição que ofereça sensibilidade para todas as combinações de materiais usadas neste trabalho, é útil para que os materiais possam ser comparados entre si, pois se padronizou, portanto, o número de bicamadas e as condições de deposição (pH, concentração e tempo de deposição).

4.3.3 Estudo dos Paladares e de Algumas Substâncias Presentes no Suco de Laranja

Utilizando-se o arranjo de sensores descrito no item 3.2.4.3, foram realizadas análises da resposta desse arranjo (procedimento experimental descrito em 3.2.4.2) para algumas substâncias presentes nos suco de laranja que em conjunto são responsáveis pelo seu paladar [109-117]: acetona, álcool etílico, limoneno, ácido cítrico (ACTR) e frutose. Adicionalmente, conforme já mencionado, também foram realizados testes para se verificar a sensibilidade do conjunto de sensores na detecção de substâncias consideradas como representativas dos paladares azedo, salgado, doce, amargo e *umami*, respectivamente, são elas: HCl (aqui substituído pelo ACTR por este último ser o responsável pela acidez dos sucos de laranja), NaCl, frutose (embora a sacarose seja usada como o padrão do paladar doce, a frutose foi usado por ser um açúcar natural abundante no suco de laranja), quinino e glutamato monossódico.

A Figura 4.44 ilustra o comportamento dos microeletrodos com e sem filme em função da concentração para o quinino e NaCl. Nesta figura, observa-se que a resposta dos sensores depende do material usado no sensor e do tipo de analito. Enquanto a variação na resposta para o quinino (Figura 4.44 a e b) foi elevada para os sensores com filme em toda a faixa de concentração analisada, para o NaCl (vide Figura 4.44 c e d) o filme torna os sensores mais sensíveis principalmente na região de baixa concentração (menor que 200 ppm).

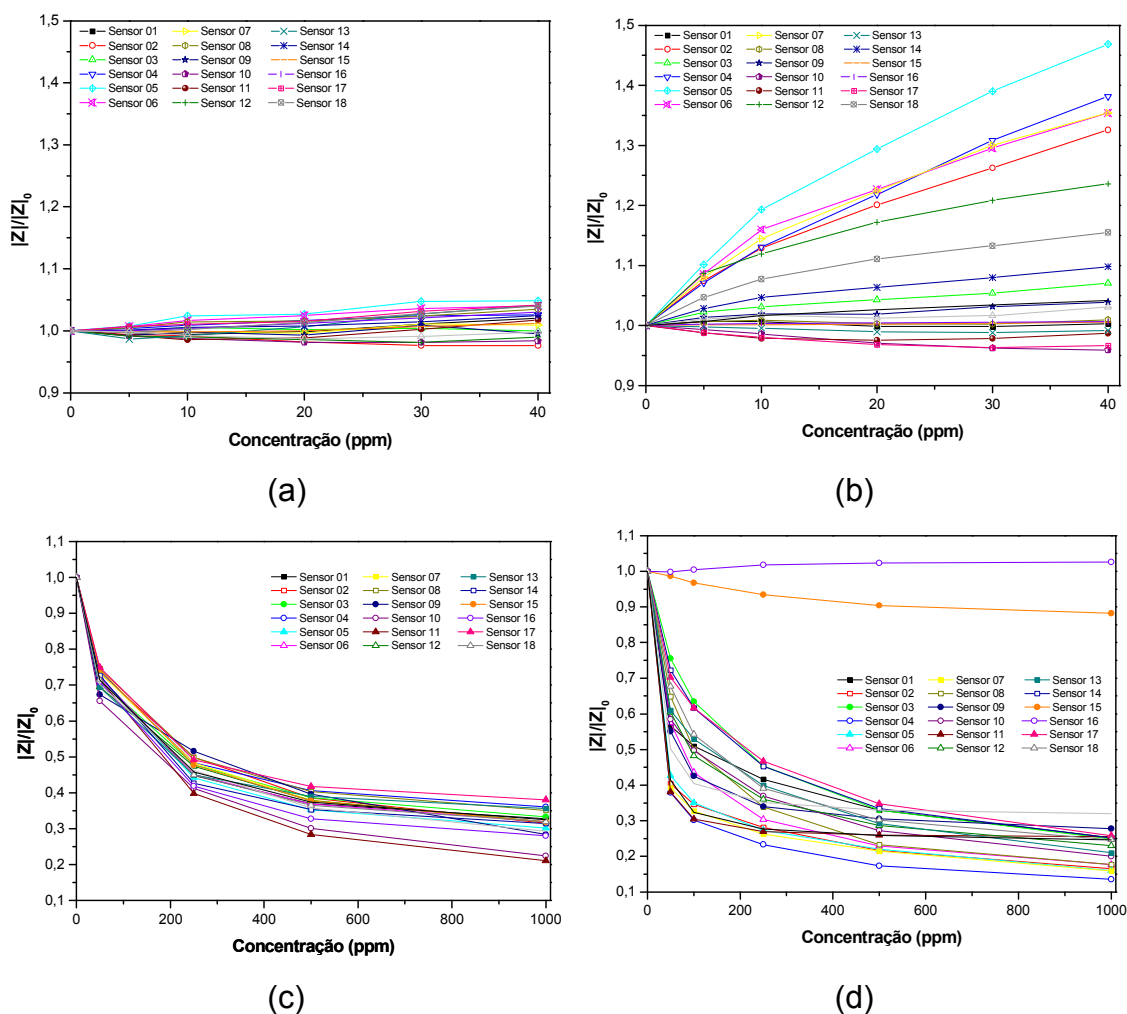
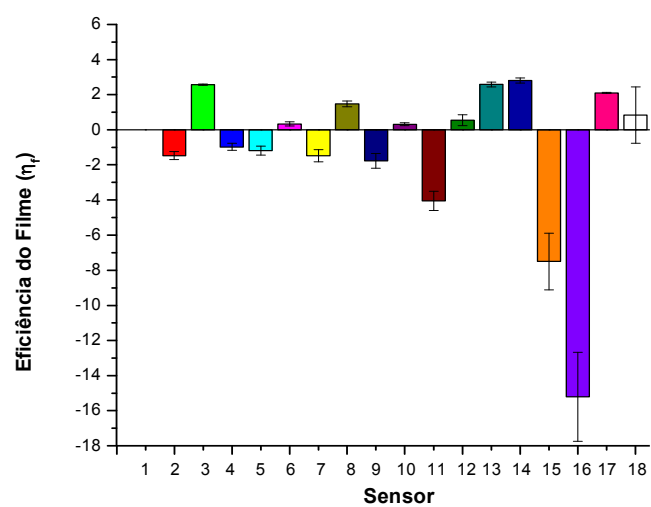
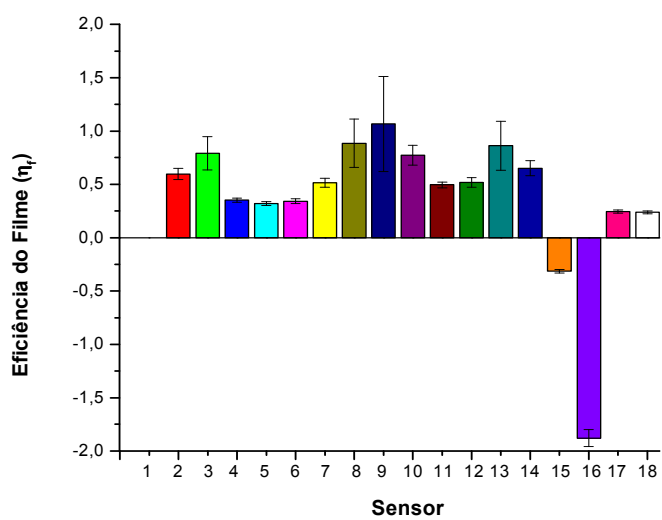


Figura 4.44 Resposta dos sensores (impedância normalizada) em função da concentração de: (a) quinino – arranjo sem filme; (b) quinino – arranjo com filme; (c) NaCl – arranjo sem filme e (d) NaCl – arranjo com filme.

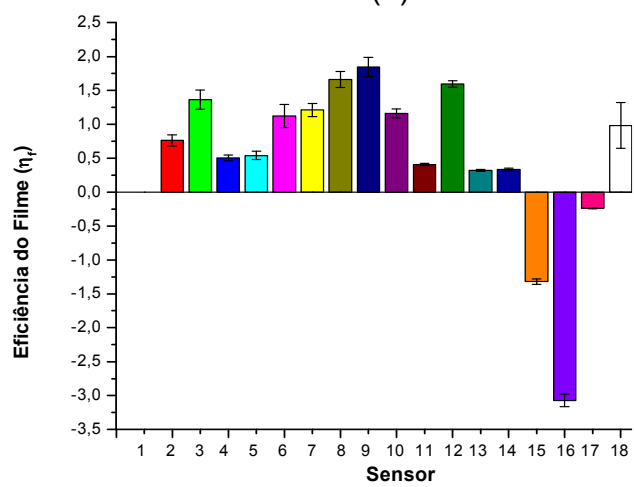
A quantificação da capacidade de aumentar (ou diminuir) a resposta linearizada de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.3, para todas as substâncias supramencionadas, é apresentada nas Figuras 4.45 a 4.47



(a)

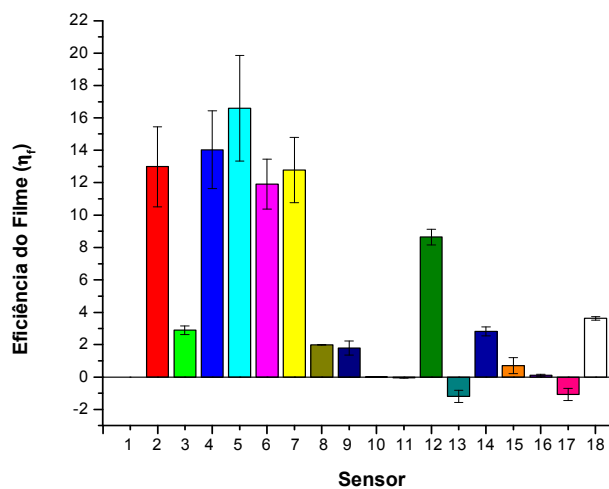


(b)

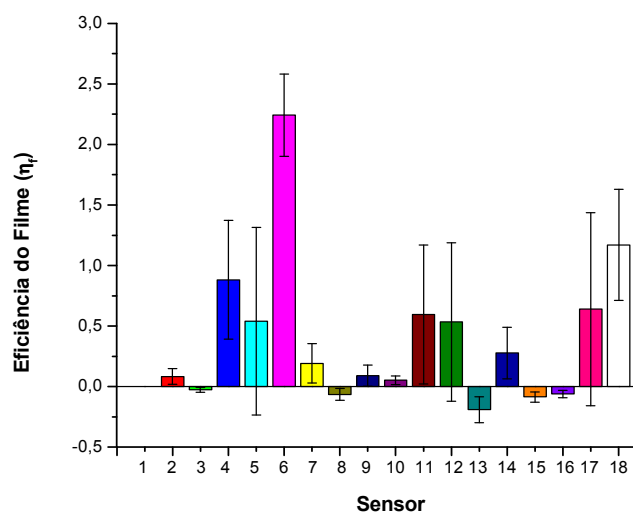


(c)

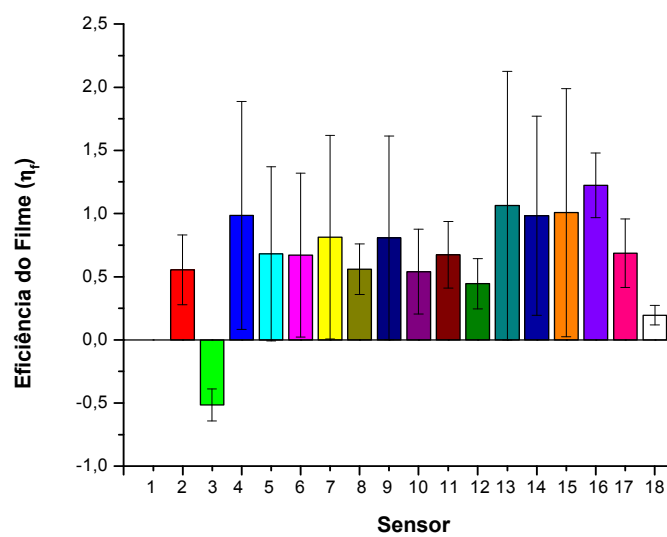
Figura 4.45 Eficiência dos filmes para: (a) NaCl; (b) ACTR; (c) glutamato.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.46 Eficiência dos filmes para: (a) quinino; (b) frutose e (c) álcool etílico.

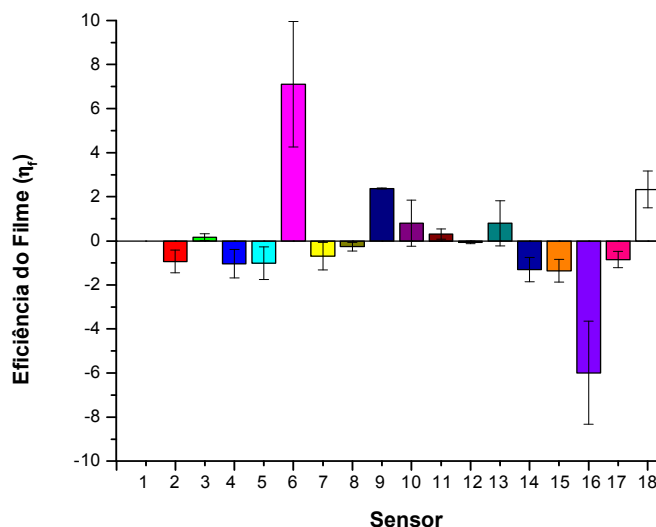


Figura 4.47 Eficiência dos filmes para a acetona.

Observa-se nas Figuras 4.45 a 4.47, de modo semelhante ao que foi brevemente exposto na Figura 4.44, que a resposta dos sensores depende do material usado no sensor e do tipo de analito. Houve casos em que o filme apresentou melhoras significativas como, por exemplo, na detecção do quinino, que teve sua inclinação aumentada em até 16 vezes, provavelmente, por reconhecimento molecular do quinino por parte da cadeia polimérica (vide semelhanças estruturais entre ambos nas Figuras 3.2 a,c e 3.3 b).

A interação entre eles pode provocar distorções na cadeia polimérica fazendo com que haja diminuição nos portadores de carga e, conseqüentemente, na sua condutividade, com um aumento na impedância medida. Por outro lado, apenas alguns filmes apresentaram melhoria para NaCl e acetona, apesar de o padrão de resposta ter sido alterado com a presença do filme para o NaCl, as maiores alterações ocorreram para concentrações de até 200 ppm.

Como a eficiência do sensor é calculada através da média do aumento na inclinação em todo o intervalo de concentração, e a sensibilidade aumentou mais para as regiões de baixas concentrações do que para as de altas concentrações, os valores médios são frequentemente menores do que os valores locais. O aumento da sensibilidade dos sensores para baixas

concentrações é um dos objetivos dos filmes, isto é, conferir maior sensibilidade e, portanto, maior limite de detecção [1,2,216,217].

O sensor usando ACTR como dopante deveria ter dado melhores resultados para a detecção de ACTR, porém na dopagem da Pani e derivados por ácidos fracos ($\alpha < 1$), como é o caso do ACTR, uma quantidade maior de ácido é necessária para manter a neutralidade das cadeias do polímero [179]. Como há uma parte não dissociada do ácido no interior do polímero (*bulk*), esse ácido não dissociado age como tampão interno, por conseguinte, o processo de dopagem/desdopagem ocorre menos facilmente.

De modo geral, a resposta é dependente da interação dos elementos sensoativos com o analito. Substâncias ionizáveis ou que sejam capazes de interagir química e fisicamente com a camada sensoativa, como NaCl, ACTR e quinino, são mais facilmente detectáveis. Normalmente, substâncias capazes de oxidar ou reduzir o polímero condutor podem modificar o estado de oxidação desse polímero e, por conseguinte, mudar sua condutividade [87]. Já analitos como o álcool etílico e acetona (substâncias voláteis não polares) são de mais difícil detecção, por estes interagirem menos facilmente com os polímeros condutores.

Os mecanismos de alteração na resposta do sensor são principalmente de naturezas física e química. Os mecanismos de natureza química estão relacionados às propriedades de oxirredução do analito (sua capacidade para dopar/desdopar o polímero) e a interações químicas como reconhecimento molecular. Os mecanismos de natureza física estão relacionados principalmente aos processos de adsorção/absorção do analito pelo polímero que provocam alterações físicas tais como inchamento e mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas. Neste sentido, rugosidade e porosidade são fatores importantes por aumentar a área de contato entre o analito e o filme e, conseqüentemente, diminuir o tempo de resposta do sensor [1,2,87,88,216]. Adicionalmente, o tamanho da molécula e a sua interação com o filme são fatores que podem ser favoráveis ou limitantes no processo de sensoriamento.

As interações químicas geralmente alteram o número de portadores de carga enquanto que as interações físicas alteram a movimentação desses portadores (aumentando ou diminuindo), por conseguinte, provocando uma mudança na propriedade medida. Em ambos os casos, o processo de transdução se dá através da detecção, pelo sistema, dessa mudança de propriedade [1,88,218].

Embora um efeito antagônico do filme tenha ocorrido para alguns casos, esse efeito é dependente não só do tipo de material sensório empregado como também do tipo de analito usado. Cada sensor contribuiu, em maior ou menor intensidade, para o padrão de resposta formado pelo conjunto de sensores para cada analito estudado, ou seja, não há sensor (nesse arranjo) absolutamente específico. A diversidade de respostas geradas assemelha-se ao modo de transdução do paladar pelos sistemas biológicos onde as papilas gustativas, células responsáveis pela recepção do paladar, não respondem especificamente para cada substância, mas sim, em maior ou menor grau, a todas ou à grande maioria das substâncias, incluindo neste caso os efeitos sinérgicos e/ou supressivos [22-29]. Os impulsos emitidos pelas células nervosas, quando em contato com substâncias químicas representativas dos vários paladares, formam padrões únicos que são enviados ao cérebro [27-29]. A Figura 4.48 mostra um padrão gerado por certos grupos de neurônios (periféricos e centrais) do sistema gustativo quando em contato com substâncias (estímulos) doces, salgados e ácidos [219].

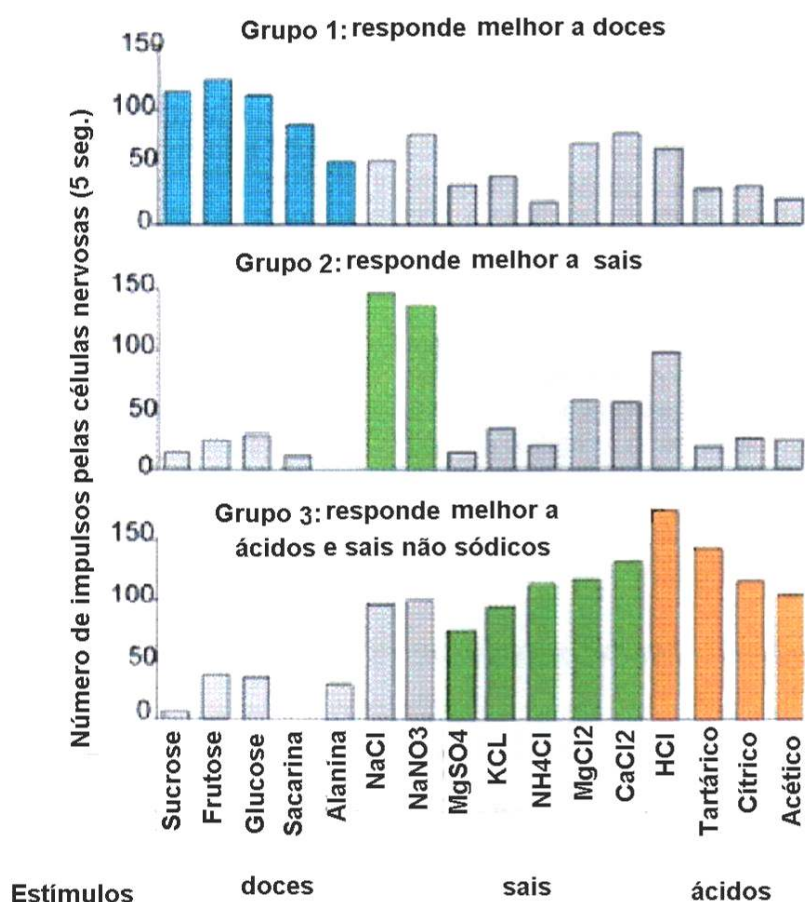


Figura 4.48 Número de impulsos emitidos pelas células nervosas quando submetidas a estímulos doces, salgados e ácidos [219].

Os sensores usando nanotubos de carbono (sensores 15 e 16) não responderam às substâncias em meio aquoso, exceto, ao álcool etílico, embora tenha sido pouco sensível. Os CNT's são bastante apolares e inertes, portanto, sua capacidade de sensoriamento em meio aquoso é bastante reduzida. A funcionalização com moléculas orgânicas (através de adsorção por forças de van der Waals) pode ser uma alternativa para diminuir esta insensibilidade de detecção em meio aquoso [220].

Tendo em vista tal comportamento, foi desenvolvido um sistema de injeção de vapor de alguns componentes voláteis presentes no suco (álcool etílico, acetona e limoneno), conforme mostrado na Figura 4.49.

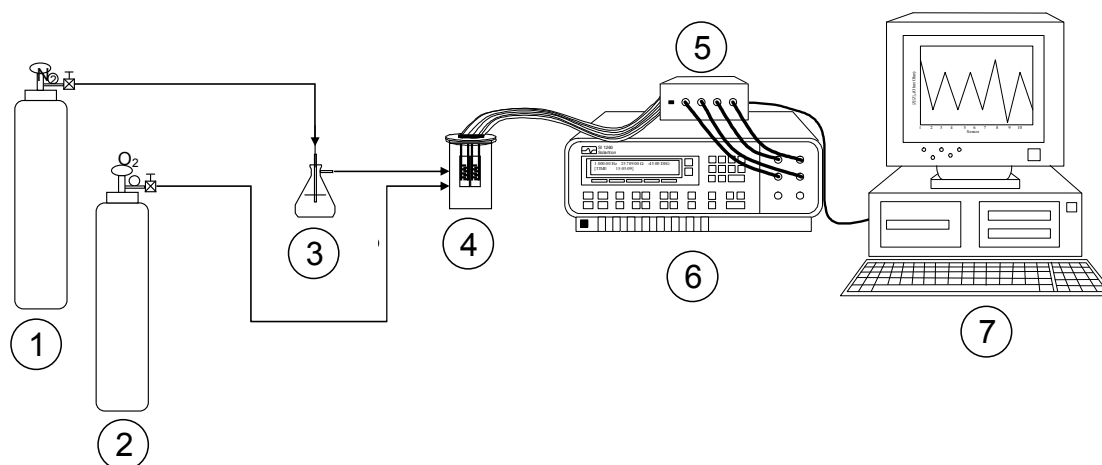


Figura 4.49 Diagrama do sistema de injeção de vapor usado. (1) cilindro contendo N_2 como gás de arraste; (2) cilindro contendo o analito (etileno, etc.) no estado gasoso; (3) porta-analito (erlenmeyer); (4) célula de medida; (5) multiplexador, (6) Solartron e (7) computador com software de aquisição dos dados.

O nitrogênio foi usado como o gás de arraste para acetona, álcool etílico e limoneno. Este aparato teve por finalidade a verificação da resposta do arranjo de sensores para alguns dos componentes voláteis presentes no suco de laranja e/ou na maturação da fruta e, conseqüentemente, a possibilidade de formação de um arranjo híbrido de sensores (língua e nariz eletrônicos) para análise simultânea de sucos e da liberação de voláteis desses. O uso simultâneo de sensores de líquidos e de gases, também conhecido como o método de fusão de sensores, pode aumentar a capacidade do arranjo na classificação de analitos, conforme reportado na literatura [2,44].

A Figura 4.50 mostra o comportamento (resposta temporal) do arranjo de sensores para o limoneno, acetona, etanol e etileno. A análise individual da resposta temporal para cada sensor, conforme será mostrada a seguir.

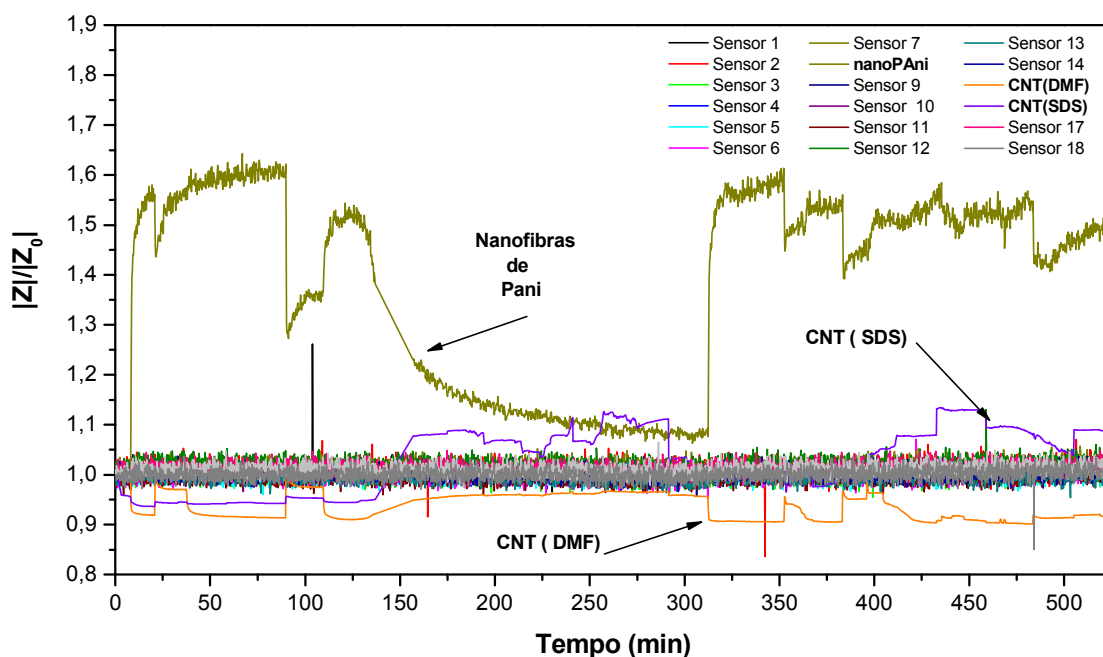
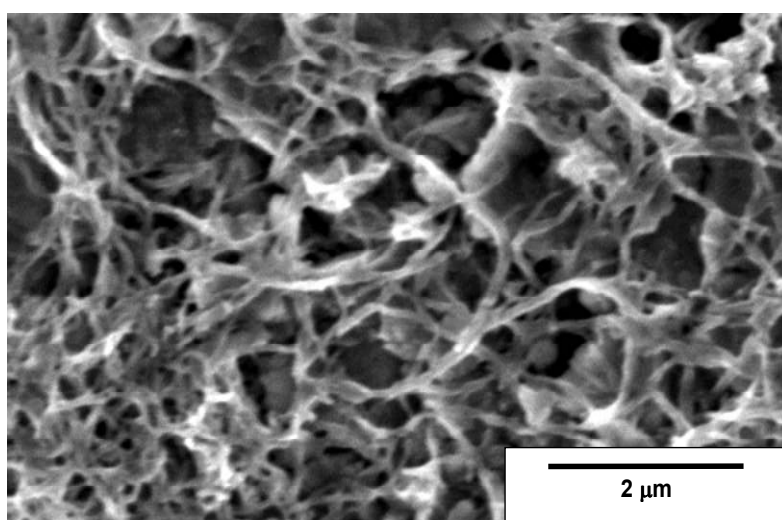
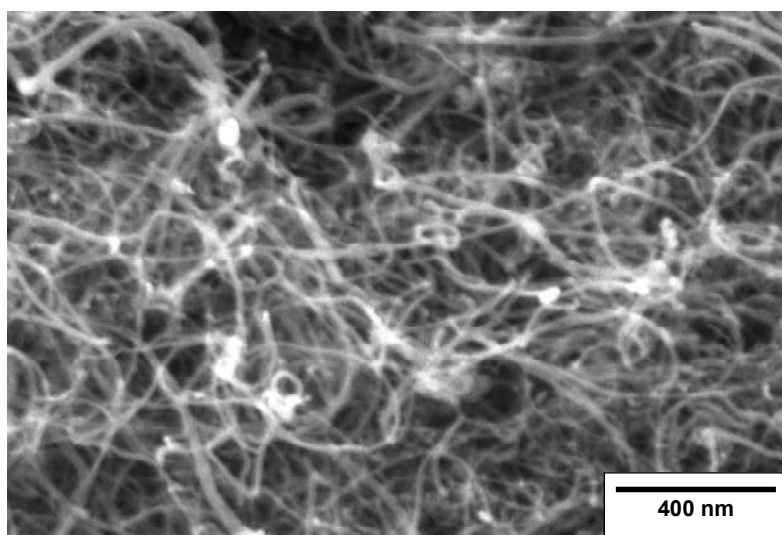


Figura 4.50 Resposta temporal do arranjo de 18 sensores para ar atmosférico, acetona, álcool, limoneno, dióxido de carbono e etileno.

Na Figura 4.50 observa-se que apenas os sensores que responderam aos gases analisados (ar atmosférico, dióxido de carbono e etileno) e vapores (acetona, álcool e limoneno) foram os sensores 8, 15 e 16. Estes sensores são formados, respectivamente, por nanofibras de polianilina e nanotubos de carbono depositados por “casting”. Os demais sensores, apesar de serem constituídos por filmes ultrafinos, não responderam aos analitos supramencionados. Na verdade, os filmes por “*casting*” formam uma estrutura bastante porosa, semelhante a uma manta (vide Figura 4.51), com área superficial muito elevada e que permite interagir mais facilmente com o analito, tanto em adsorção quanto em dessorção.



(a)



(b)

Figura 4.51 Micrografias de: (a) filme obtido por “casting” da PAni (CSA) e (b) manta densa de nanotubos de cerca de 20 nm de diâmetro.

A Figura 4.52 mostra a resposta dos nanotubos de carbono (CNT) para acetona, álcool etílico (etanol) e nitrogênio. Observa-se que a variação na resposta ($|Z|/|Z|_0$) dos filmes usando CNT a partir de dispersões em água e SDS (surfactante) é menor do que para os sensores usando CNT depositados a partir de dispersões em DMF. No primeiro caso, o surfactante age como uma cobertura para os CNT's diminuindo a acessibilidade das moléculas gasosas aos nanotubos (vide Figura 4.53). Os nanotubos são sensíveis ao nitrogênio

(espécie doadora de elétrons), porque o par eletrônico deste interage com a nuvem de elétrons do carbono pelo processo de re-hibridação entre as formas sp , sp^2 e sp^3 , aumentando a condutividade pela doação de elétrons para a banda de condução e, por conseguinte, diminuindo a impedância [221-223]. Se o analito fosse receptor de elétrons (analito redutor) como, por exemplo, metano e etileno, o efeito contrário poderia ser observado, ou seja, um aumento na impedância.

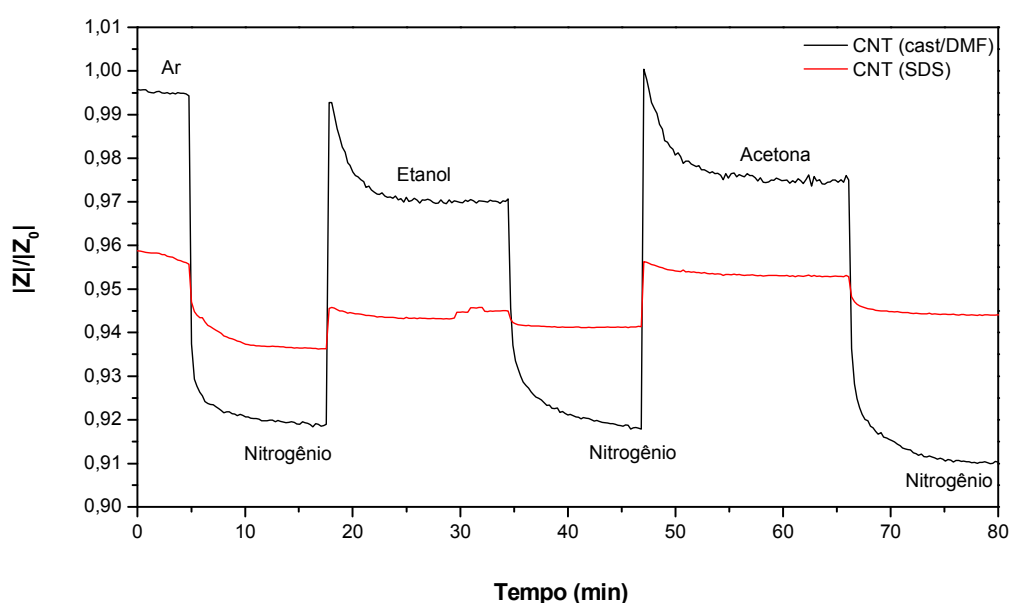


Figura 4.52 Resposta dos sensores à base de nanotubos de carbono (CNT) em fase vapor. Filmes produzidos por “casting” a partir de dispersões de DMF e água usando dodecil sulfato de sódio (SDS).

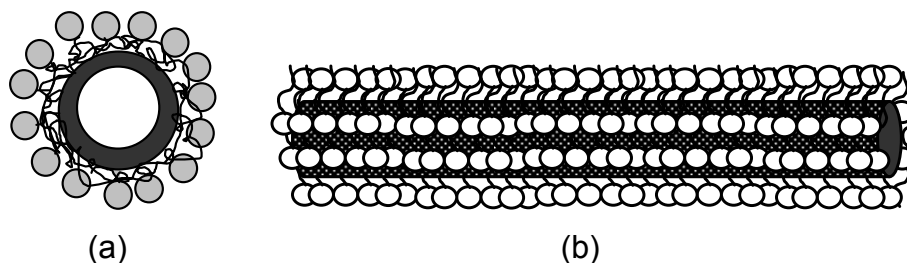
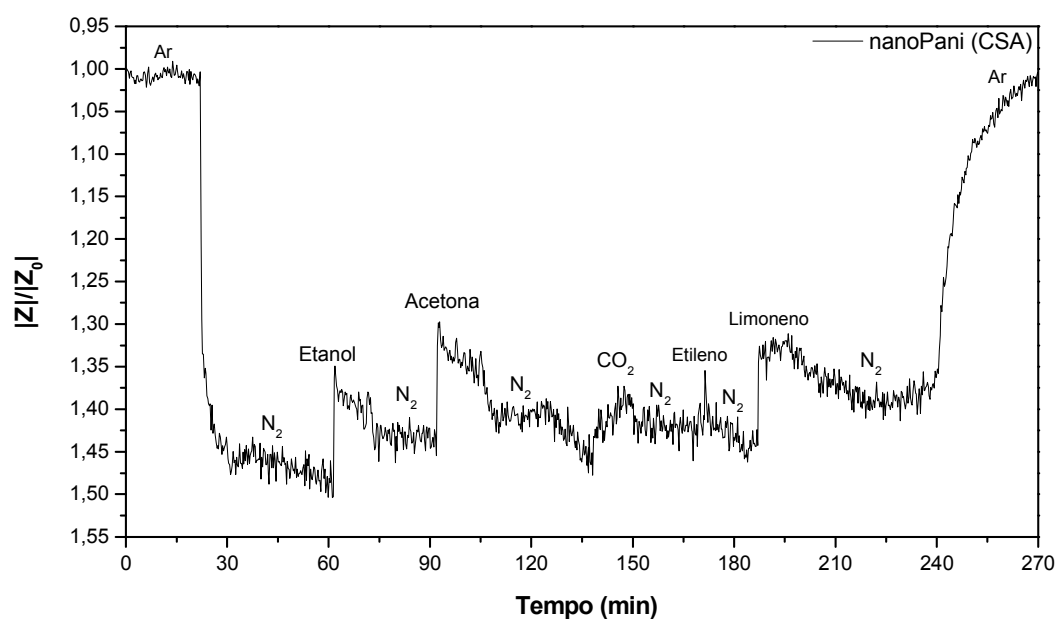


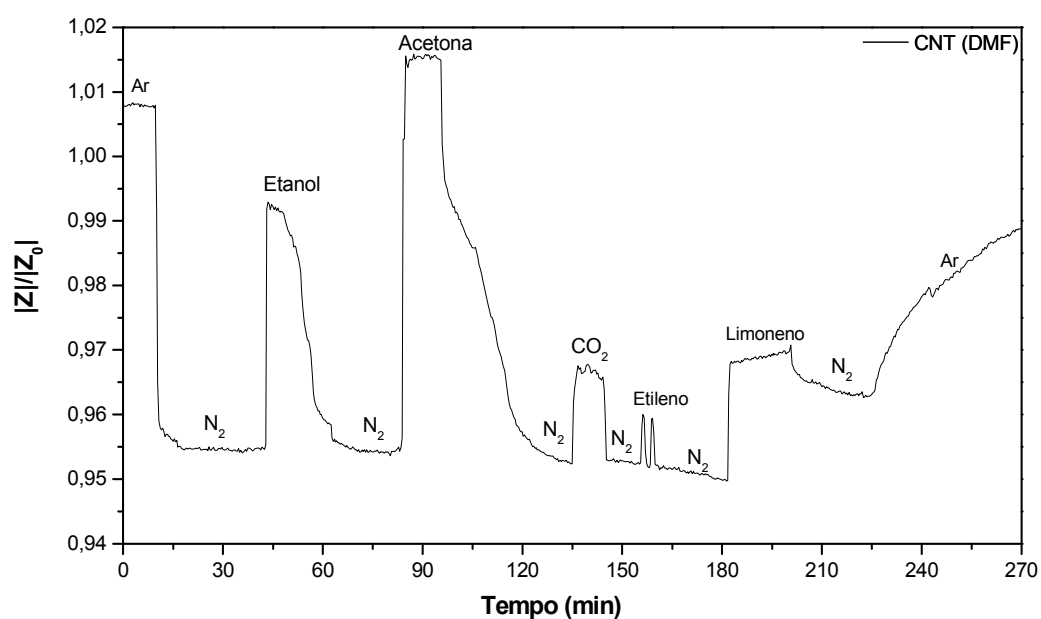
Figura 4.53 Ilustração esquemática das seções transversal (a) e longitudinal (b) de um nanotubo de carbono recoberto por moléculas de SDS.

O uso de sensores para análise em meio gasoso (nariz eletrônico) é de grande importância porque o suco de laranja libera componentes voláteis como etanol e acetona em consequência do seu processo degradativo [100-105]. Conseqüentemente, um conjunto híbrido de sensores para líquido e gás poderá ser mais eficiente, por exemplo, no estudo da degradação de sucos. Os sensores de líquido são imersos diretamente no analito (suco de laranja) enquanto os sensores de gás se situam no espaço entre o analito e o suporte dos sensores (*headspace*), onde pode haver a liberação de voláteis.

A Figura 4.54 mostra o comportamento dos sensores de CNT e nanofibras de PAni para acetona, etanol, nitrogênio, etileno e limoneno. O mesmo comportamento (em aumento e/ou diminuição da impedância) para os analitos supramencionados é observado tanto para os sensores usando CNT quanto para PAni, indicando, grosso modo, que estes analitos agem de maneira semelhante sobre a camada sensotiva. As espécies redutoras (receptoras de elétrons) aumentam a impedância e as espécies oxidantes (doadoras de elétrons) diminuem a impedância: o primeiro é o caso do nitrogênio e o último é o caso do CO₂ e etileno [223-225]. Para o limoneno, a acetona e o álcool etílico, o provável mecanismo de sensoriamento é devido à adsorção na superfície e nos defeitos dos nanotubos de modo a diminuir a mobilidade dos portadores de cargas [224-227]. Conseqüentemente, a sensibilidade a este tipo de analito é dependente de sua afinidade com os CNT's. O tempo de reposta e a reversibilidade são limitados por essa afinidade e pelo tamanho do adsorbato, que são fatores controladores dos processos de adsorção e dessorção. Esta figura mostra que o tempo de dessorção é maior para acetona, álcool etílico e limoneno (este último possui um tempo de dessorção ainda maior devido ao tamanho da molécula comparada com os dois primeiros) é maior do que para os analitos gasosos (CO₂, N₂ e etileno), corroborando, portanto, o que foi explicado anteriormente.



(a)



(b)

Figura 4.54 Resposta temporal dos sensores usando filmes de: (a) nanofibras de PAni (CSA) e (b) CNT, obtidos por casting.

Na Figura 4.54 ainda é possível observar que a variação de impedância foi maior para o sensor de nanofibras de PAni (variações de até 45% do ar atmosférico para N₂) do que para o sensor usando CNT. No entanto, o primeiro apresenta um ruído na linha base, dificultando a detecção, por exemplo, do CO₂. Este comportamento é devido a sua condutividade, relativamente menos estável quando comparada com estruturas menos finas, em consequência de sua estrutura única [89,228], ou seja, materiais nanoestruturados podem oferecer vantagens e limitações que precisam ser contrabalançadas de forma a se obter dispositivos (neste caso, sensores) com características otimizadas.

Em suma, os estudos com os nanotubos de carbono e com as nanofibras de polianilina mostram que sensores utilizando estes materiais podem ser usados no espaço entre o líquido e o suporte dos sensores (headspace) na análise de voláteis do suco, conseqüentemente, formando um arranjo híbrido de sensores de gases e líquido ou língua e nariz eletrônicos.

4.3.4 Estudos com Sucos: Diferenciação e Degradação de Sucos de Laranja

Avaliação do arranjo de sensores em diferenciar entre os tipos de suco de laranja estudados e a sua capacidade de detecção da degradação, conforme descrito em 3.2.4.4 e Apêndice A.5, será apresentada e discutida nesta subseção.

A Figura 4.55 mostra o PCA dos sucos de laranja naturais, artificiais e reconstituídos ou prontos para beber. Observa-se que o arranjo foi capaz de diferenciar entre cada tipo de suco, agrupando-os por semelhanças de paladar, e que as duas primeiras componentes (PC1 + PC2) explicam 89% da variância total das amostras.

Os estudos, conforme mencionado em materiais e métodos (item 3.2.4.4), foram feitos utilizando-se apenas 20% de suco em água. Isto indica que, se concentrações levemente maiores (até 40% de suco) forem usadas, a

capacidade deste arranjo em distinguir variações sutis entre sucos pode ser aumentada ainda mais [162]. Entretanto, se sucos não diluídos forem analisados, a capacidade de diferenciação pode ser diminuída consideravelmente porque estes sensores atingirão, muito provavelmente, seus limites de saturação.

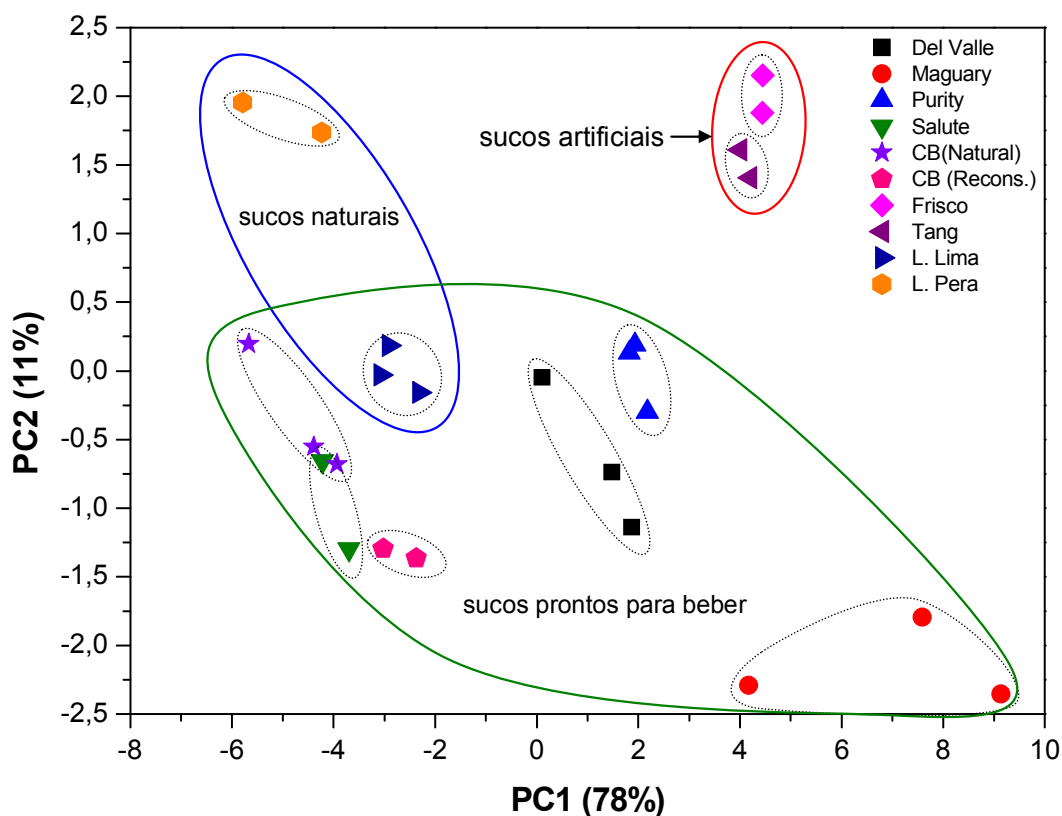


Figura 4.55 Diagrama de PCA dos sucos de laranja naturais (laranja lima e laranja pêra), artificiais (Tang e Frisco) e prontos para beber (Del Valle, Maguary Purity, Salute e Compre Bem).

Os sucos reconstituídos artificialmente (Tang e Frisco), considerados de qualidade inferior por apresentar um paladar muito diferente dos sucos naturais, e até mesmo dos sucos prontos para beber, foram agrupados na região superior direita do plano (primeiro quadrante).

Os sucos naturais, por outro lado, encontram-se destacados na elipse maior, na parte superior esquerda da PCA (segundo quadrante). Os outros sucos encontram-se dispostos, entre os dois extremos, de modo que a

“qualidade” evolui no sentido horário; por exemplo, os sucos da marca Compre Bem (CB), mesmo tendo origem única, são diferenciados: CB (natural) é um suco minimamente processado, mantendo praticamente as mesmas características do suco natural, por conseguinte, foi agrupado próximo aos sucos naturais; enquanto que o suco CB (reconstituído) possui características semelhantes aos outros sucos prontos para beber, sendo incluído neste agrupamento.

O suco da marca Salute, por ser de características intermediárias entre os sucos minimamente processados e os sucos prontos para beber, situa-se entre o CB (natural) e o CB (reconstituído). Os sucos das marcas Del Valle (adoçado) e Purity são sucos de paladar agradável situando-se na região entre os sucos naturais (embora de paladar agradável, são ácidos) e artificiais (de paladar bastante diferente dos sucos naturais).

Embora o suco da marca Maguari seja considerado de boa qualidade, este foi separado no plano da PCA dos demais sucos, provavelmente porque sua constituição química difere bastante dos demais sucos prontos para beber. Na degustação deste suco, percebe-se que ele possui um teor de açúcar maior que os demais.

A ciclagem entre sucos de um mesmo tipo e água destilada (vide Figura 4.56) mostra que os sensores foram bastante reprodutíveis em cada medida, esta reprodutibilidade refletiu, portanto, no agrupamento (clustering) de pontos na PCA para um mesmo tipo de suco. A reprodutibilidade das medidas é de suma importância para se evitar classificações errôneas dos sucos.

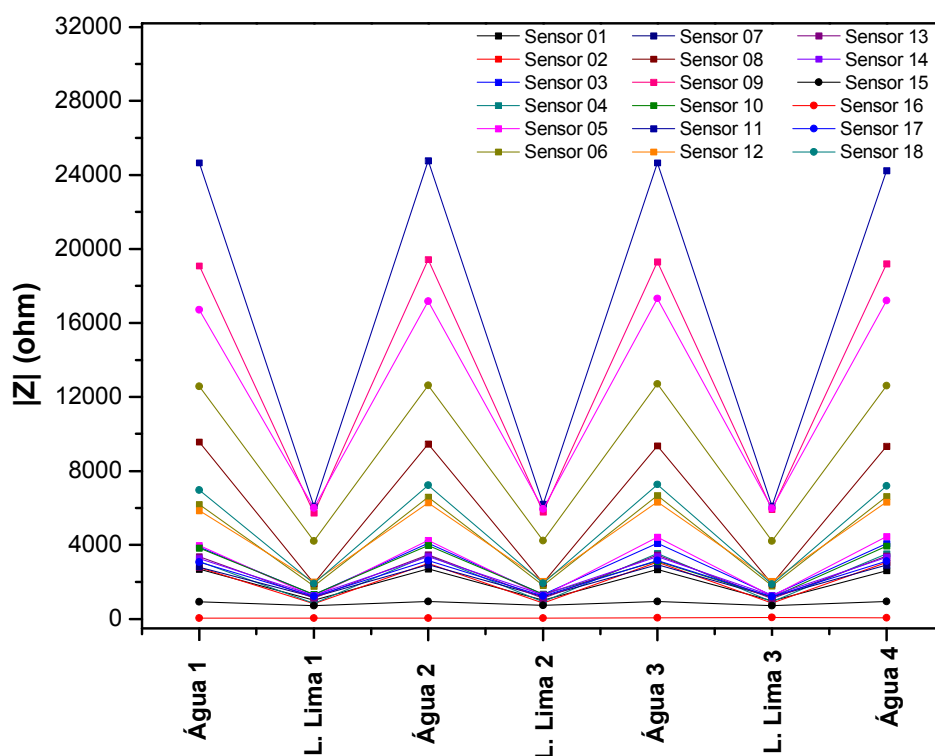


Figura 4.56 Variação da impedância em Ohm para águas destiladas e para os sucos de laranja Lima.

Figura 4.57 mostra o PCA em função do tempo para a degradação de sucos de laranja da marca Maguari, armazenados em geladeira ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) e à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Observa-se que a degradação do suco provoca mudanças (deslocamento dos pontos do plano PC2 *versus* PC1) dos 2º e 3º quadrantes para os 1º e 4º quadrantes, conforme indicado através do sentido da seta tracejada. Embora a degradação seja visível nesta PCA, não se pode fazer uma comparação entre as condições de armazenamento dos sucos no processo de degradação. Dessa forma, escolheu-se a componente que explica a maior variância amostral, i.e., PC1, e esboçou-se o gráfico dessa componente em função do tempo de degradação, conforme mostrado na Figura 4.58.

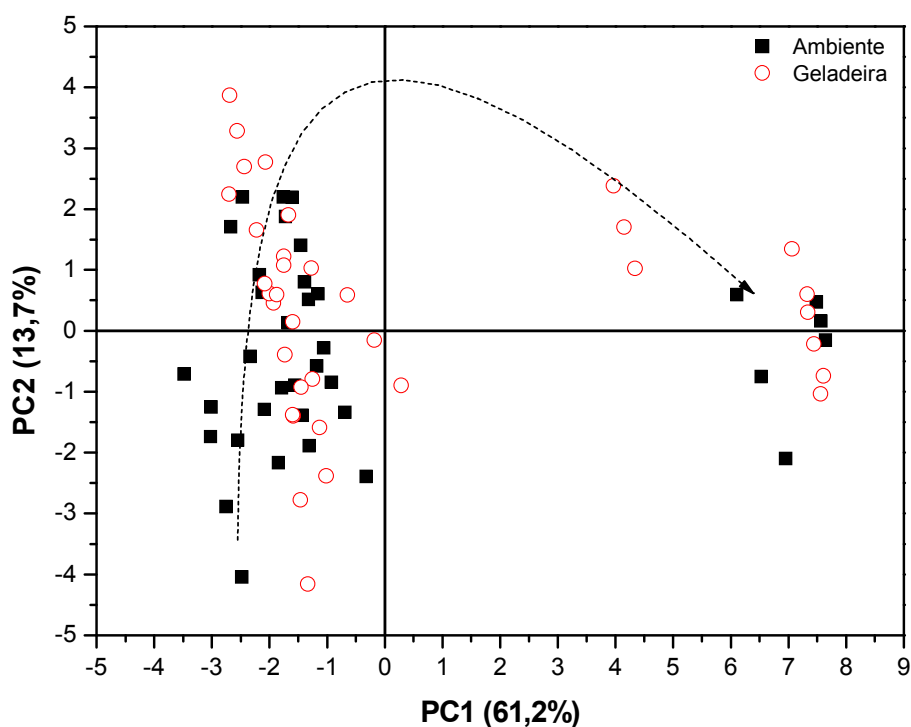


Figura 4.57 Diagrama de PCA em função do tempo de degradação do suco.

Os dados da Figura 4.58 mostram que, para o suco armazenado em geladeira, não aconteceram alterações significantes para o período de três dias; porém quando o suco é armazenado à temperatura ambiente, de cerca de 25°C, percebe-se que já há uma degradação significativa nesse período. De acordo com as informações fornecidas pelo fabricante, este suco deve ser consumido em até três dias se armazenado na geladeira, ou seja, a temperaturas de até 5°C.

Alterações por ação microbiana foram verificadas a olho nu para o suco deixado à temperatura ambiente por mais que três dias, constatando-se a formação de várias colônias de fungos, visíveis a olho nu, sobre a superfície do suco armazenado em béquer. A ação microbiana bem como os outros fatores degradativos como decomposição do ácido ascórbico e da pectinestearase (vide item 2.5.5), são fatores que contribuem para alterações físico-químicas nos sucos. Essas mudanças, por exemplo, aumentam a acidez do suco que por sua vez causam uma mudança detectável pelos sensores.

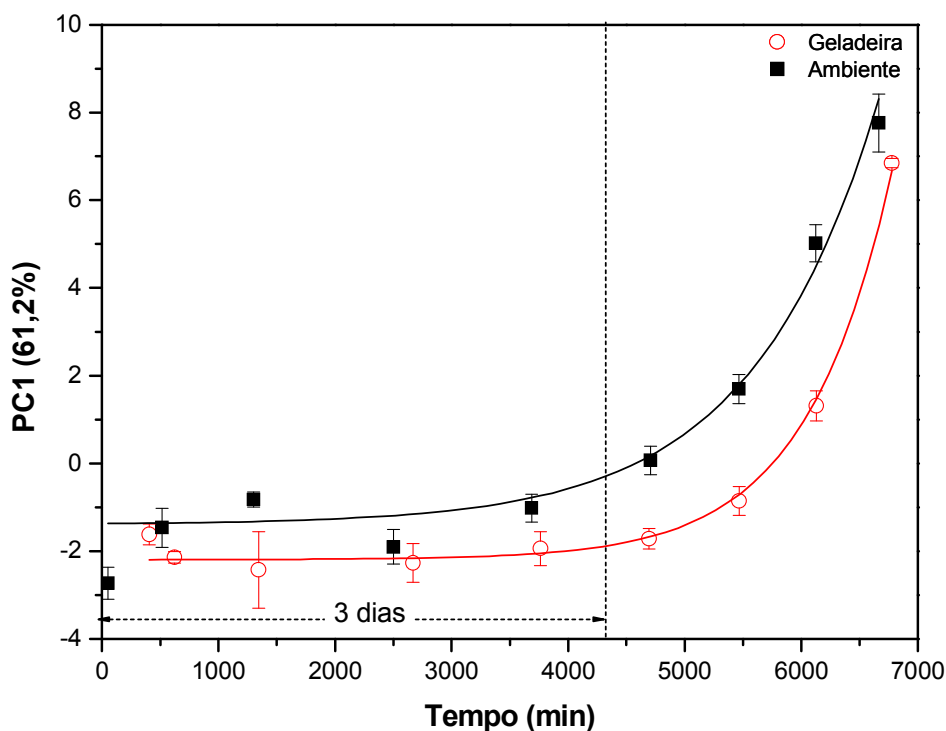


Figura 4.58 Gráfico de PC1 (proporcional ao nível de degradação) em função do tempo de armazenamento em geladeira e à temperatura ambiente para suco de laranja da marca Maguari.

Para mostrar a adequação dos materiais sensoativos em análises de suco de laranja, um arranjo contendo apenas cinco sensores foi montado de acordo com a seguinte configuração:

- Sensor 1: MEI sem filme;
- Sensor 1 eletrodo sem filme;
- Sensor 2 5 bicamadas de PAni/PSS em DMAc;
- Sensor 3 5 bicamadas de PAni/PSS em DMF;
- Sensor 4 filme depositado por “casting” de PAni em DMAc;
- Sensor 5 filme depositado por “casting” de PAni em DMF.

Este arranjo conseguiu diferenciar entre diversos tipos de sucos (Figura 4.59) e avaliar a degradação de sucos de laranja da marca Salute, à temperatura ambiente ou em geladeira, de modo semelhante ao arranjo contendo 18 unidades sensoriais (Figura 4.60) [162]. Observa-se que o arranjo de sensores conseguiu detectar o processo degradativo e diferenciar as

condições de armazenamento. Neste mesmo gráfico, é possível observar também que o valor de PC1 praticamente estabiliza para tempos acima de 24 horas que é o prazo de consumo recomendado pelo fabricante do suco Del Valle, ou seja, os resultados da cinética de degradação estão de acordo com as especificações de consumo do suco.

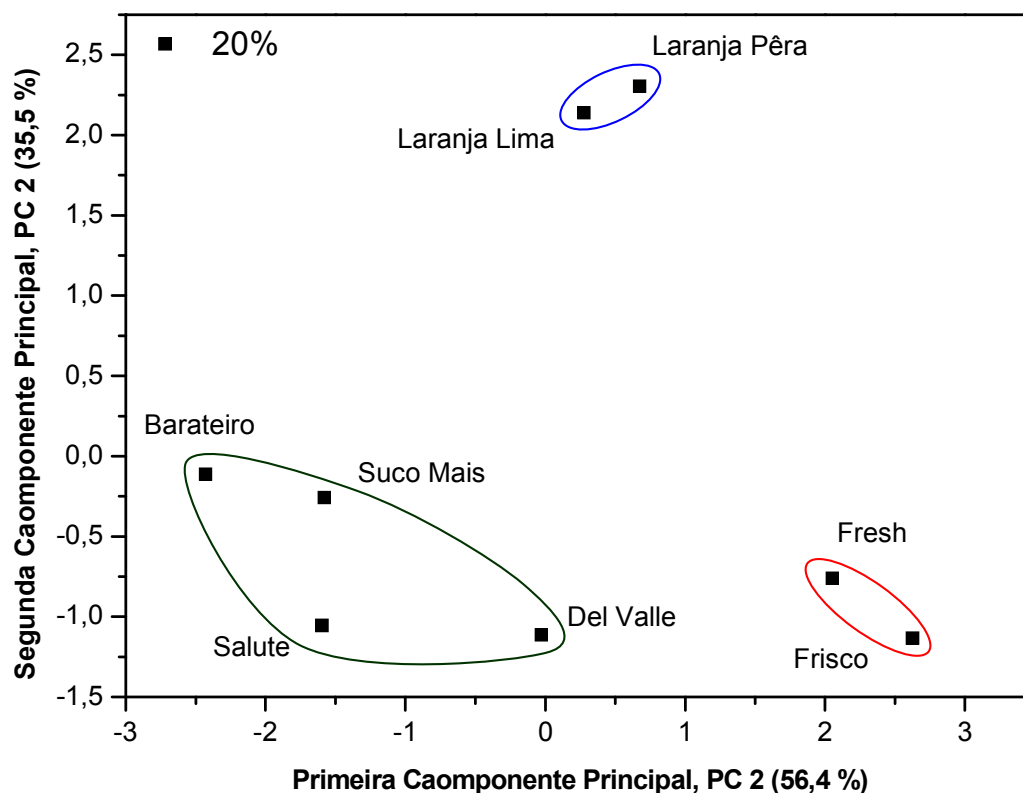


Figura 4.59 Diagrama de Diagrama de PCA dos sucos de laranja naturais (laranja lima e laranja pêra), artificiais (Fresh e Frisco) e prontos para beber (Del Valle, Barateiro, Salute e Suco Mais).

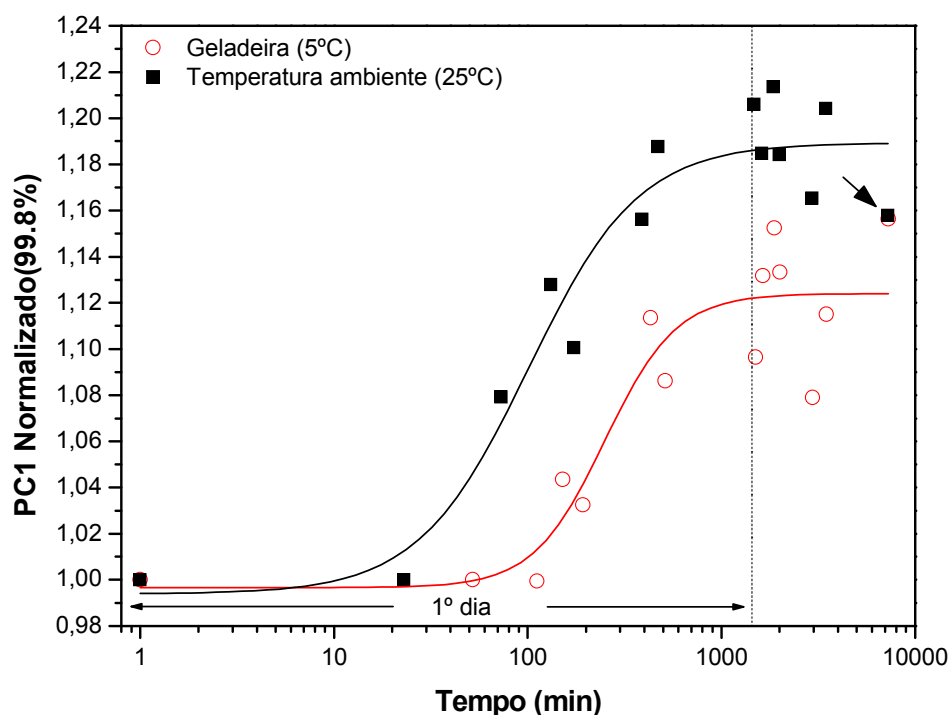


Figura 4.60 Evolução da primeira componente principal (PC1) em função do tempo de degradação e das condições de armazenamento para um suco de laranja pronto para beber.

Um detalhe interessante a se observar nessa figura é que há uma tendência nos valores de PC1 de convergir para um único ponto (vide seta na Figura 4.60), indicando que para tempos longos o nível de degradação é independente do meio de armazenamento, provavelmente, pelo estagio avançado de degradação [162].

A possibilidade de diferenciar sucos e detectar processos degradativos com um arranjo de apenas cinco unidades sensoriais mostra que os sensores desenvolvidos para estudos com sucos de laranja são adequados para tal fim. Além disso, o uso de um número reduzido de sensores é econômica e financeiramente viável para redução de tempo de montagem das unidades sensoriais e produção de um protótipo comercial de preço acessível às pequenas e médias indústrias de suco de laranja.

Em resumo, os dados da análise de componentes principais (PCA) fornecem meios bastante significativos para que as características do paladar

dos sucos analisados sejam comparadas entre si. Além disso, o arranjo detectou e diferenciou a degradação dos sucos em função do tempo e das condições de armazenamento, indicando, portanto, que o uso de sensores de polímeros condutores pode ser um método útil no controle de qualidade em indústrias de suco de laranja.

5 CONCLUSÕES

Não há necessidade do uso de polimerização interfacial para obtenção de nanofibras de PAni. A estrutura obtida é dependente de fatores como concentração e proporção relativas dos reagentes (monômero, oxidante e dopante) e do meio de polimerização (orgânico ou aquoso).

A polimerização em meio aquoso produziu uma diversidade de morfologias (micro e nanofibras, tubos e esferas). Estruturas de formato de nanotubos parecem ser favorecidas pelo alto grau de dopagem (presença de dopante em excesso) e pela síntese em excesso de oxidante, enquanto esferas (micro e nanoesferas) parecem ser favorecidas pelo baixo grau de dopagem das cadeias e do meio reacional (água ou solvente orgânico).

A polimerização interfacial, quando comparada com a polimerização oxidativa comum, permitiu a obtenção de polímeros com estrutura muito mais regular (uniformidade de morfologia), fina e mais solúveis/dispersáveis em solventes orgânicos e inorgânicos.

Através do controle das condições de deposição (pH, concentração, tipo de dopante etc.) foi possível determinar a cinética de crescimento de filmes automontados e, conseqüentemente, se ter o controle do crescimento destes filmes usados como materiais sensoativos no conjunto de sensores desenvolvidos.

As mudanças na conformação do polímero em solução refletem-se diretamente na morfologia dos filmes, medida por AFM.

A morfologia e a rugosidade dependem não só do pH como também do tipo de dopante e do polímero envolvidos.

Os resultados tanto da cinética de deposição dos filmes quanto de AFM, permitem concluir que (embora a presença de partículas estranhas, entre outros fatores, influenciem nas características finais dos filmes) através do controle das condições de crescimento do filmes depositados nos microeletrodos interdigitados é possível controlar as características dos filmes (rugosidade, espessura e arquitetura) e, portanto, poder controlar suas propriedades sensoativas.

O método de reticulação para produção de filmes automontados de POEA alternados com a resina PF permitiu o desenvolvimento de filmes estáveis.

Os estudos de filmes (cinética de crescimento e caracterização morfológica por AFM) e de sensores (número de camadas, tensão, frequência de operação, etc.) permitiram a determinação de condições otimizadas para deposição dos filmes sobre os MEI's e para as medidas com o arranjo de sensores.

O método desenvolvido para analisar a eficiência do filme permitiu, junto com o estudo da cinética de deposição, um melhor entendimento da relação estrutura-propriedade dos sensores.

Os dados de sensibilidade dos sensores para os vários analitos mostraram que o sensor com cinco bicamadas foi o que mais separou e foi mais sensível às substâncias analisadas.

O estudo da resposta temporal mostrou que o aumento na espessura do filme pode reduzir a velocidade de resposta do arranjo de sensores.

A resposta dos sensores depende do material usado no sensor e do tipo de analito. De modo geral, a resposta é dependente da combinação dos elementos sensoativos com o analito. Substâncias ionizáveis ou que sejam capazes de interagir química e fisicamente com a camada sensoativa, como NaCl, ACTR e quinino, são mais facilmente detectáveis. Já analitos como o álcool etílico e acetona (substâncias voláteis não polares) são de mais difícil detecção, por estes interagirem menos facilmente com os polímeros condutores.

Os mecanismos de alteração na resposta do sensor são principalmente de naturezas física e química. Os mecanismos de natureza química estão relacionados às propriedades de oxirredução do analito (sua capacidade para dopar/desdopar o polímero) e a interações de químicas como reconhecimento molecular. Os mecanismos de natureza física estão relacionados principalmente aos processos de adsorção/absorção do analito pelo polímero que provocam alterações físicas tais como inchamento e mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas. Neste sentido, rugosidade e

porosidade são fatores importantes por aumentar a área de contato entre o analito e o filme e, conseqüentemente, diminuir o tempo de resposta do sensor. Adicionalmente, o tamanho da molécula e a sua interação com o filme são fatores que podem ser favoráveis ou limitantes no processo de sensoriamento.

Os sensores usando CNT, apesar de não responderem em meio líquido, podem ser usados no *headspace* juntamente com sensores de nanofibras de POEA para análise de voláteis dos sucos formando um arranjo híbrido (língua e nariz eletrônicos) para o estudo de sucos de laranja.

O arranjo de sensores conseguiu detectar o processo degradativo e diferenciar as condições de armazenamento.

Apesar de um arranjo de 18 sensores ter sido usado no monitoramento de sucos, estudos também mostraram que é possível montar um arranjo com menos unidades sensoriais, por exemplo, cinco unidades, sem que haja comprometimento na capacidade do sensor em diferenciar entre os diversos sucos e estudar o degradação em meios diferentes. Além disso, o uso de um número reduzido de sensores é econômica e financeiramente viável para redução de tempo de montagem das unidades sensoriais e produção de um protótipo comercial de preço acessível às pequenas e médias indústrias de suco de laranja.

Os dados da análise de componentes principais (PCA) forneceram meios bastante significativos para que as características do paladar dos sucos analisados sejam comparadas entre si. Além disso, o arranjo detectou e diferenciou a degradação dos sucos em função do tempo e das condições de armazenamento, indicando, portanto, que o uso de sensores de polímeros condutores pode ser um método útil no controle de qualidade em cítricas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar como obter de maneira controlada os vários formatos de partículas usando a polimerização comum em meios diluídos, pois aplicações como microcircuitos eletrônicos, sensores em nanoescala podem ser factíveis a partir dessas nanoestruturas.

Usar técnicas como Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) para a investigação em escala nanométrica da orientação das cadeias ao longo de um tubo de PAni (CSA);

Estudar o efeito da estrutura das nanofibras de PAni nas propriedades sensíveis;

Estudar outros materiais sensíveis como enzimas específicas para detecção de teores de açúcares nos sucos;

Estudar outros componentes do suco em meio aquoso e dentro do próprio suco (através da adição *in situ* desses componentes);

Estudar possíveis efeitos sinérgicos e/ou supressivos entre algumas das substâncias que compõem o suco;

Estudar a separação entre os sucos pelos sensores através de outras ferramentas computacionais como lógica fuzzy e redes neurais artificiais;

Estudar o mecanismo de impressão molecular para fabricação de sensores mais específicos, para frutose, por exemplo, para ser usados em conjunto com os outros sensores;

Preparar um suco-padrão e usá-lo para calibração da resposta do sensor;

Desenvolver um sistema que permita medir a concentração de gases para avaliar quantitativamente a sensibilidade dos sensores aos analitos gasosos;

Comparar a capacidade de monitoramento da degradação e diferenciação entre sucos usando a fusão de sensores (língua e nariz eletrônicos).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HARSÁNYI, G. **Polymer films in sensor applications**. Lancaster: Technomic publishing co., 1995.
2. MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Sensing Applications of Conjugated Polymers. In: GRIMES, C. A.; DICKY, E. C. PISHKO, M. V. (Eds.). **Encyclopedia of Sensors**. v. 10. Stevenson Ranch: ASP, 2005, p.1-36.
3. JANATA, J. **Principles of chemical sensors**. New York: Plenum press, 1990.
4. EGGINS, B.R. **Chemical Sensors and Biosensors**. John Wiley & Sons: Chichester, 2004.
5. HASSE, G. **A laranja no Brasil**. Duprat & Lobe Propaganda: São Paulo, 1987.
6. A HISTORIA da laranja. In: ABECITRUS. **Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos**. Disponível em: <www.abecitrus.com.br>. Acesso em: 14 mai. 2003.
7. MARINO, M. K.; SCARE, R. F. Logística de distribuição de suco de laranja concentrado congelado como fator de vantagem competitiva. In: Seminário em Administração (SEMEAD) 4., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: USP/FEA, 1999, p.1-18.
8. MACHADO, M. A.; TEÓFILO SOBRINHO, J., A cadeia produtiva da citricultura in: CALDAS, R. A. (Ed.). **Agronegócio brasileiro**. Cap. 13. CNPq: Brasília, 1998, p. 177-188.

9. GARCIA, A. Citricultura: negócio consistente. **Agroanalysis**, p.38-41 dez. 2002/ jan. 2003.

10. BRANCO, A.; FRANÇA, L. Juices add value to production. **Brazil Now**, p. 17-19, nov. 2002

11. SOUZA, A. C. Frutas cítricas: singularidades do mercado. **Revista Preços Agrícolas**, p.8-10, mai./jul. 2001.

12. WEIER, T. E. *et al.* **Botany**: an introduction to plant biology. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, 1982, 720 p.

13. SALTVEIT, M. E. International carbon dioxide and ethylene levels in ripening tomato fruit attached and detached from plant. **Physiologia Plantarum**, v. 89, p.204-210, 1993.

14. CHANDRASEKHAR, P. **Conducting polymers: fundamentals and applications**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999.

15. TSUNG-TAN, T., SCHMITT, V. O., LUCAS, Q., ISZ, S. Electronic noses and electronic tongues. **LabPlus International**, p. 16-19, 2001.

16. TSUNG TAN, T., SCHMITT, V. O. ISZ, S., MARTIN, E. S. The electronic tongue: a timesaving tool for off-taste detection, bitterness masking study and gold reference assessment in the beverage industries. **European Food & Drink Review**, v. 3, p. 65-75, 2001.

17. GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G. G.; MATSUE, T. Chemical and Biological Sensors Based on Electrically Conducting Polymer. In: SKOTHEIM, T. A.; ELSERBAUMER, R. L.; REYNOLDS J. R. (Ed.)

Handbook of Conducting Polymers. Cap. 34. New York: Marcel Dekker, 1998, p.963-991.

18. PATERNO, L. G. **Fabricação e caracterização de filmes ultrafinos de poli(o-etoxianilina), visando a aplicação em sensores de gases**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
19. CIOSEK, P. **Electronic tongue /electronic nose**. Disponível em: <<http://csrg.ch.pw.edu.pl/prepapers/etong.html>>. Acessado em: 22 abril 2003.
20. PENZA, M., MILELLA, E., ALBA, M. B., VASANELLI, L. Selective NH₃ gas sensor based on Langmuir-Blodgett polypyrrole film. **Sensors and Actuators**, v. 40 B, p. 205-209, 1997.
21. PETTY, M. C. Gas sensing using thin organic films. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 10, p. 129-134, 1995.
22. TOKO, K. Taste with global selectivity. **Materials Science and Engineering**, Part C, v. 4, p. 69-82, 1996.
23. TOKO, K. Electronic sensing of tastes. **Electroanalysis**, v. 10, n. 10, p. 657-669, 1998.
24. TOKO, K. A taste sensor. **Measurement Science and Technology**, v. 9, p. 1919-1936, 1998.
25. TOKO, K. Electronic tongue. **Biosensors and Bioelectronics**, n. 13, p. 701-709, 1998.

26. TOKO, K. Taste sensor. **Sensors and Actuators**, part B, v. 64, p. 205-215, 2000.
27. GILBERTSON, T. A.; DAMAK, S.; MARGOLSKEE, R. F. The Molecular Physiology of Taste Transduction. **Current Opinion in Neurobiology**, v. 10, n. 4, p. 519-527, 2000.
28. KINNAMON, S. C. A Plethora of Taste Receptors. **Neuron**, v. 25, p. 507–510, 2000.
29. LINDEMANN, B. Receptors and transduction in taste. **Nature**, v. 413, p. 219-225, 2001.
30. KELLER, P. E. *et al.* Electronic noses and their applications. IEEE Northcon/Technical applications conference TAC'95, 1995. Portland. **Proceedings...**Portland: IEEE , 12 oct. 1995.
31. DI NATALE, C. *et al.* The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose. **Sensor and Actuators**, part B, p. 26-31, 2001.
32. TALAIE, A.; ROMAGNOLI, J. A. Application of artificial networks to the real-time operation of conducting polymer sensors: a patter recognition approach. **Synthetic Metals**, v. 82, p. 27-33, 1996.
33. TALAIE, A. conducting polymer based ph detector: a new outlook to pH sensing technology. **Polymer**, v.38, n. 5, p. 1145-1150, 1997.
34. YAMAUCHI, K.; OOTA, M.; ISHII, N. A self-supervised learning system for pattern recognition by sensory integration. **Neural Network**, v. 12, p. 1347-1358, 1999.

35. DAPONTE, P.; GRIMALDI, D.; MICHAELI, L. Design method of analog neural networks for pre-processing in measurement sensors. **Measurement**, v. 24, p. 109-118, 1988.
36. HAUGEN, J.-E.; KVAAL, K. Electronic nose and artificial neural network. **Meat Science**, v. 49, n. suppl. 1, p. S273-S826, 1988.
37. SHARDA, R.; WANG, J. Neural networks and operations research/management science. **European Journal of Operational Research**, v. 93, p. 227-229, 1996.
38. VLASOV, Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A. Electronic tongues and their analytical application. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 136-146, 2002.
39. RIUL, Jr., A. *et al.* Artificial taste sensor: efficient combination of sensors made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer. **Langmuir**, v. 18, p. 239-245, 2002.
40. LEGIN, A. *et al.* Tasting of beverages using an electronic tongue. **Sensors and Actuators**, v. 44 B, p. 291-296, 1997.
41. WINQUIST, F.; WIDE, P.; LUNDSTRÖM. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, p. 21-31, 1997.
42. WINQUIST, F.; KRATZ-RÜLCKER, C.; WIDE, P.; LUNDSTRÖM, I. Monitoring the freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry. **Measurement Science and technology**, v.9, p. 1937-1946, 1988.

43. WIDE, P.; WINQUIST, F.; BERGSTEN, P.; PETRIU, E. M. The human-based multisensor fusion method for artificial nose and tongue sensor data. **IEEE transactions on instrumentation and measurement**, v. 47, n.5, p. 1072-1077, 1998.
44. WINQUIST, F.; HOLMIN, S.; KRATZ-RÜLCKER, C.; WIDE, P.; LUNDSTRÖM, I. A hybrid electronic tongue. **Analytica Chimica Acta**, v. 406, p. 147-157, 2000.
45. BORATO, C. E. **Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicação em sensores**. 2002. Dissertação (Mestrado na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
46. CONSOLIN FILHO, N. **Desenvolvimento de novos materiais para detecção de pesticidas**. 2003. Tese (Doutorado na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
47. EMBRAPA. Unidade de Apoio, Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (São Carlos-SP). RIUL Jr., A. *et al.* **Sensor a base de plásticos condutores e lipídios para avaliação de paladar de bebidas**. PI 0103502-9, [200?].
48. EMBRAPA. Unidade de Apoio, Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (São Carlos-SP). VENÂNCIO, E.C. *et al.* **Sensor para análise de misturas por seletividade global e seu uso em sistema sensorial**. INPI fev. 2002.

49. EMBRAPA. Unidade de Apoio, Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (São Carlos-SP). MATTOSO, L.H.C. *et al.* **Sensor for the analysis of mixtures by global selection and its use in a sensor system.** PI = 0103502-9 fev. 2002.
50. FIRMINO, A. **Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de cafés.** 2002. Dissertação (Mestrado na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
51. RIUL, Jr., A. *et al.* An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 109-116, 2003.
52. SKOTHEIM, T., ELSNBAUMER, R., REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers.** New York: Marcel Decker, 1988.
53. RUBNER, M. F.; SKOTHEIM, T. A. Controlled molecular assemblies of electrically conductive polymers. in: BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R. (Ed.). **Conjugated Polymers: the novel science and technology of highly conducting and non-linear optically active materials.** Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, p. 363–403, 1991.
54. DHANABALAN, A.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, Jr., O. N. Langmuir monolayers and Langmuir – Blodgett films of conducting polymers. **Current Trends in Polymer Science**, v. 5, p.19–39, 2000.
55. BYKOV, V. A. Langmuir-Blodgett films and nanotechnology. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 11, n. 9, p. 923–932, 1996.
56. DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232 –1237, 1997.

57. PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 24, n. 2, p. 228 – 235, 2001.
58. LVOV, Y. M. **Lectures on thin film nanofabrication by alternate adsorption of polyions, nanoparticles and proteins**, Institute for Micromanufacturing, Louisiana Tech University, Ruston, USA, 2003
59. LI, D.; JIANG, Y.; WU, Z.; CHEN, X.; LI, Y. Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors. **Sensors and actuators**, v. 66B, p. 125–127, 2000.
60. BHUSHAN, B.; LIU H. Self-Assembled Monolayers for Controlling Adhesion, Friction and Wear, Cap. 21, p. 831-860, in: BHUSHAN, B. (Ed.) **Springer Handbook of Nanotechnology**. Springer-Verlag: Berlin, 2004.
61. LI, D.; JIANG, Y.; WU, Z.; CHEN, X.; LI, Y. Fabrication of self-assembled polyaniline films by doping-induced deposition. **Thin Solid films**, v.360, p.24-27, 2000.
62. SELAMPINAR, F. *et al.* A conducting composite of polypyrrole II. As a gas sensor. **Synthetic Metals**, v. 68, p.109-116, 1995.
63. MACDIARMID, A. G. “Synthetic Metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**. v. 40, p. 2581 – 2590, 2001.
64. HUANG, J.; VIRIJI, S.; WEILLER, B. H.; KANER, R. B. Polyaniline nanofiber: facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 2, p. 314-315, 2002.

65. BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**. Springer-Verlag: Berlin, 2004.
66. MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia, in: DURÁN, N. C.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Eds.). **Nanotecnologia: introdução preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. cap.1. Artliber: São Carlos, 2006 (no prelo).
67. NORRIS, I. D.; SHAKER, M. M.; KO, F. K.; MACDIARMID, A. G. Electrostatic fabrication of ultrathin conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. **Synthetic Metals**, v. 114, p. 109-114, 2000.
68. ANDREATTA, A.; CAO, Y.; CHIANG, J. C.; HEEGER, A. J. Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid. **Synthetic Metals**, v. 26, p. 383-389, 1988.
69. MACDIARMID, A. G. *et al.* Electrostatically-generated nanofibers of conducting polymers. **Synthetic metals**, v. 119, p. 27-30, 2001.
70. DÍAZ-DE-LEÓN, M. J.; PINTO, N. J. Electro spinning of polyaniline and polyaniline/(polystyrene and polyethylene oxide) blends. In: the national conference on undergraduate research (NCUR) 2001. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, mar.15-17, 2001.
71. TORRES, B. PINTO, N. J. Ultrathin fibers of polystyrene dissolved in tetrahydrofuran prepared using the electrospinning method. In: the national conference on undergraduate research (NCUR) 2001. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, mar.15-17, 2001.

72. SARNO, D.M.; MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A.G. Controlled interconversion of semiconducting and metallic forms of polyaniline nanofibers. **Synthetic Metals**, v.148, p.237–243, 2005.
73. LIU, J.; WAN, M. Synthesis, characterization and electrical properties of microtubules of polypyrrole synthesized by a template-free method. **Journal of Materials Chemistry**, v.11, p. 404-407, 2001.
74. HOPKINS, A. R.; SAWALL, D. D.; VILLAHERMOSA, R. M.; LIPELES, R. A. Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites. **Thin Solid Films**, v. 469–470, p. 304–308, 2004.
75. KING, R. C. Y.; ROUSSEL, F. Morphological characteristics of polyaniline nanofibers. **Synthetic Metals**, v.153, p. 337–340, 2005.
76. LI, G.; ZHANG, Z. Synthesis of Dendritic Polyaniline Nanofibers in a Surfactant Gel. **Macromolecules**, v. 37, p. 2683-2685, 2004.
77. HUANG, J.; KANER, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p.851-855, 2004.
78. ZHANG, Z.; WEI, WAN, Z. M. Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids. **Macromolecules**, v. 35, p. 5937-5942, 2002.
79. LANGER, J. J.; FRAMSKI, G.; GOLCZAK, S. Polyaniline micro- and nanofibrils. **Synthetic Metals**, v. 121, p. 1319-1320, 2001.

80. NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, n. 475, p. 1–15, 2003.
81. MANOHAR, S. **Research updates**. Department of Chemistry – University of Texas at Dallas, March 21, 2003.
82. HE, Y. Interfacial synthesis and characterization of polyaniline nanofibers. **Materials Science and Engineering**, v. B 122, p. 76–79, 2005.
83. ZHANG, X. CHAN-YU-KING, R.; JOSE, A.; MANOHAR, S. K. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v.145, p. 23–29, 2004.
84. HUANG, J.; KANER, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 43, p. 5817, 2004.
85. CHIOU, N. R.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization. **Advanced Materials**, v. 17, n.13, p. 1679, 2005.
86. LI, G.C. *et al.* Templateless and surfactantless route to the synthesis of polyaniline nanofibers. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n.17, p. 4012-4015, 2005.
87. HUANG, J.; VIRJI, S.; WEILLER, B. H.; KANER, R. B. Nanostructured Polyaniline Sensors. **European Journal of Chemistry**, v.10A, p.1314-1319, 2004.

88. VIRJI, S.; HUANG, J.; KANER, R. B.; WEILLER, B. H. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. **Nano Letters**, v. 4, p. 491-496, 2004.
89. LI, G.; MARTINEZ, C.; JANATA, J.; SMITH, J. A. ; JOSOWICZ, M. ; SEMANCIK, S. Effect of morphology on the response of polyaniline-based conductometric gas sensors: nanofibers vs. thin films. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, n.10, p. H44-H47, 2004.
90. NEVES, M. F.; NEVES, E. M.; VAL, A. M. Doces perspectivas do suco de laranja no mundo. **Gazeta Mercantil**, caderno interior paulista, opinião econômica, p. 2 de 22 de novembro de 1999.
91. FAVERET, P. *et al.*. Laranja. **Informe setorial do BNDS**, n. 7, p.1-5, 1996.
92. NEVES, M. F.; NEVES, E. M.; VAL, A. M. Canais de distribuição de suco de laranja: características, ameaças e oportunidades. **Revista Laranja**, v. 21, n.1, p. 1-28, 2000.
93. DALLA PRIA, M.; Fabricantes de sucos colhem bons frutos. **Brasil Alimentos**, n.6, p.16-18, Jan/Fev de 2001.
94. CORRÊA NETO, R. S.; FARIA, J. A. F.; Fatores que influem na qualidade do suco de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.1, p.153-161, Jan./Abr. 1999.
95. BADOLATO, G. G. **Tratamento térmico mínimo do suco de laranja natural: cinética da inativação da pectinesterase**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade de São Paulo, São Paulo.

96. SADLER, G. D.; PARISH, M. E.; WICKER, L. Microbial, enzymatic and chemical changes during storage of fresh and processed orange juice. **Journal of Food Science**, v.57, p.1187-1191, 1992.
97. TAVARES, J. T. Q. *et al.* Estabilidade do ácido ascórbico em suco de laranja submetido a diferentes tratamentos. **Magistra**, v.12, n.1/2, jan/dez, 2000.
98. SHIGEOKA, D. S. **Tratamento térmico mínimo do suco de laranja natural: estudo da viabilidade de armazenamento em latas de alumínio.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade de São Paulo, São Paulo.
99. AHMED, E. M.; DENNISON, R. A.; SHAW, P. E. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pump out orange juice components. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 26, n.2, p. 368-372, 1978.
100. AHMED, E. M.; DENNISON, R. A.; DOUGHERTY, R. H. SHAW, P. E. Flavor and odor thresholds in water of selected orange juice components. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 26, n.1, p. 187-191, 1978.
101. MOSHONAS, M. G.; SHAW, P. E. Changes in composition of volatile components in aseptically packaged orange juice during storage. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 37, p. 157-161, 1989.
102. VALIM, M. F.; ROSSI, E. A.; SILVA, R. S. F.; BORSATO, D. Sensory acceptance of a functional beverage based on orange juice and soymilk. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.6, n.2, p. 153-156, 2003.

103. CHOI, H. S.; SAWAMURA, M.; KONDO, Y. Characterization of the key aroma compounds of Citrus flaviculpus hort. Ex Tanaka by aroma extraction dilution analysis. **Journal of Food Science: Food Chemistry and Toxicology**, v. 67, n. 5, p. 1713-1718, 2002.
104. HAGENMAIER, R. D.; SHAW, P. E. Changes in volatile components of stored tangerines and other specialty citrus fruits with different coatings. **Journal of Food science: Food Chemistry and Toxicology**, v. 67, n. 5, p. 1742-1745, 2002.
105. BAXTER, I. A.; EASTON, K.; SCHNEEBELI, K.; WHITFIELD, F. B. High pressure processing of Australian navel orange juices: Sensory analysis and volatile flavor profiling. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, n.6, p. 372 – 387, 2005.
106. FARNWORTH, E. R. *et al.* Thermal processing, storage conditions, and the composition and physical properties of orange juice. **Food Research International**, v. 34, p. 25-30, 2001.
107. KYRIAKIDIS, N. B. Use of pectinesterase for detection of hydrocolloids addition in natural orange juice. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 497-500, 1999.
108. HINTERHOLZER, A.; SCHIBERLE, P. Identification of the most odor-active volatiles in fresh, hand-extracted juice of Valencia late oranges by odor dilution technique. **Flavor and Fragrance Journal**, v. 13, p. 49-55, 1998.
109. FELLERS, P. J.; JANGER, G.; POOLE, M. J. Quality of retail Florida-packed frozen concentrated orange juice as determined by consumers and physical and chemical analyses. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 5, p.1187-1190, 1986.

110. FAN, X.; GATES, R. A. Degradation of Monoterpenes in Orange Juice by Gamma Radiation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 2422-2426, 2001.
111. ATHANASOPOULOS, P. KYRIAKIDIS, N. B. GEORGITSANAKOU, I. Effect of Storage Temperature on the Degradation of Dimethoate in Fortified Orange and Peach Juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4896 – 4899, 2000.
112. J. G. DREHER, ROUSEFF, R. L.; NAIM, M. GC-Olfactometric Characterization of Aroma Volatiles from the Thermal Degradation of Thiamin in Model Orange Juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.3097-3102, 2003.
113. SHAW, P. E.; COLEMAN, R. L. Quantitative Composition of Cold-Pressed Orange Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 22, n. 5, p.785- 787, 1974.
114. NAGY, S.; NORDBY, H. E. The Effects of Storage Conditions on the Lipid Composition of Commercially Prepared Orange Juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.18, n. 4, p. 593- 597, 1970.
115. OZKAN, M.; KIRCA, A.; CEMEROGLU, B. Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices. **Food Chemistry**, n.88, p. 591–597, 2004.
116. MOSHONAS, M. G.; SHAW, P. E. Flavor evaluation of fresh and aseptically packaged orange juices. In: International Flavor Conference 5., 1987, Porto Karras. **Proceedings...** Porto Karras, Chalkidiki, Greece, p. 133-145, jul.1987.

117. MOSHONAS, M. G.; SHAW, P. E. Quantitative determination of 46 volatile constituents in fresh, unpasteurized orange juices using dynamic headspace gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 1525-1528, 1994.
118. D'AMICO, A. DI NATALE, C.; PAOLESSE, R. Portraits of gases and liquids by arrays nonspecific chemical sensors: trends and perspective. **Sensors and Actuators**, part B, v. 68, p. 324-330, 2000.
119. RUDNITSKAYA, A. *et al.* Quality monitoring of fruit juices using an electronic tongue. **Analytical Sciences**, v. 17 (supplement), p. 1309-1312, 2001.
120. CARVALHO, A. V.; RIOS, A. O.; VILAS BOAS, E. V. R. B.; LIMA, L. C. O. Influência da atmosfera modificada e do CaCl_2 sobre a qualidade pós-colheita de tangor 'murcote'. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v.25, n.4, p.909-916, jul./ago.; 2001.
121. GUADARRARA, A. *et al.* Array of conducting polymer sensors for the characterization of wines. **Analytica Chimica Acta**, v. 411, p. 193-200, 2000.
122. SUNDIC, T. MARCO, S. SAMITIER, J.; WIDE, P. Electronic tongue and electronic nose data fusion in classification with neural networks and fuzzy logic based models. **IEEE CNF**, p. 1474-1479, 2000.
123. YU, R.-Q.; ZHANG, Z.-R.; SHEN, G.-L. Potentiometric biosensors: aspects of the recent development. **Sensors and Actuators**, part B, v. 65, p. 150-153, 2000.

124. RONG, L.; PING.; W.; WENLEI, H. A novel method for wine analysis based on sensor fusion technique. **Sensors and Actuators**, part B, v. 66, p. 246-250, 2000.
125. PARTRIDGE, A. C.; JANSEN, M. L. ARNOLD, W. M. Conducting polymer-based sensors. **Materials Science and Engineering**, part C, v. 12, p. 37-42, 2000.
126. PING, W.; JUN, X. A novel recognition method for electronic nose using artificial neural network and fuzzy recognition. **Sensors and Actuators**, part B, v. 37, p.169-174, 1996.
127. O'CONNELL, P. J.; GORMALLY, C.; PRAVDA, M.; GUILBAULT, G. G. Development of an amperometric L-ascorbic acid (vitamin C) sensor based on eletropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, p. 239-247, 2001.
128. HARSÁNYI, G. Polymeric sensing films: new horizons in sensorics? **Sensors and Actuators**, part A, v. 46-47, p. 85-88, 1995.
129. HONG, H.-K. *et al.* Portable electronic nose system with gas sensor array and artificial neural network. **Sensors and Actuators**, part B, v. 66, p. 49-52, 2000.
130. AGBOR, N. E. PETTY, M. C.; MONKMAN, A. P. Polyaniline thin films for gas sensing. **Sensors and Actuators**, part B, v. 28, p. 173-179,1995.
131. SHAW, P. E. *et al.* Comparison of Headspace GC and Electronic Sensor Techniques for Classification of Processed Orange Juices. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.33, p.331-334, 2000.

132. STEINE, C.; BEAUCOUSIN, F.; SIV, C.; PEIFFER, G. Potential of semiconductor sensor arrays for the origin authentication of pure Valencia orange juices. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 49, p. 3151-3160, 2001.
133. TAN, E. S.; SLAUGHTER, D. C.; THOMPSON, J. F. Freeze damage detection in oranges using gas sensors. **Postharvest Biology and Technology**, v.35, p.177–182, 2005.
134. ANDO, Y.; ZHAO, X.; SUGAI, T.; KUMAR, M. Growing carbon nanotubes. **Materials Today**, p. 22-29, October 2004.
135. ALI, A. A. E. -F. **Carbon nanotube reinforced carbon nanocomposites fibrils by electrospinning**. 2002. D.Sc. Thesis (Materials Engineering) – Drexel University, Philadelphia.
136. PENZA, M.; ANTOLINI, F.; VITTORI-ANTISARI M. Carbon nanotubes-based surface acoustic waves oscillating sensor for vapor detection. **Thin Solid Films** v. 472, p. 246– 252, 2005.
137. HUANG, W.; HU, W.; SONG, J. Adsorptive stripping voltammetric determination of 4-aminophenol at a single-wall carbon nanotubes film coated electrode. **Talanta**, v. 61, p. 411-416, 2003.
138. ZHAO, Q.; NARDELLI, M. B.; LU, W.; BERNHOLC, J. Carbon Nanotube-Metal Cluster Composites: A New Road to Chemical Sensors? **Nano Letters**, v. 5, n.5, p. 847-851, 2005.
139. VALENTINI, L. *et al.* Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection. **Diamond and Related Materials**, v.13, p.1301-1305, 2004.

140. DAI, L. From Conducting Polymers to Carbon Nanotubes: A Revolution of Sensors Based on Architectural Diversity of the pi-Conjugated Structure. Part I. **Energieia**, v.16, n. 2, p.1-6, 2005.
141. VARGHESE, O. K. *et al.* Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. **Sensors and Actuators**, v. 81B, p.32-41, 2001.
142. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-metoxianiline). **Synthetic Metals**, v.64, p. 1-11, 1994.
143. LEE, J. K.; KIM, D. Y. KIM, C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, v.74, p. 103-106, 1995.
144. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th Edition, John Wiley-Interscience: Hoboken, 2004.
145. KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. **International Semiconductors**, p. 94–99, 1984.
146. IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry). **Compendium of Chemical Terminology**. 2nd Edition, 1997.
147. MAYER, R. G.; DRAGO, R. S. Interpretation of Isosbestic Points. **Inorganic Chemistry**. v. 15, n. 8, 1976, p. 2010
148. ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 5th Edition. Oxford: Oxford University Press, 1994.

149. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ª ed. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1976.
150. DECHER, G. Polyelectrolyte Multilayers: na Overview, Cap.1. in: DECHER, G. SCHLENOFF, J. B. (Eds.) **Multilayer Thin Films – Sequential Assembly of Nanocomposite Materials**. Wiley – VCH: Weinheim, 2003, p.1-46.
151. MELLO, S. V.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA Jr.; O. N. LB films of parent polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.102, p. 1433-1434, 1999.
152. LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. Adsorption and Ion Exchange, Section 16 in: PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. McGraw-Hill: New York, 1999.
153. MEDEIROS, E. S. *et al.* Curing Behavior of a Novolac-Type Phenolic Resin Analyzed by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, n. 6, pp.1678-1682, 2002.
154. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª ed. Editora da Unicamp: Campinas, 1995.
155. BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A.; **Estatística Básica: métodos quantitativos**. Atual Editora: São Paulo, 1993.
156. SHIMODA, H.; FLEMING, L.; HORTON, K.; ZHOU, O. Formation of macroscopically ordered carbon nanotube membranes by self-assembly. **Physica**, v. 323B, p. 135-136, 2002.

157. ZENG, B.; HUANG, F. Electrochemical behavior and determination of fluphenazine at multi-walled carbon nanotubes/(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane bilayer modified gold electrodes. **Talanta**, n. 64, p. 380–386, 2004.
158. KHARE, R.; BOSE, S. Carbon Nanotube Based Composites- A Review, **Journal of Minerals and Materials: Characterization and Engineering**, v. 4, n.1, p. 31-46, 2005
159. MONTHIOUX, M. *et al.* Introduction to Carbon Nanotubes, Cap. 3, p.39-98, in: BHUSHAN, B. (Ed.). **Springer Handbook of Nanotechnology**. Springer-Verlag: Berlin, 2004.
160. REYNHOUT, X. E. E. **The Wondrous World of Carbon Nanotubes: a review of current carbon nanotube technologies**, Eindhoven University of Technology, 27 feb. 2003, 96p.
161. ARSHAK, K. *et al.* A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, pp. 181-198, 2004.
162. MEDEIROS, E. S. *et al.* An artificial taste sensor made of conjugated polymer nanofibers for beverages quality assessment. **Anais...** 11th National Symposium on Olfaction and Electronic Nose, ISOEN '05, April 13-15, 2005, Barcelona, Espanha. p. 180-184.
163. FRANK, M. *et al.* Quality tests of electronic noses: the influence of sample dilution and sensor drifts on the pattern recognition for selected case studies. **Sensors and Actuators**, v. 65 B, p. 88–90, 2000.

164. ROICHMAN, Y. *et al.* Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene. **Synthetic Metals**, v. 98, p. 201–209, 1999.
165. MEDEIROS, E. S. *et al.* Double interfacial polymerization: a new method to obtain *in situ* conducting polymer composites, em preparação.
166. YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 2nd ed. CRC Press: Boca Raton, 2000.
167. SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**, 2nd ed. Wiley-Interscience: New York, 1992.
168. BILLMEYER, Jr.; F.W. **Textbook of polymer science**. 3rd ed. Wiley-Interscience: New York, 1984.
169. STEIJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline: preparation of a conducting polymer. IUPAC technical report. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.
170. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, oxidation states. In: SALAMONE, J. C. (Ed.). **Polymeric Materials Encyclopedia**. v. 7, CRC Press: Boca Raton, 1996, p. 5505-5513.
171. WANG, P. C.; HUANG, Z.; MACDIARMID, A. G. Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hidrophilicity of the substrate surface. **Synthetic Metals**, v. 101, 1999, p.852-853.
172. ANGELOPOULOS, M.; DIPIETRO, R.; ZHENG, W. G.; MACDIARMID, A. G. Effect of selected parameters on solution properties and morphology of

- polyaniline and impact on conductivity. **Synthetic Metals**, v. 84, p.35-39, 1997.
173. BHAT, N. V.; SESHADRI, D. T.; PHADKE, R. S. Simultaneous polymerization and crystallization of aniline. **Synthetic Metals**, v.130, p.185-192, 2002.
174. RODRIGUES, P. C. *et al.* Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2213–2217, 2002.
175. TAMIRISA, P. A.; LIDDELL, K. C.; PEDROW, P. D.; OSMAN, M. A. Pulsed-Plasma-Polymerized Aniline Thin Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p.1317–1325, 2004.
176. STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M.; PRONEŠ, J. Protonation of Polyaniline with 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3602-3606, 2002.
177. STEJSKAL, J. *et al.* Poly(aniline-co-pyrrole): powders, films, and colloids. Thermophoretic mobility of colloidal particles. **Synthetic Metals**, v.146, p.29-36, 2004.
178. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**, 2nd ed. Saunders College Publishing: Fort Worth, 1996.
179. HATCHETT, D. W.; JOSOVICZ, M.; JANATA, J. Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 103 B, p. 10992-10998, 1999.

180. MATTOSO, L. H. C. Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados. 1993. **Tese...** (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
181. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388 – 399, 1996.
182. STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; RADHAKRISHNAN, N. Polyaniline dispersions. 2. UV-Vis absorption spectra. **Synthetic Metals**, n. 61, p. 225-231, 1993.
183. HOPKINS, A. R.; RASMUSSEN, P. G.; BASHEER, R. A. Characterization of solution and solid state properties of undoped and doped polyanilines from hexafluoro-2-propanol. **Macromolecules**, v. 29, p. 7838-7846, 1996.
184. HABA, Y. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in aqueous dispersion. **Synthetic Metals**, n.106, p. 59-66, 1999.
185. GOLÇALVES, D. *et al.* Poly (o-methoxyaniline): solubility, deprotonation – protonation process in solution and cast films. **Synthetic Metals**, v.90, 5-11, 1997.
186. BHATTACHARYA, A.; DE, A. Conducting composites of polypyrrole and polyaniline. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 24, p.141-181, 1996.
187. CHEVALIER, J. W.; BERGERON, J. Y.; DAO, L. H. Synthesis, characterization, and properties of poly(n-alkylanilines). **Macromolecules**, v. 25, n.13, p.3325-3331, 1992.

188. MOTHEO, A. J.; SANTOS Jr.; J. R.; VENÂNCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v.39, n.26, p. 6977-6982, 1988.
189. MATTOSO, L. H. C.; MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, p.1227-1234, 1995.
190. RAPOSO, M.; PONTES, R. S.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA Jr.; O. N. Kinetics of adsorption of poly(methoxyaniline) self-assembled films. **Macromolecules**, v.30, p. 6095-6101, 1997.
191. RAPOSO, M.; OLIVEIRA Jr. Adsorption mechanisms in layer-by-layer films. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 4, p. 2-14, 1998.
192. SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. **Macromolecules**, v. 33, p.4213-4219, 2000.
193. RUBNER, M. F. pH Controlled fabrication of polyelectrolyte multilayers: assembly and applications, Cap.5. in: DECHER, G. SCHLENOFF, J. B. (Eds.). **Multilayer Thin Films – Sequential Assembly of Nanocomposite Materials**. Wiley – VCH: Weinheim, 2003, p.133-153.
194. WHITTEN, K. W.; DAVIS, R. E.; PECK, M. L. **General chemistry with qualitative analysis**. 5th ed. Saunders College Publishers: Forth Worth, 1996.
195. CONSOLIN-FILHO, N.; MEDEIROS, E. S.; TANIMOTO, S. T.; MATTOSO, L. H. C. Sensors of conducting polymers for detection pesticides

- in contaminated water. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS (ISE), 12., 2005. **Proceedings...** Salvador: IEEE, 2005, p.424-427.
196. PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different dopants on the adsorption, morphology, and properties of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p.1309-1316, 2002.
197. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1994.
198. ZHANG, X. et al. The chemistry of novolac resins. 3: ^{13}C and ^{15}N NMR studies of curing with hexamethylenetetramine. **Polymer**, v. 38, n. 23, p. 5835-5848, 1997.
199. MEDEIROS, E. S. Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos de juta/algodão. **Dissertação...** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). UFSCar: São Carlos, 2002. 117p.
200. COSTA, L. et al. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p. 23-35, 1997.
201. MANFREDI, L. B. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. **Polymer**, v.40, p.3867-3875, 1999.
202. MA, M. C.-C. et al. Pultruded fiber reinforced novolac type phenolic composites: processability, mechanical properties and flame resistance. **Composites**, v. 28A, p. 895-900, 1997.

203. STOYE, D. Phenolic resins. In: STOYE, D.; FREITAG, W. (Ed.). **Resins for coatings: chemistry, properties and applications**. Munich: Hanser Publishers, 1996. p.123-158.
204. ZHANG, X.; SALOMON, D. H. The chemistry of novolac resins: reaction pathways studied via model systems of ortho-hydroxybenzylamine intermediates and phenol. **Polymer**, v. 39, n. 24, p. 6153-6162, 1998.
205. MEDEIROS, E. S. *et al.* Atomic force microscopy (AFM) studies of cured self-assembled films for chemical sensor applications. **Microscopy and Microanalysis**, 2006 (No prelo).
206. NOVOLACA. **Ficha técnica da resina fenol-formaldeído tipo novolaca** (CR-4871), Crios Resinas Industriais S/A, Rio Claro, SP, 2002.
207. LATHAN, R. C.; LINFORD, R. G. Ionic and electronic transport, in: Linford, R. G. (ed.), **Electrochemical science and technology of polymers**, v. 1, Elsevier Applied Science: London, p. 1-21, 1987.
208. MACDONALD, J. R.; **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**, Wiley-Interscience: New York, 1987.
209. MACDONALD, D. D. **Transient techniques in electrochemistry**. Plenum press:New York, cap.7, p. 229-272, 1977.
210. BOTT, A. W. Electrochemical techniques for the characterization of redox polymers. **Current separations**, v. 19, n. 3, p.71-75, 2001.
211. BOTT, A. W. AC Impedance electrochemistry. **Current Separations**, v. 11, n. 3/4, p.61-65, 1992.

212. HUNTER, T. B.; TYLER, P. S.; SMYRL, W. H.; WHITE, H. S. Impedance analysis of poly(vinylferrocene) films. **Journal of Electrochemical Society**, v. 134, n. 9, p. 2198-2204, 1987.
213. KU, C. C.; LIEPINS, R. **Electrical properties of polymers**: chemical principles. Munich: Hanser Publishers, 1987.
214. IGREJA, R.; DIAS, C. J. The role of the sensitive layer thickness on chemocapacitors. In: European sensor conference (Euroensors), 18., 2002, Rome. **Proceedings...** Rome: University Tor Vergata, 13-15 sep. 2002.
215. IGREJA, R.; DIAS, C. J. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. **Sensors and Actuators**, v.112A, p. 291–301, 2004.
216. USMANI, A. M.; AKMAL, N. (Eds.). **Polymers in Sensors**, ACS Symposium Series 690, ACS: Washington, 1996.
217. PERSAUD, K. C. Polymers for chemical sensing. **Materials Today**, p.38-44, April 2005.
218. MARSTON, N. J.; VINCENT, B. Adsorption kinetics of polymers in membranes: change of layer thickness with solvency. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 141, p.73–79, 1998.
219. SMITH, D. S.; MARGOLSKEE, R. F. Making Sense of Taste. **Scientific American**, Mar. 18, 2001.
220. PENG, S.; CHO, K. *Ab Initio* Study of Doped Carbon Nanotube Sensors. **Nano Letters**, v. 3, n. 4, p.513-517, 2003.

221. DAI, L. SOUNDARRAJAN, P. KIM, T. Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n.9, pp. 1753–1772, 2002.
222. ROY, R. K.; CHOWDHURY, M. P.; PAL A. K. Room temperature sensor based on carbon nanotubes and nanofibers for methane detection. **Vacuum**, v. 77, p.223-229, 2005.
223. CHO, W. S. ;MOON, S. I.; LEE, Y. D.; LEE, Y. H.; PARK, J.-H.; JU, B. K. Multiwall Carbon Nanotube Gas Sensor Fabricated Using Thermomechanical Structure. **IEEE Electron Device Letters**, v. 26, n. 7, p. 498-500, 2005.
224. BIENFAIT, M. *et al.* Thermodynamics and structure of hydrogen, methane, argon, oxygen, and carbon dioxide adsorbed on single-wall carbon nanotube bundles. **Physical Review**, v. 70 B, p.35401-35410, 2004.
225. PENZA, M.; ANTOLINI, F.; VITTORI-ANTISARI, M. Carbon nanotubes-based surface acoustic waves oscillating sensor for vapour detection. **Thin Solid Films**, n. 472, p. 246– 252, 2005.
226. VALENTINI, L.; CANTALINI, C.; ARMENTANO, I.; KENNY, J. M.; LOZZI, L.; SANTUCCI S. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection. **Diamond and Related Materials**, n.13, p.1301–1305, 2004.
227. LEE, C. Y.; STRANO, M. S. Understanding the dynamics of signal transduction for adsorption of gases and vapors on carbon nanotube sensors. **Langmuir**, v. 21, p.5192-5196, 2005.

228. ZHOU, Y.; FREITAG, M.; HONE, J.; STALL, C.; JOHNSON, A. T.; PINTO, N. J.; MACDIARMID, A. G. Fabrication and Electrical Characterization of polyaniline-based nanofibers with diameters below 30nm. **Applied Physics Letters**, v.83, p.3800,2003.
229. AMARAL, P. **Introdução à quimiometria**: um livro texto eletrônico 1996. Disponível em: <<http://www.dq.fct.unl.pt/qof/>>. Acessado em: 22 abr. 2003.
230. DHAWAN, S. K.; KUMAR, D.; RAM, M. K.; CHANDRA, S.; TRIVEDI, D. C. Application of conducting polyaniline as gas sensor material for ammonia. **Sensors and Actuators**, v. 40B, p. 99-103, 1997.
231. ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 12, p.11–20, 1974.
232. NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: conductive polymers. Sockholm: **Kuningl Veternskapsakademie**, p.1–16, 2000.
233. MATTOSO, L. H. C. Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade? **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 6 – 10, Jul/set, 1996.
234. SHIRAKAWA, H. *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, p.578–580, 1977.
235. STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. **Progress in Polymer Science**, v.23, p. 57–79, 1998.

236. CALLISTER JR.; W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
237. TECKTRENDS. **Conductive polymers**, Innovation 128 S.A.; Paris, 1988, 115p.
238. ZOPPI, M. A.; DE PAOLI, M. A.; Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v.16, n. 6, p. 560 – 569, 1993.
239. PRZYLUSKI, J. **Conducting Polymers-Electrochemistry**. Brookfield: Sci-Tech Publications, 1991.
240. APPEL, G.; BÖHME, O.; MIKALO, R.; SCHMEISSER. The polaron and bipolaron contribution to the electronic structure of polypyrrole films. **Chemical Physics Letters**, v. 313, p.411–415, 1999.
241. STAFSTRÖM, S. Electronic properties of heavily doped trans-polyacetylene, in: BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R. (Ed.). **Conjugated Polymers: the novel science and technology of highly conducting and non-linear optically active materials**. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, p.113-140, 1991.
242. FEAST, W. J. *et al.* Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer**, v.37, n. 22, p.5017 – 5047, 1996.
243. PRATER, C. B.; MAIVALD, P. G.; KJOLLER, K. J.; HEATON, M. G. Probing Nano-Scale Forces with the Atomic Force Microscope. **Digital Instrumens**, p.1-16, 1995.

244. ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM) in: **Handbook of Analytical Methods for Materials, Materials Evaluation and Engineering**. Londorn: Plymouth: p. 7-10,2001.
245. HERRMAN, P. S. P. et al. Microscopia de Varredura por Força: Uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** – Out/Dez, p.51-61, 1997.
246. TSUKRUK, V. L. Scanning Probe Microscopy of Polymer Surfaces. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 70, p. 430-467, 1997.
247. TAN, S.; SHERMAN JR., R. L.; FORD, W. T. Nanoscale Compression of Polymer Microspheres by Atomic Force Microscopy. **Langmuir**, v. 20, p.7015-7020, 2004.
248. DOMKE, J.; RADMACHER, M. Measuring the Elastic Properties of Thin Polymer Films with the Atomic Force Microscopy. **Langmuir**, v. 14, p.3320-3325, 1988.
249. EATON, P. et al. Combined Nanoidentation and Adhesion Force Mapping Using the Atomic Force Microscope: Investigation of a Filled Polysiloxane Coating. **Langmuir**, v. 18, p.100011-10015, 2002.
250. MEURK, A. Force Measurements Using Scanning Probe Microscopy: Applications to advanced powder processing, The Brinell Centre, Inorganic Interfacial Engineering, Stockholm 2000, 87p.
251. HEINZ, W. F.; HOH, J. H. Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope. **Tibtech**, v.17, p.143-150, 1999.

252. ERLANDSSON, R.; APELL P. Progress in scanning probe microscopy: High resolution force microscopy and spectroscopy. **Current Science**, v. 78, n. 12, p.1445- 1457, 2000.
253. SYED ASIF, S. A.; COLTON, R.J.; WAHL, K.J. Nanoscale Surface Mechanical Property Measurements: Force Modulation Techniques Applied to Nanoindentation in: FROMMER, J.; OVERNEY, R. (Eds.). **Interfacial Properties on the Submicron Scale**, ACS Books, 2000.
254. ORÉFICE, R. L.; BRENNAN, A. Evaluation of the Interactions Between Polymeric Chains and Surfaces with Different Structures Performed by an Atomic Force Microscope. **Materials Research**, v.1, n.1, p. 19-28, 1988.
255. GOTSMANN, B.; ANCZYKOWSKI, B.; SEIDEL, C.; FUCHS, H. Determination of tip–sample interaction forces from measured dynamic force spectroscopy curves. **Applied Surface Science**, v.140, p. 314–319, 1999.
256. COX, D. R.; REID, N. **The theory of the design of experiments**. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC Press, 2000.
257. SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S; NASCIMENTO, M. S. **Tratamento de dados experimentais**. João Pessoa: Editora Universitária da UFPB, 1995.
258. BARROSO, L. P.; ARTES, R. **Análise Multivariada**, Apostila da 48ª reunião da RBRAS e 10º SEAGRO, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 7 a 11 de julho de 2003.
259. DILLON, W. R.; GOLDSTEIN, M. **Multivariate Analysis: Methods and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

260. HAWKINGS, D. M. **Topics in Multivariate Analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1982.

8 APÊNDICES

A.1 Polímeros Condutores

A.1.1 Histórico

Apesar de o primeiro polímero orgânico condutor (polianilina) ter sido obtido já na segunda metade do Século XIX, até o início da década de 1970 acreditava-se que os materiais orgânicos incluindo os polímeros se comportavam apenas como isolantes ou semicondutores, exceto alguns cristais orgânicos com valores de condutividade de até 10^2 S/cm . No início dessa mesma década, foi descoberto que o poli(nitreto de enxofre) – $(\text{SN})_x$ exibia valores de condutividade de $10\text{--}1730 \text{ S/cm}$ à temperatura ambiente e se comportava como supercondutor a temperaturas muito baixas ($\approx 0,26 \text{ K}$). Desde então muitos condutores orgânicos foram descobertos, porém o poliacetileno foi o primeiro polímero condutor que realmente projetou essa nova classe de materiais em escala mundial [63,213].

Em 1958 Natta e colaboradores prepararam o poliacetileno através da polimerização do acetileno na presença de hexano usando $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$ (Et=etil, Pr=propil) como catalisador. Embora o material resultante fosse altamente cristalino e de estrutura regular, este material era um pó de coloração preta, insolúvel, infusível e altamente oxidável. Em 1974, no Japão, H. Shirakawa, T. Ito e S. Ikeda [231] adaptaram o método Ziegler de polimerização (polimerização de alquenos pela inserção de uma molécula insaturada na ligação carbono–titânio da macromolécula em crescimento) para obter filmes bem definidos de poliacetileno.

Uma descoberta importante feita por Shirakawa foi que a polimerização do poliacetileno poderia ser efetuada na superfície de uma solução concentrada do catalisador num solvente inerte [231]. Esta metodologia produziu filmes de poli (cis-acetileno) com brilho metálico semelhante ao cobre ou, mudando o tipo de solvente e a temperatura de polimerização, filmes de

coloração prateada de poli (trans-acetileno) foram obtidos. No entanto, a condutividade desses filmes foi relativamente modesta, cerca de 10^{-8} – 10^{-7} e 10^{-3} – 10^{-2} S/m, respectivamente, para o poli(cis-acetileno) e o poli(trans-acetileno) [231,232].

Em 1975 os pesquisadores Dr. A. J. Heeger e Dr. A. G. MacDiarmid fizeram um trabalho em colaboração para estudar as propriedades do poli (nitreto de enxofre). Dois anos mais tarde Dr. MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa na Universidade de Tsukuba (Japão) e, em consequência daquela visita, voltou a sua atenção para o poliacetileno. Em 1977, durante uma visita do Dr. Shirakawa ao laboratório do Dr. MacDiarmid, na Universidade da Pensilvânia (EUA), esses pesquisadores juntamente com o Dr. Heeger conseguiram efetivamente juntar seus conhecimentos e demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em polímeros [233].

Ao modificar o poli (trans-acetileno) com iodo o filme produzido teve sua condutividade aumentada em cerca de sete ordens de magnitude. O trabalho final resultou num artigo inédito publicado em 1977, dando, portanto, origem aos polímeros condutores [234]. O reconhecimento final pelo trabalho desse grupo, por parte da comunidade científica internacional, culminou com a concessão do Prêmio Nobel de Química em 2000 aos Drs. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa.

Desde então muitos pesquisadores em todo o mundo vêm ingressando no estudo de polímeros condutores, descobrindo novos polímeros ou modificando outros já conhecidos. Como resultado dessa maratona científica, os polímeros que antes eram vistos apenas como materiais isolantes passaram a concorrer com materiais condutores em inúmeras aplicações. Dentre as várias aplicações tecnológicas pode-se citar fabricação de eletrodos para baterias recarregáveis, recobrimento de fibras têxteis para eliminação de cargas estáticas, blindagem eletrostática contra interferência magnética, transdutores para robótica, capacitores eletrolíticos, transistores de efeito de campo (FET's), dispositivos eletroluminescentes e sensores para gases e

líquidos. Novos avanços são atingidos a cada dia, por exemplo, a produção de nanofibras de polímeros condutores criou um elo entre essa classe de materiais e o campo promissor da nanotecnologia, aumentado ainda mais a possibilidade de construção de dispositivos eletrônicos em escala cada vez mais reduzida e da miniaturização e aumento na sensibilidade e capacidade dos dispositivos atuais [180,181,232,235].

A.1.2 Condução elétrica em polímeros

A condutividade é uma das propriedades físicas conhecidas que mais variam, cobrindo cerca de 32 ordens de magnitude e apresentando valores desde 10^{10} S/cm a 1K, para os melhores condutores, até cerca de 10^{-22} S/cm, para os melhores isolantes [213]. Os materiais condutores possuem condutividade da ordem de 10^5 S/cm. No outro extremo, os isolantes possuem condutividade entre 10^{-10} e 10^{-22} S/cm e os semicondutores têm condutividade intermediária, geralmente de 10^{-8} a 10^6 S/cm, vide Figura A.1 [63,236].

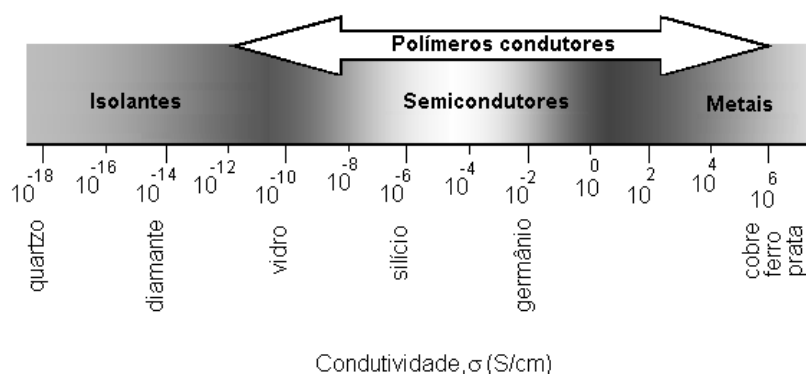


Figura A.1 Condutividade comparada entre os polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais [63].

Os polímeros condutores são constituídos por ligações duplas conjugadas que são responsáveis pela superposição das nuvens eletrônicas

contribuindo, portanto, para a condução. Estes passam de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação e/ou redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação ou redução na cadeia poliênica têm como consequência a formação de cargas deslocalizadas, positivas ou negativas, as quais são neutralizadas pela incorporação de íons (ânions ou cátions) denominados de dopantes.

O conceito de dopagem é o tema único, central, destacável e unificante que distingue os polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros. Durante o processo de dopagem um polímero orgânico, isolante ou semiconductor, contendo uma pequena condutividade, tipicamente na faixa de 10^{-10} a 10^{-5} S/cm, é convertido num polímero condutor que passa para regime condutor “metálico” com condutividade entre $1-10^4$ S/cm. A adição controlada de uma quantidade conhecida, normalmente baixa ($\leq 10\%$) e não estequiométrica resulta numa mudança dramática nas propriedades eletrônica, elétrica, magnética, ótica e estrutura na cadeia polimérica [63].

É importante saber que a dopagem de polímeros orgânicos não deve ser confundida com a dopagem de semicondutores inorgânicos, como a dopagem do silício por boro ou fósforo. A fração molar adicionada do dopante é muito maior no caso dos polímeros condutores, ou seja, tipicamente entre 10^{-2} e 10^{-1} mol/mol de monômeros, comparada com 10^{-5} – 10^{-8} , no caso de semicondutores inorgânicos. Diferentemente dos semicondutores, o dopante, que pode ser átomos ou moléculas, não substitui átomos da cadeia polimérica [237-239].

Na dopagem de polímeros, ocorre modificação química como reações de oxidação e/ou redução e o contra-íon (dopante) permanece na matriz polimérica [237]. O objetivo do dopante é adicionar ou remover elétrons para o polímero. Se um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero condutor tal como o poliacetileno ou polipirrol, a vacância gerada não se deslocaliza completamente, como seria esperado a partir dos estudos da teórica de bandas clássica.

Quando um elétron é removido localmente de um átomo de carbono formar-se-á então um cátion-radical, também conhecido como pôlaron, que é

localizado parcialmente por causa da força de atração coulômbica, em relação ao seu contra-íon e, parcialmente por causa de uma mudança local na geometria de equilíbrio desse cátion-radical relativa à molécula neutra. Por causa da atração coulômbica com relação à carga positiva, os contra-íons têm mobilidade baixa, dessa forma uma alta concentração de contra-íons é necessária para que um pôlaron possa se mover no campo próximo aos contra-íons [63,232]. Este comportamento explica porque um nível de dopagem maior é necessário para polímeros condutores, quando comparada com os semicondutores iônicos.

Através do ajuste controlado do nível de dopagem, a condutividade poderá ser ajustada para qualquer valor entre aquela do polímero não dopado, no estado isolante ou semicondutor, e do polímero completamente dopado, no estado condutor ou “metálico” [181,63].

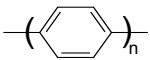
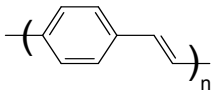
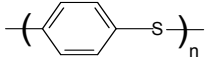
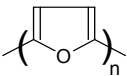
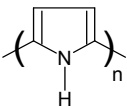
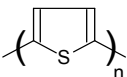
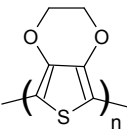
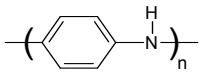
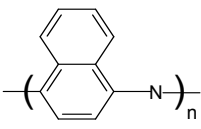
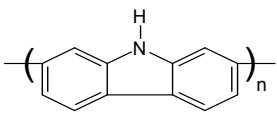
No estado dopado, a cadeia polimérica consiste de um sistema π deslocalizado, enquanto no estado não dopado o polímero pode ter uma estrutura conjugada, como no poli(trans-acetileno) que permanece na mesma forma não modificada, ou terá uma cadeia não conjugada como é o caso da polianilina que se torna verdadeiramente conjugada apenas depois da dopagem tipo-p ou não conjugada como a esmeraldina que se torna conjugada apenas depois da dopagem com ácido protônico.

A.1.3 Polímeros Condutores Utilizados Neste Trabalho

Atualmente existem muitos polímeros condutores reportados na literatura como, para alguns exemplos vide a Tabela A1. Nesta parte, porém, será feita apenas uma breve descrição dos polímeros condutores mais comuns, i.e., da polianilina, polipirrol e politiofeno. Além disso, a polianilina (e seu derivado poli(o-etoxianilina)) e o polipirrol foram os polímeros utilizados nesse trabalho de doutoramento. Esses polímeros foram escolhidos por sua

facilidade de síntese, baixo custo relativo e pelo conhecimento acumulado pelo grupo de polímeros condutores da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Tabela A1 Estrutura química de alguns dos polímeros condutores encontrados na literatura [2].

Nome do polímero	Estrutura química
<i>Trans</i> -poliacetileno – <i>trans</i> -PAC	
Poli(<i>p</i> -fenileno) - PPP	
Poli(<i>p</i> -fenileno-vinileno) - PPV	
Poli(sulfeto de <i>p</i> -fenileno) - PPS	
Polifurano - PFu	
Polipirrol- - PPy	
Politiofeno - PTh	
Poli(3,4-etileno dioxitiofeno) - PEDOT	
Polianilina - PANi	
Poli(amina-antraceno) - PAAthr	
Policarbazol - PCbz	

A.1.3.1 Polianilina

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma base (não dopada) consiste de unidades repetitivas alternadas pelas formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$), conforme ilustra a Figura A.2

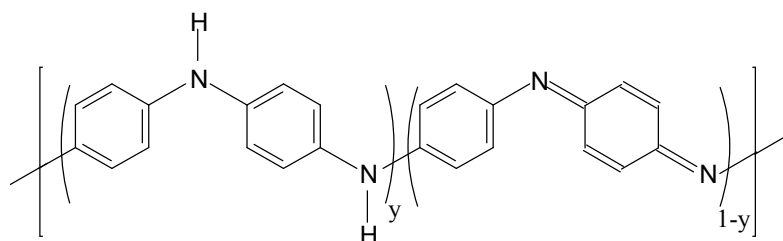


Figura A.2 Estrutura química generalizada da polianilina mostrando as formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$) [181].

As polianilinas podem existir em um numero de estados de oxidação bem definidos, cada um dos quais tem um nome que foi atribuído originalmente por Green e Woodhead [242]. Esses estados vão desde a forma completamente reduzida ($y=1$) – leucoesmeraldina (LEB), passando pelas formas parcialmente oxidada ($y=0,75$) – protoesmeraldina (PEB), semi-oxidada ($y=0,50$) – esmeraldina (EB), parcialmente reduzida ($y=0,25$) – nigranilina (NB) até a forma completamente oxidada ($y=0$) – pernigranilina (PNB), a Figura A.3 ilustra os estados de oxidação da polianilina a partir de octâmeros.

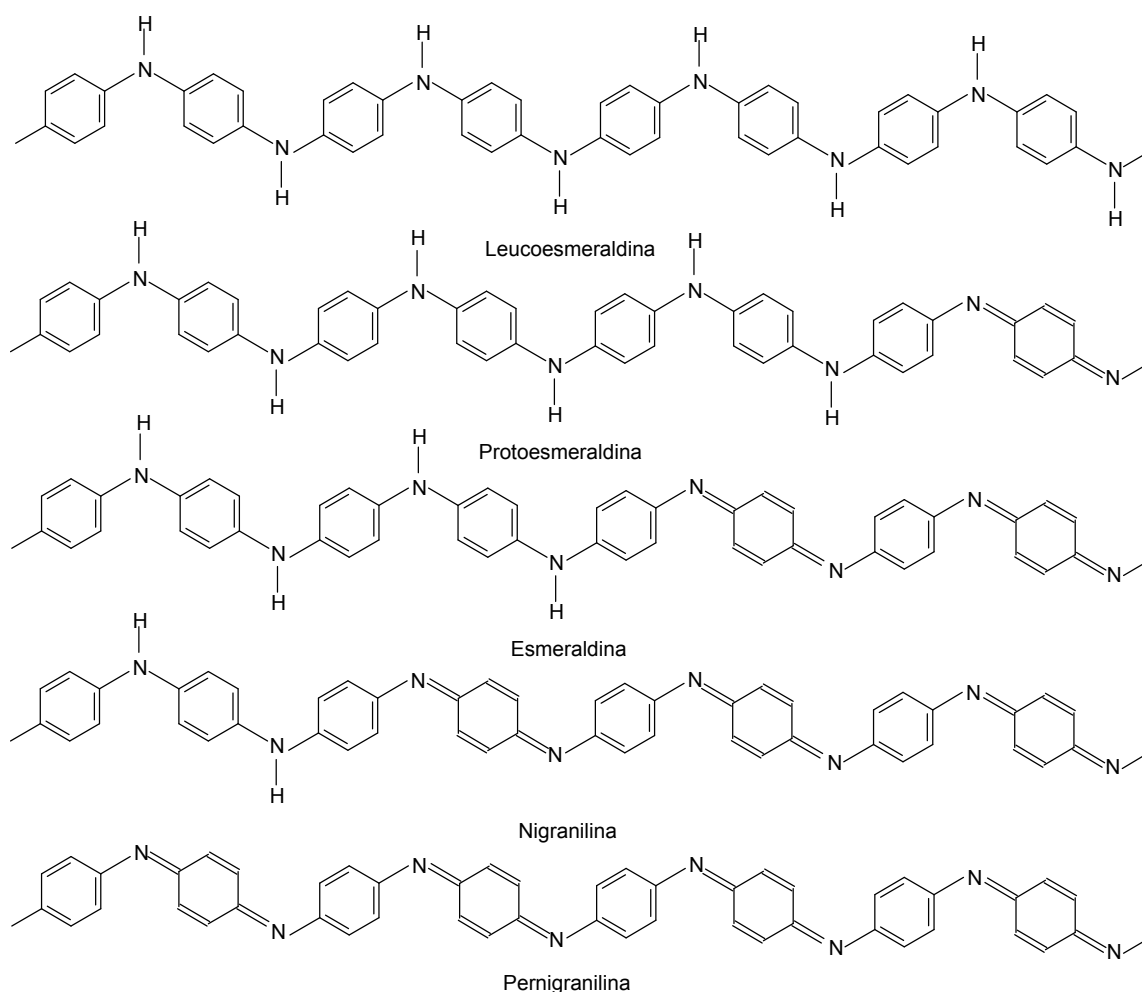


Figura A.3 Estados de oxidação da polianilina, ilustrados a partir de octômeros deste polímero.

Diferentemente dos poliaromáticos, o estado completamente oxidado da polianilina não é condutor. Na realidade, a polianilina torna-se condutora quando estados moderadamente oxidados (em particular a base esmeraldina) são protonados e portadores de carga são gerados [242]. É este processo, geralmente chamado de dopagem por protonação, que faz das polianilinas uma classe singular dentre os polímeros condutores. Os estados de oxidação diferentes da polianilina também podem ser gerados através da dopagem por agentes oxidantes como o iodo, mas a condutividade resultante é mais baixa do que quando a polianilina é dopada por protonação.

A polianilina pode ser sintetizada pelos métodos químico e eletroquímico. A síntese química tem como vantagens a produção de um polímero de alto peso molecular e de pureza elevada que pode ser obtido diretamente no estado dopado. Por outro lado, a síntese eletroquímica não necessita de agentes oxidantes nem de catalisadores, normalmente necessários na síntese química, com o adicional de o polímero poder ser obtido diretamente na forma de filmes finos. Entretanto, o polímero obtido possui menor massa molar, que lhe confere condutividade e resistência mecânica menores, além de ser menos adequado para o estudo das propriedades físicas [180,181].

Dentre os derivados da polianilina, os mais importantes são a poli(o-metoxianilina), poli(o-etoxianilina) e polianilina sulfonada. Estes polímeros são solúveis em vários solventes como dimetilformamida, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano e ácidos acético e sulfúrico [242,18]. Estes derivados da polianilina podem ser processados por métodos convencionais e outras técnicas de processamento como, por exemplo, a fiação por solução (solution spinning), Lagmuir-Blodgett (LB) e automontagem [180].

A.1.3.2 Polipirrol

O polipirrol (Ppy) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, através da oxidação química do pirrol. Porém, o primeiro artigo reportando a síntese e as propriedades condutoras desse polímero só foi publicado em 1968. Essa síntese foi realizada pelo método eletroquímico usando eletrodos de platina e uma solução de pirrol em ácido sulfúrico 0,1N. Melhorias através do uso de solventes orgânicos e eletrólitos deferentes fizeram da polimerização eletroquímica o método mais comumente empregado para a obtenção do polipirrol [239,242]. No entanto, o polipirrol também pode

ser obtido por síntese química. Neste caso, o número de variáveis experimentais é, portanto, bastante reduzido, uma vez que neste processo não se faz necessário o uso de células eletroquímicas nem de eletrodo. Numa síntese química típica, FeCl_3 anidro e pirrol, pré-purificado, para remover contaminantes cromóforos através de uma coluna de alumina, são usados numa razão molar de 2,33:1 (com FeCl_3 2.5M) em hidróxido de metila (MeOH) como solvente e agitado a 0°C por aproximadamente 20min. O produto é lavado com MeOH e seco em vácuo por cerca de 12h. O polímero obtido tem condutividade entre 20 e 100 S/cm. A Figura A.4 ilustra as formas isolante e condutora do polipirrol.

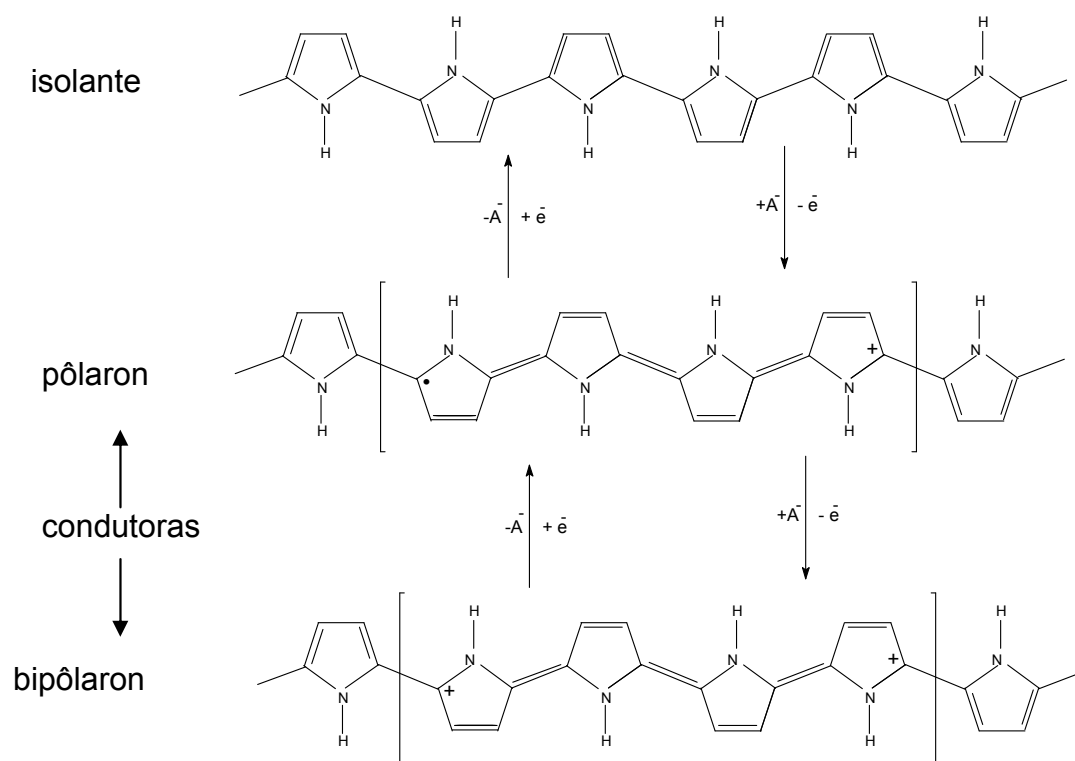


Figura A.4 Alternância entre os estados condutor e isolante do polipirrol [14].

O polipirrol e derivados, junto com as polianilinas, representam os polímeros condutores mais comumente investigados e em aplicações comerciais como baterias de lítio (Li/PPy), coberturas antiestáticas para

embalagens, sensores poliméricos, dispositivos fotoeletroquímicos para células solares, capacitores eletrolíticos, dispositivos eletrônicos como janelas inteligentes e LED's [237].

A.1.3.3 Politiofeno

O politiofeno (PTh) é um material de interesse considerável dentre os polímeros condutores. Do ponto de vista teórico, o politiofeno tem sido freqüentemente considerado como modelo para entender os mecanismos de transporte de cargas nos polímeros condutores com estado fundamental não degenerado, enquanto que por outro lado, sua alta estabilidade nos estados dopado e não dopado junto com sua versatilidade estrutural tem promovido seu uso em muitas aplicações em condutores, eletrodos, semicondutores orgânicos, sensores poliméricos, etc. O politiofeno, como muitos outros compostos poliaromáticos lineares, é insolúvel em solventes orgânicos devido à sua cadeia rígida. A falta de solubilidade assim como a processabilidade e os problemas relacionados à sua caracterização têm sido suplantados através da introdução de grupos laterais flexíveis nas posições 3 e 4 do anel aromático [242].

Este polímero pode ser obtido tanto por síntese química quanto por síntese eletroquímica [242]. O método mais comum de síntese química do politiofeno é a polimerização usando um derivado (di-Grignard) do tiofeno, através de acoplamento desse derivado com o catalisador à base de níquel, conforme ilustrado na Figura A.5.

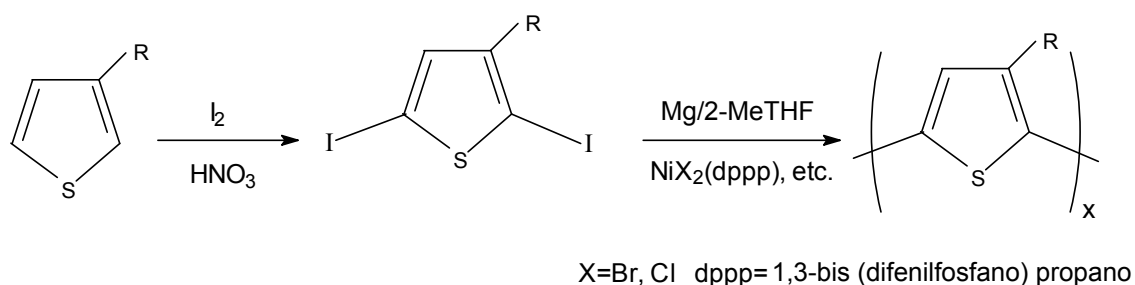


Figura A.5 Síntese química do politiofeno. Nesta figura A^- é o contra-íon dopante incorporado ao polímero durante o crescimento para balancear a carga na cadeia polimérica [14].

Os métodos de síntese química e eletroquímica podem ser usados igualmente para síntese de derivados do politiofeno. Esses derivados são solúveis numa vasta gama de solventes orgânicos, além de exibirem processabilidade boa, eles podem ser usados conjuntamente com outros polímeros formando blendas e compósitos com polímeros convencionais como PMMA, PVC, PS etc. Pelo controle das condições de síntese também pode-se sintetizar derivados nas configurações cabeça-cabeça, cabeça-cauda ou aleatória, ou seja, diferentes regioisômeros podem ser sintetizados [242].

Derivados como o poli(3-alciltiofeno) são os mais comuns. O poli(3-butiltiofeno) apresenta condutibilidade entre 1-5 S/cm; poli(3-deciltiofeno) de até 70 S/cm e filmes de poli(3-hexiltiofeno) a partir de solução têm condutibilidade na faixa de 27 S/cm e é aumentada para aproximadamente 200 S/cm para uma razão de estiramento de 500% [242].

A.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma forma de microscopia de varredura por sonda (SPM) onde uma pequena sonda ou agulha é movimentada através da superfície da amostra para se obter informações sobre essa superfície. As informações obtidas variam desde a simples topografia física até medidas das propriedades físicas (rugosidade, módulo elástico, dureza, etc.), magnéticas (domínios magnéticos, etc.) ou químicas (diferenças e composições de fases, etc.) do material analisado [243].

Os dados são coletados quando se faz uma varredura bidimensional (X-Y) através de um sistema piezelétrico tubular de movimentação com a sonda que possui uma ponta muito fina – menos de 100Å de diâmetro – e é posicionada na ponta de uma haste ou cantiléver (vide Figura A.6). Forças interatômicas entre a ponta da sonda e a superfície analisada fazem com que o cantiléver seja defletido quando a topografia ou as propriedades do filme mudam. Um sistema a laser, posicionado na parte posterior à ponta, mede as deflexões do cantiléver por reflexão do feixe e um detector de posição (PSD) capta as variações tridimensionais desse feixe que são convertidas num mapa topográfico ou em outras propriedades de interesse, através de um sistema de processamento de imagem através de computador. Imagens entre 100 x 100nm até 100 x 100µm podem ser obtidas [243-245].

Os principais modos de operação do microscópio de força atômica (AFM) são: contato, não contato, contato intermitente e força lateral. No modo contato, a sonda é varrida a uma força constante entre a amostra e sua ponta para obter a topografia da amostra. No modo não contato, a agulha está separada de 10 a 100 nm da superfície da amostra. Esse modo envolve forças de interação de longo alcance, como força de van der Waals, eletrostática e de dipolo magnético, minimizando a deformação da amostra, sobretudo aquelas consideradas como amostras moles, e conseqüentemente evitando a obtenção de uma imagem topográfica irreal. No modo contato intermitente, a sonda é oscilada através do sistema piezelétrico de forma a manter um contato mínimo

com a amostra por um breve intervalo de tempo. Esse modo permite obtenção de imagens de materiais muito macios como materiais biológicos, mapeamento de domínios ou fases no material, etc. No modo força lateral, o sistema mede a deflexão lateral da sonda quando esta é movimentada através da superfície no modo contato. As mudanças de deflexão laterais medem, de forma relativa, a força de fricção entre a superfície da amostra e a ponta da sonda [243-250].

As aplicações mais comuns da microscopia de força atômica são: determinação da topografia de filmes, medidas de rugosidade, propriedades elásticas do material em escala micro ou nanométrica, distribuição de fases e forças de adesão [243-255].

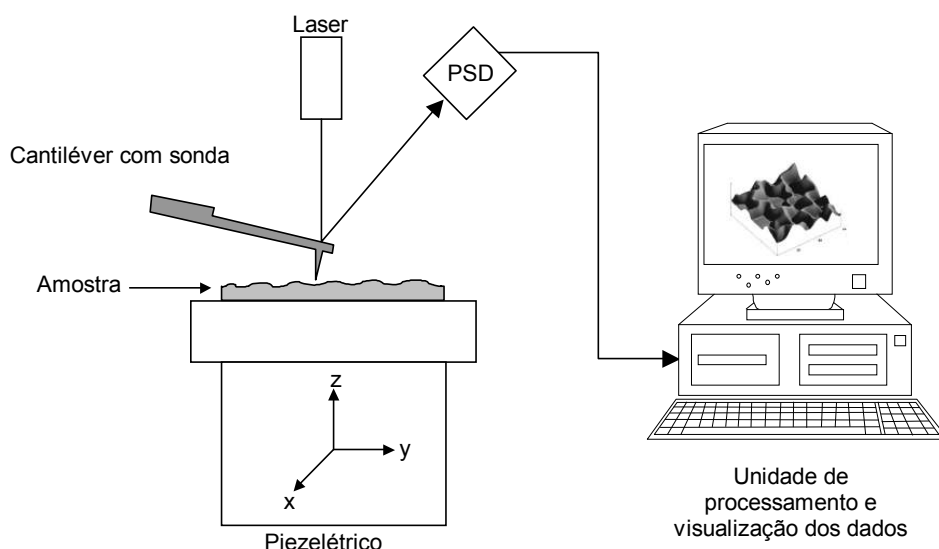


Figura A.6 Esquema ilustrativo do microscópio de força atômica (AFM).

A.2.1 Curvas de Força

A força de atração ou repulsão entre a superfície da amostra em análise e a ponta da sonda, medida por microscopia de força atômica (AFM), permite medir a resposta mecânica dessa superfície através de propriedades tais como elasticidade e dureza superficial, força de adesão entre a agulha e a superfície,

entre outros [246,247]. O procedimento consiste na aproximação da ponta da sonda, até que a sua ponta toque e deforme a superfície do filme, e no seu afastamento para a posição inicial, distante da superfície. Enquanto isso, o sistema mede a deflexão sofrida pelo cantiléver, ou equivalentemente a força exercida pela ponta da sonda no filme através da Lei de Hook ($F = k.x$), e registra em função do deslocamento em z (vide Figura A.7) [243,247,250,251].

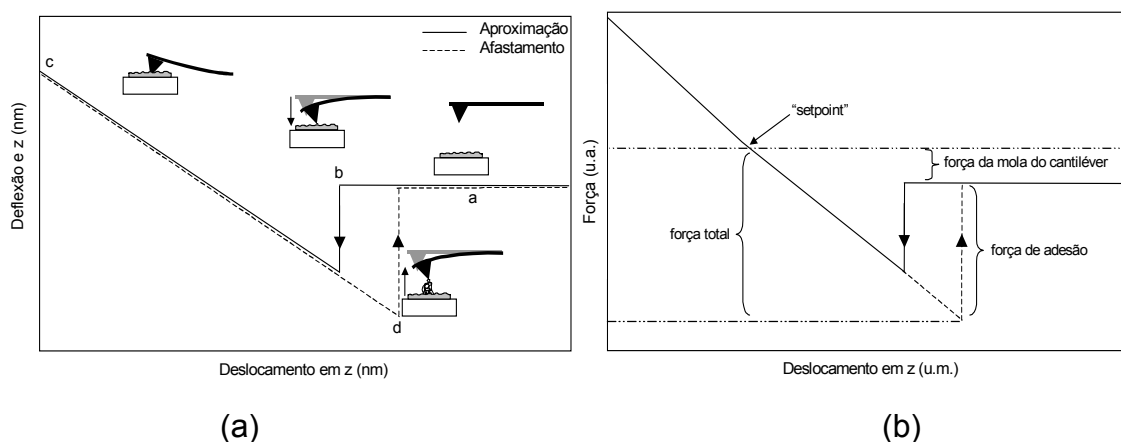


Figura A.7 Esquema ilustrativo de uma curva de força mostrando: (a) deformação do cantiléver versus o deslocamento do sistema piezelétrico tubular em z (aproximação ou distanciamento da sonda em relação à superfície da amostra) e (b) diagrama de forças principais. Os pontos “a” a “d” estão descritos no texto relativo a esta figura.

Durante a aproximação, no ponto (a) da mesma figura, não há contato entre a ponta da sonda e a amostra. O contato ocorre no ponto (b) onde a ponta é repentinamente atraída (ou repelida) por forças eletrostáticas e de van der Waals. O cantiléver deflete sob aumento na força que tenta aproximá-lo da amostra, parte linear entre (b) e (c), atingindo o carregamento máximo ou força máxima em (c). Quando o cristal piezelétrico retrai, no sentido de afastar a ponta da sonda da superfície da amostra, de (c) para (d), a sonda permanece em contato com a amostra, mesmo não havendo nenhuma força externa

aplicada, por causa da adesão. A força de adesão máxima é atingida em (d), que corresponde a uma deflexão negativa do cantiléver comparada com aquela devida à atração no ponto (b); esse comportamento é devido às forças de van der Waals entre a ponta da sonda e a amostra. O cantiléver é desprendido da superfície do filme e então retorna ao ponto inicial (a) [243,246-255].

Informações qualitativas e quantitativas podem ser obtidas através das curvas de força. O formato dessas curvas, por exemplo, fornece informações qualitativas relativas à adesão e a medida da inclinação da parte linear entre (b) e (c) pode ser usado para obter o módulo de compressão do material [243,246-255].

A.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A condutividade é uma propriedade muito importante em sistemas eletroquímicos envolvendo polímeros condutores. Na prática, medidas de corrente contínua (d.c.) são raramente usadas por causa da influência do potencial, geralmente constante, que dá origem a um gradiente de concentração de íons. Quando o equilíbrio é atingido, o potencial químico causado por esse gradiente é suficiente para anular completamente o efeito da voltagem aplicada e não há, portanto, fluxo de corrente. Dessa forma, as técnicas empregadas para caracterização desses sistemas (voltametria cíclica, espectroscopia de impedância etc.) usam medidas de corrente alternada (a.c.) [207].

Dois tipos de técnicas de medidas de corrente alternada são comumente empregados: medidas de frequência constante e medidas de frequência variável. O último caso é mais comum, pois fornece mais informações separadas sobre as contribuições de cada elemento do sistema eletroquímico em estudo. Este método é conhecido como espectroscopia de impedância, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

O princípio da técnica de EIS consiste na perturbação de um sistema em equilíbrio através de um potencial elétrico (a.c) de amplitude conhecida tipicamente entre 5 e 10 mV, e observar a resposta em corrente, geralmente expressa por variações de impedância. Existem três diferentes tipos de perturbação que podem ser empregadas com a técnica de impedância. O primeiro envolve a medida da variação da impedância com o tempo, quando o sistema é perturbado. O segundo envolve a aplicação de uma perturbação (um sinal $v(t)$) composta de ruídos, e em seguida mede a corrente resultante. O terceiro tipo de perturbação aplicada, e a mais utilizada, e que é empregada neste trabalho, consiste em perturbar o sistema com um potencial elétrico alternado, de amplitude conhecida e com frequência variando no tempo. A resposta é medida como amplitude e deslocamento de fase, defasagem entre o

signal de perturbação e o sinal de resposta, corrente, ou as componentes real e imaginária da impedância do sistema [208-211].

A impedância varia com a frequência da voltagem aplicada, devido às propriedades do sólido ou líquido analisado. Essa variação pode ser devida à estrutura física do material, a processos químicos dentro do mesmo, ou a uma combinação de ambos. Assim, fazendo-se uma medida de impedância sobre uma faixa adequada de frequências, e registrando os resultados em eixos convenientes (vide Figura A.8) é possível correlacionar os resultados com as propriedades físicas e químicas do material analisado, por exemplo: (a) pode-se medir a impedância de um circuito ou componente elétrico para determinar sua resposta em frequência; (b) verificação dos processos químicos que ocorrem durante a carga, descarga e estado estacionário de uma bateria; (c) processos físicos e químicos que estão ocorrendo num filme de polímero condutor usado como sensor durante o processo de sensoriamento de um determinado analito.

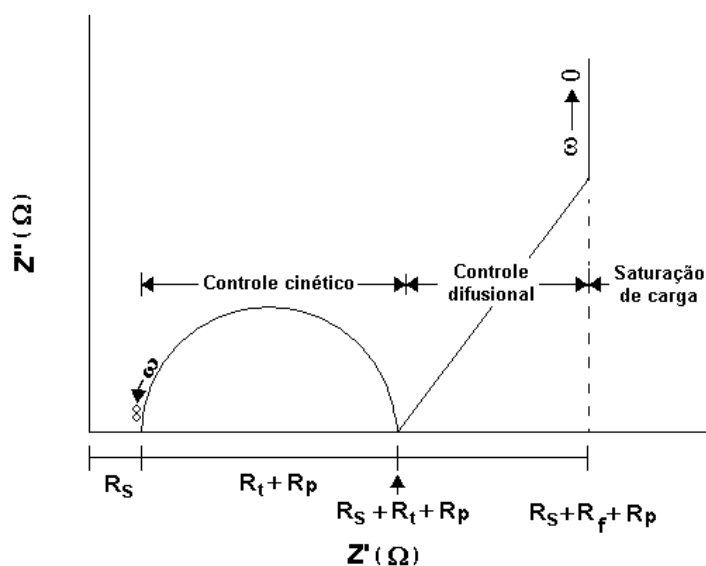


Figura A.8 Representação de um diagrama ou espectro de impedância obtido quando através da técnica de EIS para um filme polimérico recobrendo um microeletrodo interdigitado. Essa representação é conhecida como diagrama de Nyquist [210].

No gráfico da Figura A.8, Z' e Z'' representam, respectivamente, as componentes real e imaginária da impedância, R_s , R_t , R_f , R_p são, respectivamente, resistências da solução, de transferência de cargas através da interface material depositado/eletrólito, do filme polimérico e de saturação de carga ou polarização, e ω a frequência de oscilação da voltagem aplicada.

Uma abordagem comum para a interpretação do espectro de impedância é o uso de circuitos equivalentes (vide Figura A.9) que especifica que um sistema eletroquímico pode ser modelado através de componentes elétricos como resistores e capacitores. Este circuito equivalente pode ser montado de forma a reproduzir o mesmo espectro de impedância de forma que cada elemento forneça detalhes sobre os componentes do sistema real e sobre os processos físicos e químicos envolvidos.

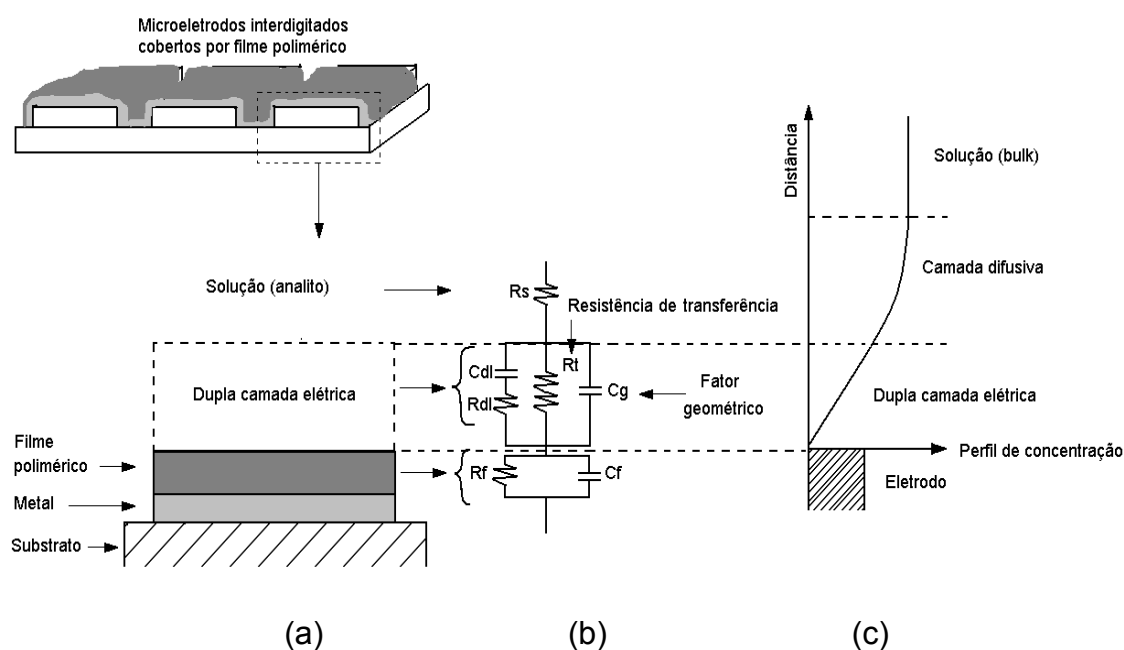


Figura A.9 Esquema ilustrando o modelo de circuito equivalente de um microeletrodo recoberto por um filme polimérico e a correspondência entre cada componente desse circuito e os componentes reais do sistema. (a) microeletrodo imerso no analito; (b) circuito elétrico equivalente e (c) perfil de concentração de cargas elétricas associado ao sistema microeletrodo/analito [207,209].

Quando o sistema é perturbado, as cargas presentes no analito de interesse tendem a migrar para a interface metal/filme. Este movimento de cargas pode ser representado por uma associação de resistores e capacitores, em série e em paralelo (Figura A.9), relacionados diretamente a fenômenos físicos e químicos do sistema.

Na região do analito, as cargas sofrem uma resistência denominada de resistência da solução (R_s). Na região da interface entre o eletrodo metálico e o filme polimérico existem íons (cátions e ânions) apresentando uma relativa ordenação – dupla camada elétrica – que pode ser representada pelo elemento capacitivo C_{dl} , que por sua vez é carregado pela resistência do eletrólito (R_{dl}). O valor da capacitância da dupla camada (C_{dl}) depende fortemente da força iônica do meio, que por sua vez também está associada à espessura da dupla camada. Na interface filme/solução existe um processo de transferência de cargas da solução para o filme, que pode ser representado por um elemento resistivo (R_t). O filme polimérico, como qualquer material, apresenta uma resistência (R_f) e capacitância (C_f) características, que refletem as propriedades dielétricas do material. Finalmente, a capacitância do sistema interdigitado (C_g), que é relativa à sua geometria, deve ser considerada no modelo de modo a representar de forma correta os fenômenos que estão ocorrendo no sistema [207-212].

As variáveis mencionadas anteriormente podem ser determinadas através da análise do diagrama de Nyquist e de equações matemáticas que associam essas variáveis [208,209]. Através dessa modelagem, informações detalhadas das mudanças que ocorrem no meio podem ser obtidas e os dados experimentais podem ser analisados utilizando a aproximação do modelo para identificar quaisquer alterações no sistema em função do tipo de sensor e de analito empregados.

A.4 Propagação de Erros

Sejam A e B dois conjuntos de dados experimentais representados, respectivamente, por $A = \mu_A \pm \sigma_A$ e $B = \mu_B \pm \sigma_B$, onde μ é a média e σ o desvio padrão da amostra, então as operações matemáticas (OP) de adição, subtração, multiplicação e divisão – entre A e B podem ser representadas por:

$$OP = OP \pm OP \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{\mu_A} + \frac{\sigma_B}{\mu_B} \right)} \quad (\text{a.3})$$

para multiplicação ou divisão, e por:

$$OP = OP \pm (\sigma_A + \sigma_B) \quad (\text{a.4})$$

para adição e subtração. Dessa forma, as operações matemáticas entre as medidas A e B levam em consideração os erros experimentais das medidas de modo a torná-las estatisticamente significantes [256,257].

A.5 Análise dos Dados Provenientes das Medidas de Corrente Alternada Através de Estatística Multivariada

Os dados analíticos são normalmente obtidos com a finalidade de caracterizar, por exemplo, as propriedades organolépticas de sucos de laranjas. Quando o número de variáveis é pequeno, esta caracterização é relativamente simples, no entanto, quando um grande número de parâmetros é envolvido na análise, a quantidade de informação que pode ser obtida não só é de grande dimensão, como também muito complexa e variada.

Se um arranjo de 10 sensores, por exemplo, for usado para analisar um determinado tipo de suco e a propriedade medida por cada sensor for a variação na sua condutividade, ter-se-á uma matriz com 10 valores de condutividade. Se, todavia, ao invés de um só tipo de suco, diversas marcas forem analisadas, por exemplo, 50 marcas, uma matriz 50 x 10 será formada e dessa forma a interpretação dos dados torna-se bastante difícil. De posse de tal quantidade de dados, a tarefa principal é o tratamento desses dados, atendendo à sua natureza multivariada, de modo a extrair uma informação relevante.

O ser humano possui capacidades únicas de reconhecer padrões. Toda a nossa aprendizagem está relacionada com a capacidade do nosso cérebro de identificar, isolar, associar e reconhecer formas sons ou conceitos. Este processo é complexo de tal forma que tem deslumbrado cientistas e conduzido os a tentativas de exploração do seu mecanismo e ao desenvolvimento de metodologias matemáticas como a inteligência artificial. De fato, a combinação da visão, do processo de memorização e reconhecimento, confere aos seres humanos habilidades já mais atingidas pelo computador mais sofisticado. No entanto, a capacidade humana de identificação por reconhecimento visual termina na terceira dimensão, sendo esta última, para alguns, uma enorme dificuldade quando representada num plano.

Para fazer uso da nossa capacidade de padronizar é, portanto, necessário representar os dados em três dimensões ou em duas, de

preferência. A questão fundamental reside em transformar informação multidimensional em bidimensional sem perder informações relevantes [229].

A análise de componentes principais PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*, é um método que tem por finalidade a redução da dimensionalidade dos dados a partir de combinações lineares das variáveis originais, sem perdas de informação. Essas combinações lineares são chamadas de componentes principais (PC) e são computadas de tal forma que a primeira componente principal (PC1) seja aquela que contenha a maior quantidade de informações importantes, e a segunda (PC2) contenha a segunda maior quantidade de informações importantes. Cada componente principal é ortogonal entre si para evitar a redundância de informação.

De maneira geral, o PCA ajuda a correlacionar estaticamente os dados, indicando se determinada amostra é semelhante ou não a outra, que variável contribui mais para essa diferenciação e se as variáveis estão correlacionadas ou independentes umas das outras, através da redução da dimensão dos dados, permitindo estabelecer similaridades entre as amostras. A Figura A.10 ilustra esquematicamente um gráfico de PCA, onde as substâncias A, B, C, D, E e F estão reunidas em agrupamentos por semelhanças entre si [258-260].

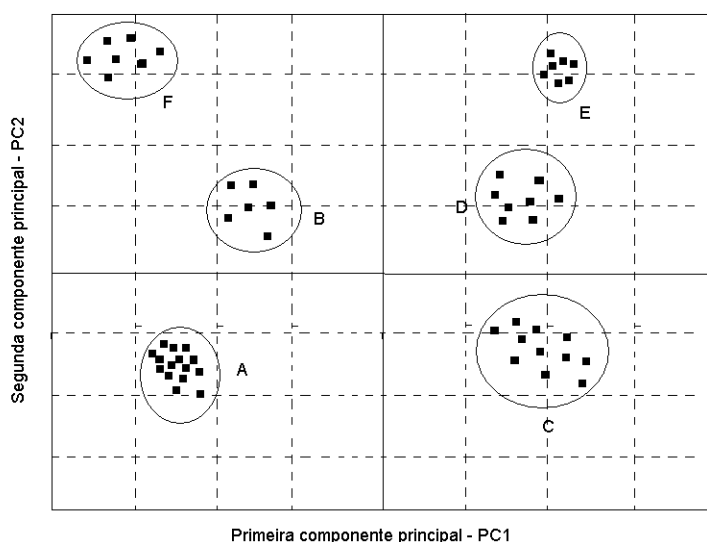


Figura A.10 PCA ilustrativo de substâncias fictícias reunidas por semelhanças entre si nos agrupamentos A, B, C, D, E e F.